

A CO₂ adszorpciója és disszociációja tiszta és szennyezett Rh-felületeken*

Elektron-spektroszkópiai vizsgálatok

KISS JÁNOS és SOLYMOSI FRIGYES

MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport és JATE Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék, 6701 Szeged, Pf. 105.

A CO₂ adszorpciójának és disszociációjának tanulmányozása Rh-felületeken szoros kapcsolatban van azokkal a törekvésekkel, amelyek arra irányulnak, hogy a CO₂, valamint a CO hidrogénezési mechanizmusát alaposabban megismerjük. Annak ellenére, hogy a CO₂-adszorpció és disszociáció egyszerű folyamatnak tűnik, az irodalomban jelentős véleményeltérések találhatók, és a vita a különböző kutatócsoportok között nem látszik enyhülni ezen a területen. A korábbi tanulmányokban a CO₂ adszorpcióját gyengének és asszociatívnek találták Rh-filmen¹, polikristályos Rh-on² és Al₂O₃-ra felvitt Rh-on³.

Somorjai és munkatársai vizsgálatai szerint viszont a CO₂ 300 K-en kemisorbealódik és disszociál a Rh-lemezen⁴ és a Rh egykristály néhány Miller-indexű felületén⁵⁻⁸, de ehhez nagyobb CO₂ expozícióra volt szükség. A hordozóra felvitt Rh esetében *Primet*⁹ arra a következtetésre jutott, hogy a 300 K-en a 2025 cm⁻¹-nél és 1860 cm⁻¹-nél megjelenő kis intenzitású CO sáv megjelenése a CO₂ disszociációjának az eredménye. Korábbi részletes infravörös spektroszkópiai vizsgálataink szerint, beleértve a hordozó hatásának a tanulmányozását is¹⁰⁻¹², azt találtuk, hogy a CO₂ 300 K-en csak nagyon kis mértékben disszociál. Kimutattuk, hogy ez a folyamat nagyon érzékenyen függ a katalizátorok előállítási módjától, a Rh diszperzitásától, a hordozó természetétől és az adszorbeált hidrogén jelenlététől¹⁰. Eltekintve az ezekre az eredményekre való korábbi téves hivatkozásoktól^{13, 14}, *Iizuka és munkatársai* lényegében megerősítették észleléseinket¹⁵.

* A dolgozat angol nyelven is megjelent: Surface Science, 149. 17. 1985.

¹ A. C. Collins, B. M. W. Trapnell: Trans. Faraday Soc., 53. 1436. 1957.

² C. T. Campbell, J. M. White: J. Catal., 54. 289. 1978.

³ A. C. Yang, C. W. Garland: J. Phys. Chem., 61. 1504. 1957.

⁴ B. A. Sexton, G. A. Somorjai: J. Catal., 46. 167. 1977.

⁵ D. G. Castner, B. A. Sexton, G. A. Somorjai: Surface Sci., 71. 519. 1978.

⁶ D. G. Castner, G. A. Somorjai: Surface Sci., 83. 60. 1979.

⁷ L. H. Dubois, G. A. Somorjai: Surface Sci., 88. L213. 1979.

⁸ L. H. Dubois, G. A. Somorjai: Surface Sci., 91. 514. 1980.

⁹ M. Primet: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 74. 2570. 1978.

¹⁰ F. Solymosi, A. Erdőhelyi, M. Kocsis: J. Catal., 65. 428. 1980.; Magy. Kém. Folyóirat, 87. 496. 1981.

¹¹ F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági: J. Catal., 68. 1981.; Magy. Kém. Folyóirat, 88. 18. 1982.

¹² F. Solymosi, A. Erdőhelyi, T. Bánsági: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 77. 2645. 1981.

¹³ T. Iizuka, Y. Tanaka: J. Catal., 70. 449. 1981.

¹⁴ F. Solymosi, A. Erdőhelyi: J. Catal., 70. 451. 1981.

¹⁵ Y. Tanaka, T. Iizuka, K. Tanabe: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 78. 2215. 1982.

A közelmúltban *Weinberg*¹⁶ a rendelkezésre álló termodinamikai és kinetikai adatok alapján számításaihoz arra a következtetésre jutott, hogy a CO₂ disszociatív kemisorpciójának a valószínűsége kis nyomásokon (10⁻⁶ mbar) és szobahőmérsékleten a 10⁻¹⁵ nagyságrendbe esik, azaz 14 nagyságrenddel kisebb, mint amit korábban közöltek⁴⁻⁸, 300 K felett és 1 atmoszféra nyomáson viszont a disszociáció sebessége már jelentőssé válhat.

*Dubois és Somorjai*¹⁷ nem fogadták el *Weinberg*¹⁶ következtetéseit, azt állítva, hogy a túlegyszerűsített számolása során helytelen kinetikai és termodinamikai adatokat használt föl. Azzal érveltek, hogy azokban a korábbi munkákban^{1-3, 16}, ahol a disszociációt nem észlelték, nem megfelelő adszorpciós körülményeket vagy mintatisztítási műveleteket alkalmaztak.

A fentiekből világosan kitűnik, a jelentős erőfeszítések ellenére a CO₂ disszociációjának kérdése még nem megoldott. Előjáróban fel kell tételoznünk, hogy valamennyi kísérletet gondosan végezték és elkerülték, hogy CO jöjjön létre létre az UHV kamrában a különböző izzó vagy a fűtőszálakon. Amennyiben ezt elfogadjuk, a nézetkülönbségek feloldásának útja az lehet, hogy elemezzük a Rh-felület azon sajátosságait, amelyek bizonyos körülmények között meghatározóvá válhatnak és előidézhetik a CO₂ disszociációját.

Jelen munkánkban a CO₂ adszorpcióját két különböző Rh-felületen (polikristályos Rh-lemezen és Rh(111) lapon) tanulmányozzuk, annak a kérdésnek az eldöntésére, miért könnyű kimutatni a disszociációt az egyik esetben és miért nem a másikban. Különös figyelmet fordítunk a Rh-felület előkezelésének és a Rh-ban előforduló szennyeződések hatásának a tanulmányozására.

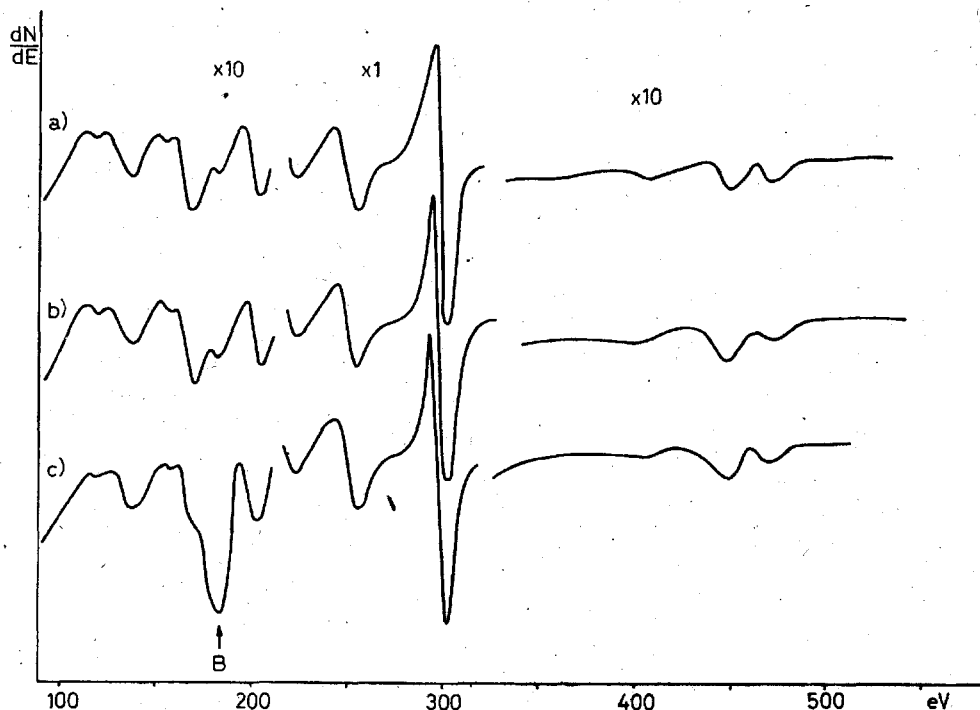
Kísérleti rész

Kísérleteinket ugyanabban a rozsdamentes acélból készült UHV analízáló kamrában végeztük, mint a korábbi méréseinket. Az ultravákuumot Varian gyártmányú iongetter, pumpával állítottuk elő. A kamrához egyutas hengertükrö-analízátor, CMA (PHI), három rácsozós fékezőteret analízátor (VG) és kvadrupol tömegspektrométer csatlakozott. Az alacsonyomás 1,5 × 10⁻¹⁰ torr volt.

Az elektronenergia-vesztései spektrumok felvételéhez a CMA elektronágyúját használtuk. Ebben az esetben a primer elektronenergia 70 eV, és a mintán folyó áram 0,1–1,0 μA volt. A visszaszórt elektronok analizálására a CMA szolgált. Az optimális modulációs feszültséget 0,1 eV-nak találtuk. A spektrum felvételének sebességét 0,4–4,0 eV/s között változtattuk. A pontos energiaveszté-

¹⁶ W. H. Weinberg: Surface Sci., 128. L224. 1983.

¹⁷ L. H. Dubois, G. A. Somorjai: Surface Sci., 128. L231. 1983.



1. ábra

Rh-felületek Auger spektrumai; (a) tiszta Rh(111); (b) „tiszta” Rh-lemez, $R_B \sim 0,003$; (c) bórral szennyezett Rh-lemez, $R_B \sim 0,040$

ségek értékét elektrométerrel határoztuk meg. A spektrumokat $dN(E)/dE$ formában vettük fel.

Két különböző Rh-felületen, Rh(111)-en és polikristályos Rh-lemezen végeztünk vizsgálatokat. A Rh(111)-minta (méret: 6×1 mm, forgalmazó cég: Material Research Co) tisztasága 99,99%-os, míg a Rh-lemez (méret 10×10 mm, vastagság: 0,127 mm, forgalmazó cég: Hicol Co) tisztasága 99,9%-os volt. A kezdeti tisztítási művelet 300–1000 K-en ciklikus oxigénes kezeléssel és argon-ion bombázásból (600 eV, 1×10^{-6} torr Ar, 300 K, 3 μ A, bombázási idő 10–30 perc) és 1270 K-en néhány percig végzett termikus kezeléssel állt. Mivel a Rh(111) mintánkat korábban már számos kísérletben használtuk, a jelen vizsgálatsorozatban nem volt szükség oxigénes kezelésre. A Rh-lemez tisztasága kisebb volt, mint a Rh(111)-felületé. A fő szennyező elemek a B, P, S és C voltak. A foszfort, a szén és a kén a fenti tisztítással könnyen el tudtuk távolítani, de a B-szennyeződéstől teljesen még hosszadalmas tisztítási ciklusok után sem tudtunk megszabadulni. Ebben az esetben a végső termikus kezelés 700 K-en történt. A CO₂-t a Messer–Griesheim cégtől vásároltuk. A gázt 0,8 mm átmérőjű rozsdamentes acélkapillárison keresztül vezettük be az analízáló kamrába.

A kísérleti eredmények ismertetése és értékelése

Tiszta Rh(111)-felület

A tiszta Rh(111)-felület Auger-spektrumát az 1. ábrán mutatjuk be. 178 eV körül a B-átmeneténél egy kis törés, illetve „váll” látható.

1. Adszorpció 110 K-en

A CO₂ adszorpcióját a Rh(111)-felületen először EEL spektroszkópiával követtük. Ezt a módszert már sikerrel alkalmaztuk laboratóriumunkban a HNCO¹⁸, HCOOH¹⁹, CH₃OH²⁰, HCN²¹ és C₂N₂²² vegyületeknek a tiszta és oxigénnel preadszorbeált

fémfelületeken lejátszódó adszorpciójának követésére. Kimutattuk, hogy ez a módszer különösen érzékeny ezen vegyületek felületi bomlásából származó adszorbeált CO kimutatására.

A tiszta Rh(111)-felület elektronenergia-vesztési spektrumát a 2. ábra mutatja. Egyezésben korábbi vizsgálatainkkal, veszteségeket 2,6; 5,2; 6,6; 17,6–18,6 és 24,5 eV-nál találtunk.

A CO₂ adszorpciója Rh(111)-felületen, 110 K-en, kissé megnövelte a rugalmas visszaszórás mértékét és megnőtt az 5,2 eV-os csúcs intenzitása is. Viszonylag intenzív új csúcs jelent meg 14 eV-nál. Figyelembe véve a Pt-án adszorbeált CO₂ UPS spektrumát²⁰, a 14 eV-os veszteségi csúcsot nagy valószínűséggel a 4σ (vagy $1\pi_u/3\sigma_u$) — $2\pi_u$ típusú elektronátmenettel azonosíthatjuk. Ennek a csúcsnak az intenzitása növekedett a CO₂-expozícióval (2. ábra).

A CO-adszorpció ugyanilyen kísérleti feltételek mellett egy nagyon intenzív veszteségi csúcsot eredményezett 13,0 eV-nál, és megerősödött a Rh-ra jellemző csúcs 5,2 eV-nál. A CO-adszorpció-

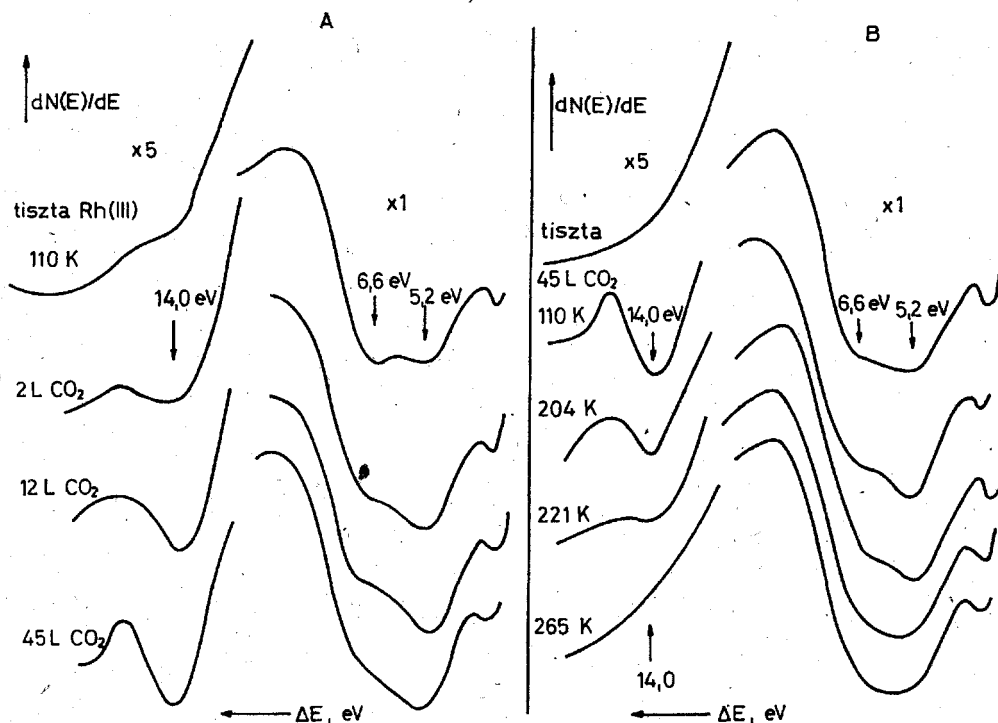
¹⁸ F. Solymosi, J. Kiss: Surface Sci., 104. 181. 1981.; Magy. Kém. Folyóirat, 88. 131. 1982.; F. Solymosi, J. Kiss: Surface Sci., 108. 641. 1981.; Magy. Kém. Folyóirat, 88. 149. 1982.; J. Kiss, F. Solymosi: Surface Sci., 135. 243. 1983.; Magy. Kém. Folyóirat, 90. 406. 1984.; F. Solymosi, A. Berkó, I. T. Tarnóczy: Appl. Surface Sci., 18. 233. 1984.

¹⁹ F. Solymosi, J. Kiss: J. Catal., 81. 95. 1983.; Magy. Kém. Folyóirat, 90. 396. 1984.

²⁰ F. Solymosi, A. Berkó, I. T. Tarnóczy: Surface Sci., 141. 533. 1984.; Magy. Kém. Folyóirat, 90. 462. 1984.

²¹ F. Solymosi, A. Berkó: Surface Sci., 122. 275. 1982.; Magy. Kém. Folyóirat, 89. 498. 1983.

²² F. Solymosi, J. Kiss: Surface Sci., 108. 368. 1981.; Magy. Kém. Folyóirat, 88. 173. 1982.



2. ábra

(A) A Rh(111)-felület elektronenergia-vesztési spektrumi a CO₂-expozíció függvényében 110 K-en. (B) Elektronenergia-vesztési spektrumok a CO₂-vel exponált Rh(111)-felület különböző hőmérsékletre való felfűtése után. A felületet 45 L CO₂-vel exponáltuk 110 K-en a fűtés előtt

kor szintén 13,0 eV-nál jelentkezett csúcs a Cu²³, Pt^{18, 24}, Pd²⁵, Ru²⁶, Ni^{27, 28} és Rh^{19, 20} felületeken, amelyet az $(1\pi - 5\sigma) - 2\pi^*$ intramolekuláris elektronátmenettel azonosítottak.

Az adszorbeált CO a Cu(111)- és a Ni(110)-felületeken 5–6 eV körül is adott energiavesztést, ahol ezeknek a fémeknek nincs saját energiavesztésük. Ezt a veszteséget a $d - 2\pi^*$ típusú vagy $2\pi - 2\pi^*$ töltésátmenettel értelmezték²⁴.

Ezek alapján valószínűnek látszik, hogy a CO és a CO₂ adszorpció hatására az 5,2 eV körüli változások adszorbeált molekulához és nem a fém-Rh saját veszteségének a megerősödéséhez rendelhető.

Noha a CO₂-adszorpció által előidézett veszteség nagyon közel van a kemisorbeált CO-hoz tartozó veszteséghez, a csúcsoknak a termikus kezelés során mutatott eltérő viselkedése alapján kizárható az a lehetőség, hogy a 14 eV-os veszteség a CO₂ disszociációjából származó adszorbeált CO-hoz tartozik. Amint a 2. ábra mutatja, a 14 eV-os csúcs teljesen eltűnik a minta melegítésekor 265 K körül, anélkül, hogy új csúcs jelenne meg a spektrumban. Ezzel ellentétben a CO-adszorpciókor előálló 13,0 eV-os veszteség alakja és intenzitása nem változik eddig a hőmérsékletig, s csak 350–400

K-tól kezd csökkenni, összhangban a CO-deszorpcióra vonatkozó TDS-eredményekkel^{19, 20}.

Az ezt követő termikus deszorpciós vizsgálatok eredményei összhangban vannak az EELS eredményekkel. Jelentős CO₂-deszorpciót találtunk a 110 K-en lejátszódó adszorpció után, de CO-deszorpciót nem tudtunk kimutatni. Kis CO₂-expozícióknál a magasabb hőmérsékletű csúcs (β) fejlődött ki először, csúcs hőmérséklete 244-ről 235 K-re tolódott az expozió növelésével. 6 L felett az alacsony hőmérsékletű α csúcs is kifejlődött, csúcs hőmérséklete 170 K, ami gyakorlatilag nem változott a borítottsággal. Az eredményeket a 3. ábra mutatja.

A 4. ábrán az adszorbeált CO₂ felületi koncentrációját ábrázoltuk a CO₂-expozió függvényében. A koncentrációt a csúcs alatti területhől állapítottuk meg, figyelembe véve az MS érzékenységet CO₂-re, valamint az elszívás sebességét. Teljes borítottságnál $1,3 \times 10^{14}$ CO₂ molekula/cm² felületi koncentrációt határoztunk meg. A tapadási valószínűséget 10^{-2} nagyságrendűnek találtuk. 10^{13} s⁻¹ frekvencia faktort feltételezve, az α állapotú CO₂-

²⁵ S. D. Bader, J. H. Blakely, M. B. Brodsky, R. J. Friddle, R. L. Panosh: Surface Sci., 74. 405. 1978.

²⁶ D. Menzel, R. Hesse, P. Staib: Appl. Phys. (Germany), 18. 227. 1979.

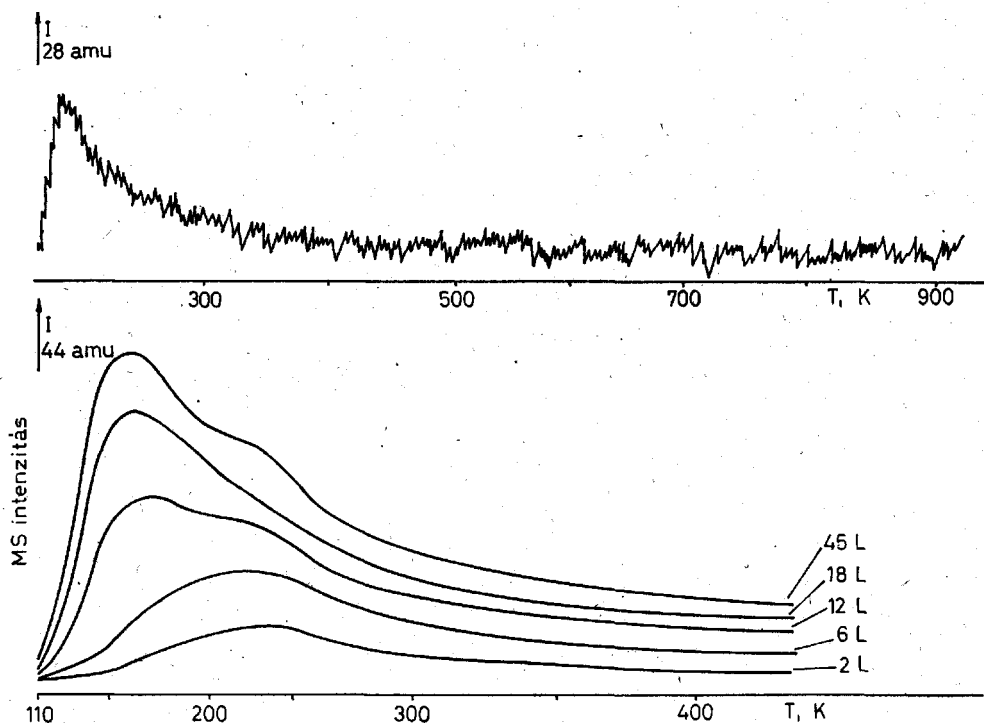
²⁷ J. Küppers: Surface Sci., 36. 53. 1973.

²⁸ B. E. Koel, D. E. Peebles, J. M. White: Surface Sci., 125. 739. 1983. és az itt található hivatkozások.

²⁹ R. P. Norton, P. J. Richards: Surface Sci., 49. 567. 1975.

²³ H. Papp: Surface Sci., 63. 182. 1977.; H. Papp, J. Pritchard: Surface Sci., 53. 371. 1975.; J. Kessler, F. Thieme: Surface Sci., 67. 405. 1977.

²⁴ F. P. Netzer, J. A. D. Mathew: Surface Sci., 51. 352. 1975.; F. P. Netzer, R. A. Wille, J. A. D. Mathew: Solid State Commun., 21. 97. 1977.



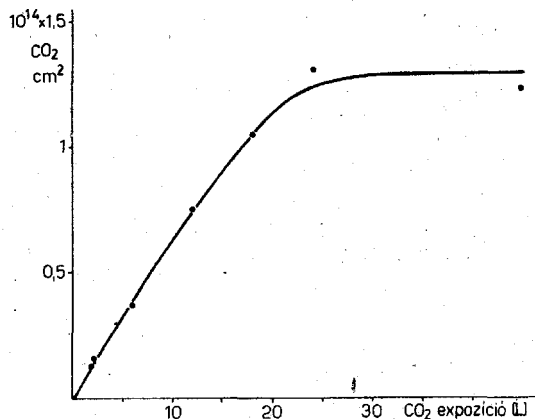
3. ábra

Termikus deszorpciós spektrumok a 110 K-en (Rh(111)-felületen végzett CO₂-adszorpció után

deszorpció aktiválási energiájára 42,7 kJ/mol-t, a β CO₂-ére pedig 61,2 kJ/mol-t számítottunk.

2. CO₂ adszorpciója 300 K-en

A tiszta Rh(111)-felület elektronenergia-veszteségi spektruma 300 K-en nem változott a CO₂ bevezetés hatására, még akkor sem, ha az expozíciót 180 L-ra növeltük és a minta körül 3×10^{-7} torr nyomás alakult ki. Nem találtunk jelzést arra vonatkozóan, hogy az adszorbeált CO₂-re és CO-ra jellemző veszteségi csúcsok megjelenének. Különös figyelmet szenteltünk a kristály sarkainak és éleinek vizsgálatára, de adszorbeált CO-ra utaló jelet a veszteségi spektrumokon nem találtunk. A LEED felvételek és az Auger-spektrumok sem jeleztek változást a CO₂ bevezetésekor. Ezekkel az eredményekkel összhangban deszorbeálódó termékeket nem találtunk a TDS méréseink során.



4. ábra

A CO₂ felületi koncentrációjának változása 110 K-en Rh(111)-felületen a CO₂-expozíció függvényében

Ez a megfigyelésünk ellentétben van *Dubois* és *Somorjai*^{7,8} eredményeivel, akik 2 L ¹³CO₂-nek 310 K-en történő adszorpciója után intenzív ¹³CO deszorpciós csúcsot találtak, 480 K-es csúcs-hőmérséklettel. Ezenkívül a rezgési tartományban felvett veszteségi spektrumokon (HREELS) intenzív kemisorbeált CO-ra jellemző csúcsot figyeltek meg 2060 cm⁻¹-nél, 5×10^{-7} torr CO₂ háttérnyomásnál, 300 K-en. Abból a megfigyelésből, hogy a CO- és CO₂-adszorpció (az utóbbi esetben nagyobb expozíciónál) ugyanazt a LEED képet adta⁵⁻⁸, az az eredmény adódik, hogy a CO₂ disszociációjából származó adszorbeált CO felületi koncentrációja az idézett munkákban⁵⁻⁸ legalább 4×10^{14} CO molekula/cm². Ez a viszonylag nagy CO-koncentráció könnyen kimutatható lenne a jelen esetben alkalmazott elektronenergia-veszteségi spektroszkópiával, az elektronátmenetek tartományában, nem említve az ennél érzékenyebb termikus deszorpciós vizsgálatokat. Ezek alapján kizárhatjuk azt a lehetőséget, hogy az általunk használt kísérleti technikával nem lehetne kimutatni a CO₂-disszociációból származó adszorbeált CO-t.

Ródium-lemez

Kísérleteinket Rh-lemezen is megismételtük. Amint azt a kísérleti részben már jeleztük, ennek a mintának a tisztasága kisebb volt, mint a Rh(111)-kristályé. Még hosszadalmas tisztítási művelet után is észleltünk az Auger-spektrumokon 178 eV-nál kis intenzitású csúcsot (1. ábra). Ennek a csúcsnak az intenzitása a Rh fő csúcsához viszonyítva, $B_{178}/Rh_{302} \sim 0,04$ volt. Kísérleteinket ezen a felületen kezdtük.

1. Adszorpció 110 K-en

Hasonlóan, mint a Rh(111)-felület esetében, a CO₂ bevezetésekor 110 K-en csak egy új csúcsot figyeltünk meg az elektronenergia-veszteségi spektrumokon. Az észlelt 14 eV-os csúcs intenzitása a CO₂ expozíció növelésével növekedett. A CO₂-dal borított felület veszteségi spektrumai a felfűtés során azonban alapvetően eltértek attól, mint amit a Rh(111)-felület esetében tapasztaltunk. Azonkívül, hogy a 14 eV-os csúcs intenzitása fokozatosan csökkent a hőmérséklet emelésével, a csúcs helyzete 14,0 eV-ról 13,0 eV-ra tolódott el (5. ábra). Ez a csúcs teljesen csak 520 K-en tűnt el.

Érzékenyebb energiaskálát használva a 14,0 eV-os csúcs kis energiájú oldalán 250 K-nél egy „váll” fejlődött ki. 300 K-től egy kis intenzitású csúcsot találtunk még 9,4 eV-nál. Ennek a csúcsnak az intenzitása a hőmérséklet emelésével 640 K-ig nőtt és csak 800 K fölött tűnt el. Amint azt az alábbiakban részletesen tárgyaljuk, nagyon valószínű, hogy a 9,4 eV-os veszteséget a kemoszorbeált oxigén okozza.

Megjegyezzük, hogy a háttérben jelenlevő CO adszorpciója hasonló körülmények között (hűtés 1200 K-ről 110 K-re 10 perc alatt) nagyon kis intenzitású adszorbeált CO-ra jellemző veszteségi csúcsot adott, melynek intenzitása 1/50 része volt annak, amelyet a CO₂-adszorpció után találtunk.

Mindezekből a megfigyelésekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a 13,0 eV-os veszteség megjelenése a CO₂-nak adszorbeált CO-ra és O-ra

történő disszociációjának az eredménye

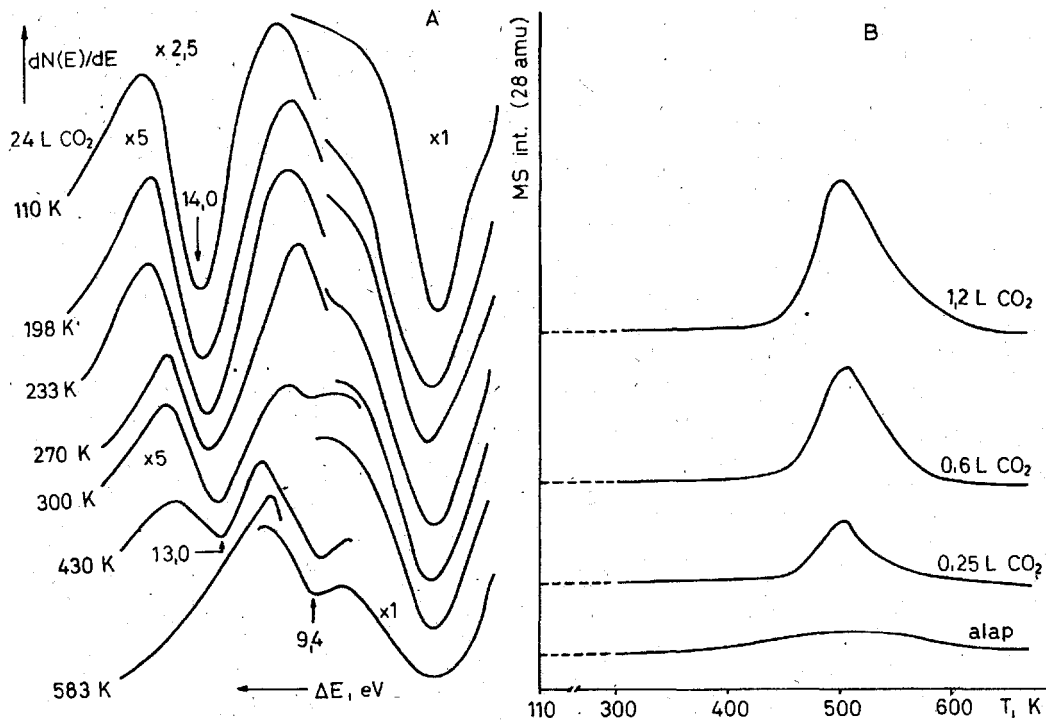


és nem a háttérből származó CO adszorpciójának, vagy a 14,0 eV-os csúcs 13,0 eV-ra történő egyszerű eltolódásának tulajdonítható. Ezt az állítást alátámasztják a termikus deszorpciós vizsgálatok eredményei is. Az alacsony hőmérsékleten észlelt CO₂-deszorpció mellett ebben az esetben jól kimutatható a CO-deszorpció is, melynek csúshőmérséklete, T_p , 500 K (5b ábra).

A képződött CO koncentrációjának számításakor összevetettük a CO₂ disszociációjából származó CO mennyiségét a tiszta CO-adszorpció után kapott deszorbeálódott CO mennyiségével. Rh(111)-felületen teljes borítottságnál a CO felületi koncentrációját $1,2 \times 10^{15}$ molekula CO/cm²-nek találták^{30, 31}. A Rh-lemez esetén ez az érték csak 5×10^{14} molekula CO/cm²-nek adódott². Ez utóbbi értékét figyelembe véve, a 110 K-en CO₂-vel exponált Rh-lemezről deszorbeálódott CO maximális mennyiségét 8×10^{13} molekula/cm²-nek számítottuk.

2. CO₂ adszorpciója 300 K-en

A CO₂ expozíció hatására 300 K-en intenzív veszteségi csúcs jelent meg 13,0 eV-nál és egy kevésbé intenzív 9,4 eV-nál (6. ábra). A 13,0 eV-os veszteség már 3,6 L CO₂ expozíciónál előállt. Intenzitása az expozíció növelésével nőtt. A 9,4 eV-os csúcs intenzitása a CO₂ expozícióval



5. ábra

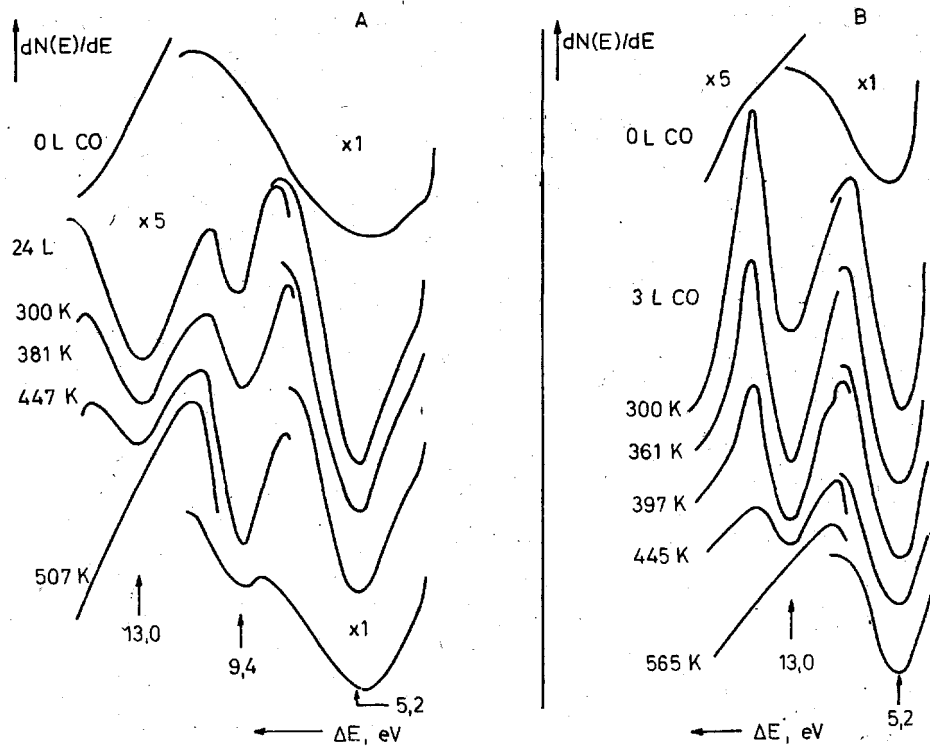
(A) Elektronenergia-veszteségi spektrumok a 110 K-en 24 L CO₂-vel exponált Rh-lemez ($R_B \sim 0,04$) különböző hőmérsékletre való felfűtése után. (B) a CO termikus deszorpciós spektrumai a Rh-lemezen ($R_B \sim 0,04$) 110 K-en végzett CO₂ adszorpció után

³⁰ P. A. Thiel, A. D. Williams, J. T. Yates, W. H. Weinberg: Surface Sci., 84. 54. 1979.

³¹ D. G. Castner, B. A. Sexton, G. A. Somorjai: Surface Sci., 71. 519. 1978.

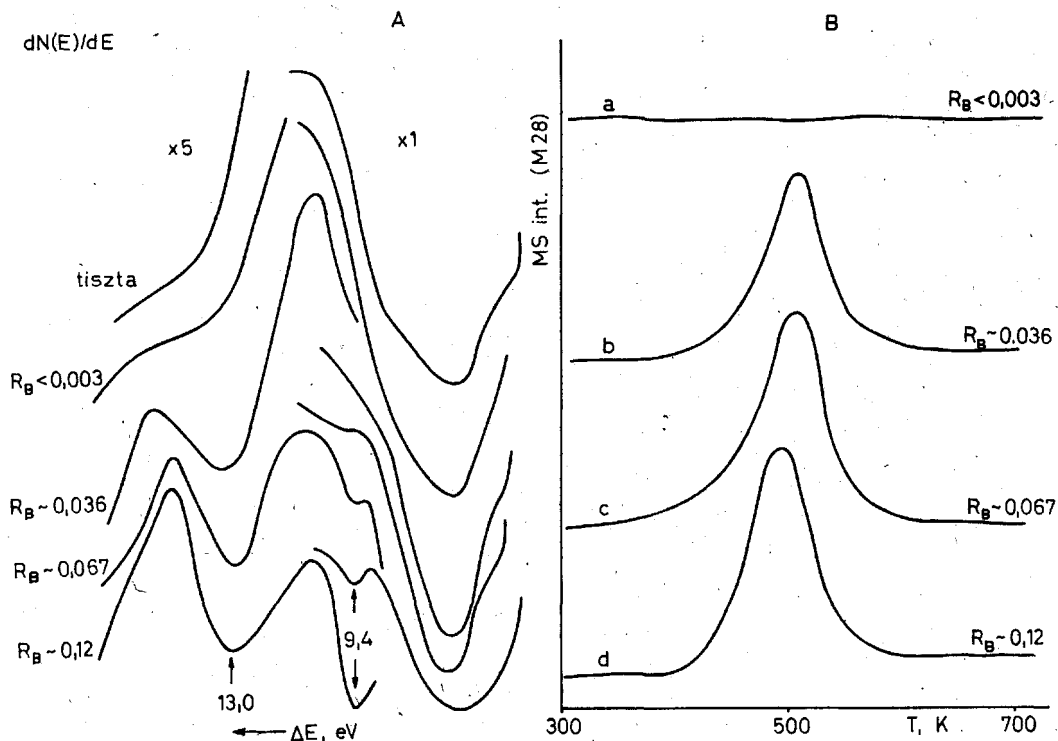
kisebb növekedést mutatott. A Rh saját vesztesége 5,2 eV-nál megerősödött a szintén saját veszteségnek tulajdonított 6,6 eV-os csúcs intenzitásához viszonyítva. A CO₂-dal exponált felület energiavesztési spektrumait a felfűtés során a 6.

ábra mutatja. A 13,0 eV-os veszteségi csúcs intenzitása 350 K felett csökkent, s teljesen 507 K-en tűnt el. Ezzel ellentétben, a 9,4 eV-os veszteség intenzitása 640 K-ig növekedett és csak e hőmérséklet fölött csökkent.



6. ábra

Elektronenergia-vesztési spektrumok a Rh-lemez ($R_B \sim 0,04$) különböző hőmérsékletre való felfűtése után. A felületet 24 L CO₂-vel (A) ill. 3 L CO-val (B) exponáltuk 300 K-en a felfűtés előtt



7. ábra

(A) A különböző börtartalmú Rh-lemezek elektronenergia-vesztési spektrumai 300 K-en 24 L CO₂ expozíció után. (B) Termikus deszorpció spektrumok a 300 K-en 24 L CO₂-vel exponált különböző börtartalmú Rh-lemezekről

Összehasonlításként megvizsgáltuk az ezen a Rh-lemezen adszorbeált CO veszteségi spektrumát is a CO expozíció függvényében. A Rh-ra jellemző veszteségek ugyanúgy változtak, mint a CO₂ adszorpció esetében. Új veszteségi csúcs 13,0 eV-nál jelent meg már nagyon kis (0,1 L) CO expozíciókor; az 5,2 eV-os veszteségi csúcs intenzitása szintén megnőtt.

A CO₂ adszorpcióval ellentétben, a 9,4 eV-os csúcsot nem tudtuk kimutatni, s csak nagyon kis „váll” mutatkozott ennél az energiaértéknél, akkor, amikor az adszorbeált réteget 397 K-re fűtöttük. A 13,0 eV-os veszteségi csúcs termikus stabilitása gyakorlatilag megegyezett azzal, amelyet a CO₂ adszorpció után találtunk (6. ábra).

A 300 K-en végzett CO₂-adszorpció után CO₂-deszorpciót nem észleltünk a termikus deszorpció kísérletek során. Ugyanakkor jelentős mennyiségű CO-deszorpciót mutatunk ki 350–400 K fölött (7B ábra, b görbe). Fontos megfigyelésként említjük, hogy a CO-deszorpció után egy kis intenzitású oxigén jelet azonosítottunk az Auger-spektrumon.

Mindezek az eredmények azt jelzik, hogy ellentétben a Rh(111)-felülettel a CO₂ disszociál a Rh-lemezen 260–300 K-en. Ezt bizonyítják a termikus deszorpció kísérletek, valamint az ELS vizsgálatok, ahol adszorbeált CO-ra jellemző 13,0 eV-os csúcsot azonosítottunk.

A különbség egy lehetséges oka az lehet, hogy a Rh-lemez a Rh(111) kristályhoz képest több hibahelyet (pl. lépcsők, teraszok) tartalmaz, amelyek elősegítik a CO₂ disszociációját. Bár azt nem zárhatjuk teljesen ki, hogy ezeken a hibahelyeken a CO₂ disszociáció könnyebben lejátszódhat, nézeztünk szerint valószínűbb, hogy a CO₂-disszociációért a Rh-lemezen a felület bórszennyeződése a felelős.

A bórszennyeződés szembeötlő hatását már tapasztaltuk a H₂CO¹⁸ és C₂N₂³² adszorpciót követő nitrogéndeszorpció esetében Rh-lemezen. Míg az asszociatív nitrogéndeszorpció csúcshőmérséklete a tiszta Rh esetében 670 és 790 K-en van, a börtartalmú Rh-felületről nitrogéndeszorpciót nem, vagy alig észleltünk^{18, 22}. Az atomosan adszorbeált nitrogén nagyon stabilis képződményt hoz létre a bórral (a B—N disszociációs energiája 389 kJ/mol), amely 1200 K alatt alig bomlik.

Mivel az oxigén szintén erős kötést alkot a bórral (a B—O kötés disszociációs energiája 787 kJ/mol) feltételezhetjük, hogy a Rh-lemezen jelenlevő bór elősegíti a CO₂ disszociációját; a folyamat hajtóereje a B—O felületi formák képződése lehet.

A 9,4 eV-os veszteségi csúcs megjelenése szintén a CO₂ disszociációjával van kapcsolatban és nagyon valószínű, hogy a B—O kötés képződésének tulajdonítható. A tiszta Rh-felület veszteségi spektrumán ezt a veszteséget nem tudtuk kimutatni sem a CO, sem az oxigén adszorpció után, bár az O₂ könnyen disszociál ezen a felületen 300 K-en. Ugyanakkor a 9,4 eV-os csúcs meg-

jelent az oxigénadszorpciókor, amikor a felület bórral volt szennyezett³³.

A közelmúltban a bór, mint szennyező elem oxidációját a Rh-felületen Yates és munkatársai³⁴ vizsgálták. Stabil, oxid-típusú képződményt mutatnak ki elektronenergia-veszteségi spektroszkópiával (a rezgési tartományban) az oxigén és a kis mennyiségű bórral szennyezett Rh-felület kölcsönhatásakor. Ellentétben a Rh-on kemisorbeált oxigén termikus viselkedésével, amely 850 K fölött deszorbeálódik, a bór-oxid még 1100 K-en is stabilisnak bizonyult vákuumban. Yates és munkatársai³⁴ azt is megállapították, hogy vibrációs tartományban használatos veszteségi spektroszkópia lényegesen érzékenyebb oxigén jelenlétében a bór kimutatására, mint az AES, mivel a bór-oxid nagy dipolmomentummal rendelkezik. Jelen munkánk azt bizonyítja, hogy a veszteségi spektroszkópia az elektronátmenetek tartományában is érzékeny a bórszennyeződés kimutatására bór-oxid formában.

3. A felületi bórkoncentráció változtatása Rh-lemezen

Abból a célból, hogy világosabban megismerjük a bórszennyeződés hatását, a következő mérésorozatban a CO₂ adszorpcióját és disszociációját különböző felületi bórkoncentrációknál vizsgáltuk. A felületi börtartalmat a Rh-lemez különböző hőmérsékletre (850–1200 K) való fűtésével változtattuk. Ugyanakkor erőfeszítéseket tettünk, hogy a bórkoncentrációt az előbbi kísérletekben használt R_B érték alá csökkentjük.

Sorozatós tisztítási ciklusok után néhány kivételes esetben a B₁₇₈/Rh₃₀₂ Auger-viszonyt, R_B — 0,003-ra vagy ez alá tudtuk beállítani. Ennek a mintának az Auger-spektrumát az 1. ábra mutatja. 24 L CO₂-expozíció ezen a felületen, 300 K-en, nem okozott változást a tiszta felület veszteségi spektrumán, s nem találtunk adszorbeált CO-ra utaló jelet sem.

CO₂-disszociációt először azon a felületen észleltünk, ahol a bórszennyeződés $R_B \sim 0,029$ – $0,036$ értéket ért el. Ezt a 13,0 eV-os veszteség megjelenése jelezte. A 9,4 eV-os veszteség valamivel nagyobb bórkoncentrációnál jelentkezett. A 7. ábra a 24 L CO₂-vel 300 K-en exponált különböző börtartalmú Rh-felületek veszteségi spektrumát mutatja.

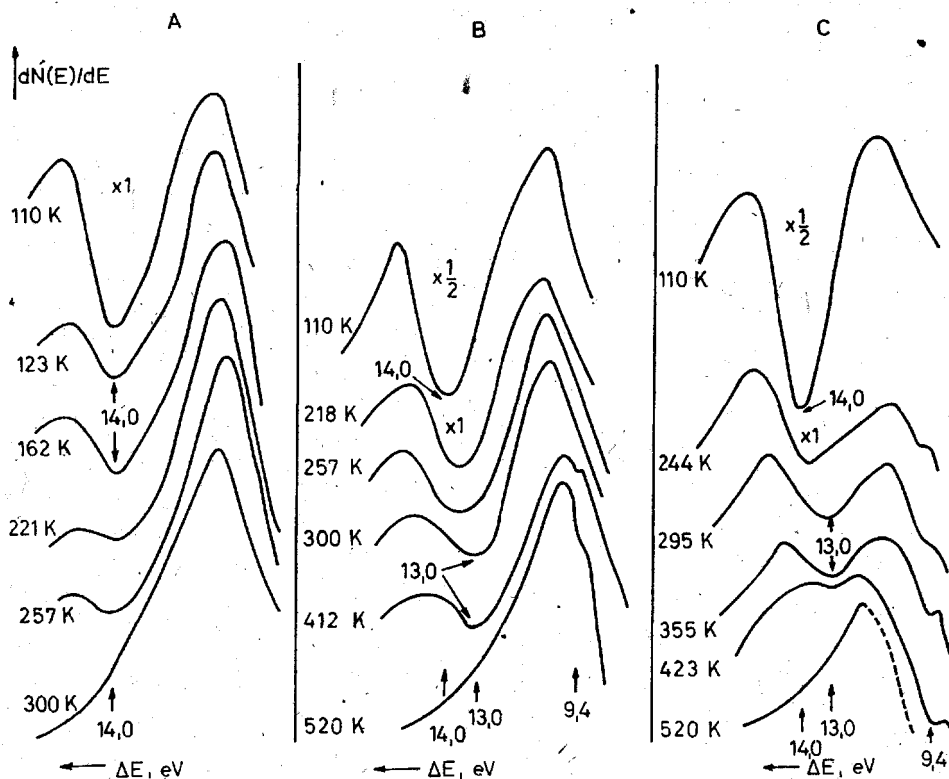
A termikus deszorpció kísérletek eredményei összhangban vannak a fentiekben ismertetett képpel. A tiszta Rh-lemezről ($R_B \sim 0,003$) deszorbeálódott CO mennyisége megegyezett a CO₂-adszorpció nélkül végzett kísérlet eredményével. A felületi bór koncentrációjának növelésével a deszorbeálódott CO mennyisége növekedett (7. ábra). A maximálisan képződött CO mennyisége $1,8 \times 10^{14}$ molekula/cm².

A 8. ábra a különböző börtartalmú Rh-lemezek veszteségi spektrumát mutatja a 110 K-en végzett 24 L CO₂ expozíció után, a termikus kezelési függvényében. A „tiszta” felületen ($R_B \sim 0,003$) csak a CO₂-re jellemző 14,0 eV-os veszteség jelentkezett,

³⁴ S. Semancik, G. L. Haller, J. T. Yates Jr.: Appl. Surface Sci., 10. 546. 1982.

³² F. Solymosi, L. Bugyi: Appl. Surface Sci., 21. 125. 1985.; Magy. Kém. Folyóirat, 91. 422. 1985.

³³ J. Kiss, F. Solymosi: még nem közölt eredmények.



8. ábra

Elektronenergia-vesztési spektrumok a 110 K-en 24 L CO₂-vel exponált Rh-lemez különböző hőmérsékletre való felfűtése után. (A) $R_B \sim 0,003$; (B) $R_B \sim 0,029$; (C) $R_B \sim 0,1$

mely 260 K felett eltűnt, anélkül, hogy más csúcs jelentkezett volna. Nagyobb bórkoncentrációnál már 244 K felett megjelent a CO-ra jellemző veszteségi csúcs 13,0 eV-nál. Az adszorbeált CO-hoz rendelhető veszteség intenzitása azonban kisebb volt, mint amelyet 300 K-en észleltünk. Ez nem meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy az adszorbeált CO₂ fő tömege deszorbeálódott mielőtt elérte

volna a teljes disszociációhoz szükséges hőmérsékletet.

A 9. ábra a részletes termikus deszorpció kísérletek eredményeit mutatja viszonylag nagy bórtartalmú ($R_B \sim 0,08$) Rh-felületen.

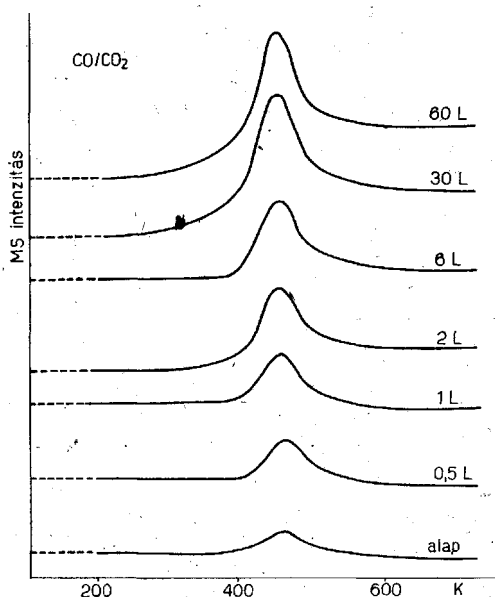
Kísérletek szennyezett Rh(111)-felületen

Az előző fejezetekben bemutatott kísérleti eredmények egyértelműen mutatják, hogy alapvető különbség van a polikristályos Rh-lemez és a Rh(111)-felület viselkedésében. A Rh-lemez termikus előkezelése befolyásolja a CO₂-disszociáció mértékét.

Mivel a polikristályos Rh-lemez hibahelykoncentrációja egyértelműen nagyobb, mint a Rh(111)-felületé, a nagyobb aktivitást a hibahelyek nagyobb számával lehetne magyarázni. Ennek az érvelésnek az alátámasztása vagy elvetése céljából szükségesnek látszott megvizsgálni a CO₂ adszorpcióját bórral szennyezett Rh(111)-felületen.

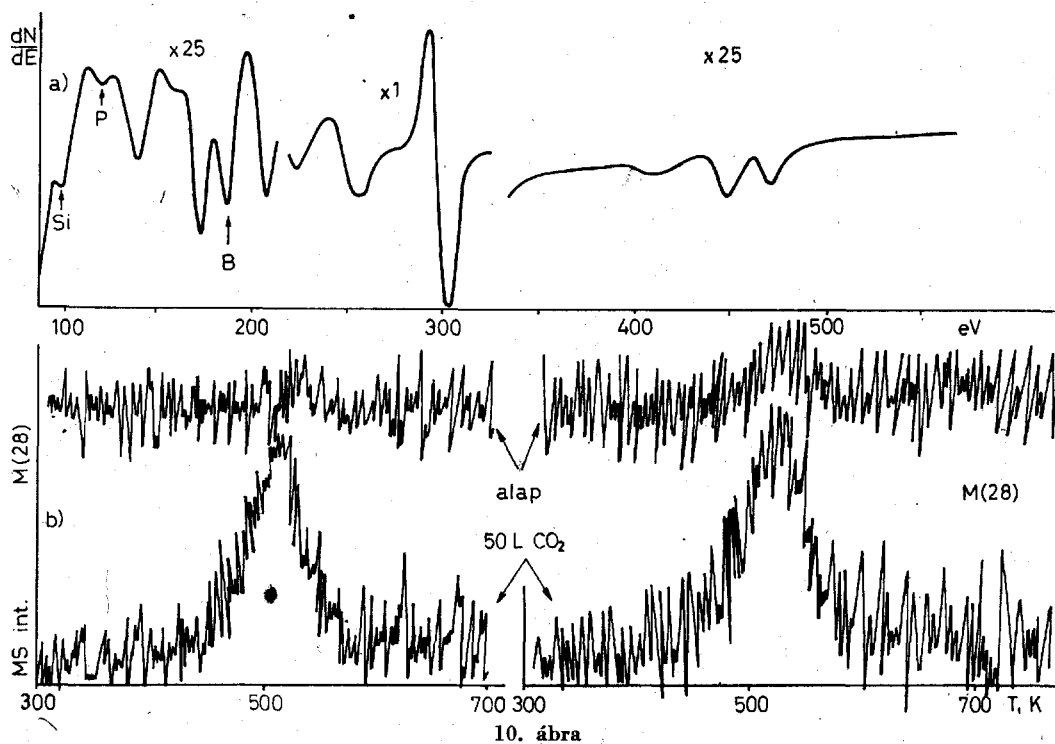
Tekintettel arra, hogy az alkalmazott Rh(111) mintánkat előzőleg már számos kísérletben használtuk, a többször megismételt tisztítási ciklusok azt eredményezték, hogy a bór tömbbeli koncentrációja jelentősen lecsökkent, és kimutatható bórsegregáció elérése meglehetősen nehéz volt.

Néhány sikertelen próbálkozás után jól kimutatható bór Auger-jelet észleltünk, amikor a mintát néhány másodpercig 1270 K-en tartottuk (10. ábra). A R_B érték ebben az esetben 0,008 volt. Amint ennek a mintának az Auger-spektrumán is



9. ábra

Termikus deszorpció spektrumok a Rh-lemezen ($R_B \sim 0,08$) 110 K-en végzett CO₂-adszorpció után



10. ábra
A bórral szennyezett Rh(111)-felület Auger-spektruma (a), a CO termikus deszorpció spektruma a 300 K-en végzett 50 L CO₂ adszorpció után (b)

látszik, ez az előkezelés megnövelte más szennyező elem, mint Si, P és C felületi koncentrációját is. 50 L CO₂ bevezetésének a hatására 300 K-en kemisorbeált CO keletkezett, mely 500 K-en deszorbeálódott (10. ábra). A képződött CO mennyisége közelítőleg $4,6 \times 10^{13}$ molekula/cm². Ebben a számításban a Rh(111)-felületre megadott CO telítéshez tartozó koncentrációt használtuk fel ($1,2 \times 10^{15}$ molekula/cm²)^{30, 31}. Ez az eredmény azt bizonyítja, hogy a CO₂ a bórral szennyezett Rh(111)-felületen is disszociál.

A hidrogén hatása a CO₂-disszociációra

A hordozóra felvitt Rh-on a CO₂ adszorpciójának tanulmányozása során 300–423 K között a CO₂-disszociációra utaló, kis intenzitású, CO-ra jellemző infravörös sávot találtunk 2040 cm⁻¹-nél^{10–12}. Részletes vizsgálatok szerint a disszociációs folyamatot több faktor is befolyásolta, úgymint a katalizátor előállítás, a Rh diszperzitása és a hordozó természete¹⁰. Vizsgálataink során azt is megfigyeltük, hogy a hidrogén jelenléte megnövelte a CO₂-disszociáció mértékét; intenzív abszorpciós sáv fejlődött ki 2030–2045 cm⁻¹-nél^{10–12}. Ugyanakkor adszorbeált formában is keletkezett a kölcsönhatás során; ennek képződésében valószínűleg a hordozó játszik jelentős szerepet.

Amint a 11. ábra mutatja, a hidrogén jelenléte mind a Rh(111)-en, mind a bórral szennyezett Rh-felületen elősegítette a CO₂ disszociációját. Ez a hatás jól mérhető CO₂-deszorpcióban mutatkozott meg 500 K körül, ugyanakkor előállt az adszorbeált CO-ra jellemző energiavesztési csúcs

is. Ezek a változások megmutatkoztak a H₂ + CO₂ adszorpciójakor 200 K-en és az ezt követő fel-fűtéskor, illetve akkor is, amikor az együttes adszorpció 300 K-en történt. Érdekességként megemlítjük, hogy a bórral szennyezett Rh-mintán a megnövekedett CO-hoz tartozó 13,0 eV-os veszteség mellett nem észleltük a 9,4 eV-os csúcsot. Ez azt jelentheti, hogy a H₂ által promotált CO₂-disszociációban a bór nem játszik jelentős szerepet.

Az elektronenergia-vesztési spektrumokon formiát képződésére utaló jelet nem találtunk. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a hordozóra felvitt ródiumon az adszorbeált CO és a formiát két külön folyamatban jön létre.

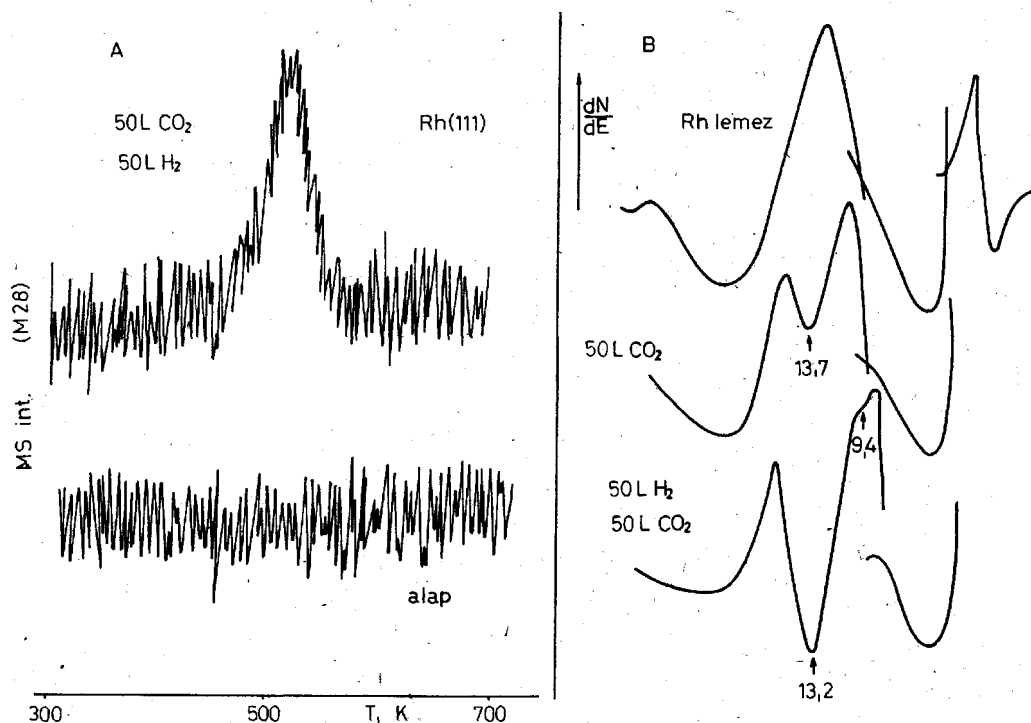
Kísérleteink eredményei jól szemléltetik a felületi szennyeződések szerepét a fémfelületek reakcióképességében. Bár az Auger-spektroszkópia kiváló módszer a felületi szennyeződések azonosítására, de számos olyan eset is ismeretes, amikor a szennyeződések nem, vagy alig mutathatók ki Auger-spektroszkópiával^{34–38}. Erre jó példaként szolgál a bór-oxid kimutatásának nehézsége is a Rh-felületen³⁴. Kísérleteink során az is kitűnt, hogy a tömbből a felületre szegregálódott szennyeződések nem homogén eloszlásban vannak a felületen; a felület bizonyos része szennyezettebbnek tűnt a másik részénél.

³⁵ H. Niehus, G. Comsa: Surface Sci., 102. L14. 1981.

³⁶ H. P. Bonzel, A. M. Franken, G. Pirug: Surface Sci., 104. 625. 1981.

³⁷ M. Salmeron, G. A. Somorjai: J. Vacuum Sci. Technol., 19. 722. 1981.

³⁸ S. Bader, L. Richter, T. W. Orent: Surface Sci., 115. 501. 1982.



11. ábra

A hidrogén hatása a CO₂ disszociációjára a tiszta és a bórral szennyezett Rh(111)-felületen. (A) Termikus deszorpció spektrumok a tiszta Rh(111)-felületen. (B) A Rh-lemez ($R_B \sim 0,01$) elektronenergia-vesztéségi spektruma. A gázok adszorpcióját 300 K-en végeztük

Összefoglaló megállapítások

A tiszta Rh(111) és a Rh-lemezen nem találunk a CO₂-disszociációra utaló változást sem elektronenergia-vesztéségi (az elektronátmenetek tartományában), sem pedig a termikus deszorpció spektruskópiával, 110–300 K között, 180 L CO₂ expozícióig, ahol a mintán kialakult nyomás 3×10^{-7} torr.

A ródiumfelületen levő bórszennyeződés azonban jelentős változást eredményezett és mindkét felületen előidézte a CO₂ disszociációját. Az alkalmazott kísérleti feltételek között a Rh(111)-felületen $4,6 \times 10^{13}$ CO molekula/cm², a Rh-lemezen pedig $0,5$ – $1,8 \times 10^{14}$ CO molekula/cm² képződött a bórkoncentráció függvényében.

A hidrogén jelenléte szintén elősegítette a CO₂ disszociációját.

Összefoglalás

A CO₂ adszorpcióját és disszociációját Rh(111) és Rh-lemezen tanulmányoztuk, ultravákuum körülmények között, Auger-elektron, elektronenergia-vesztéségi (az elektronátmenetek tartományában) és termikus deszorpció spektruskópiával. A CO₂ kis tapadási valószínűséggel gyengén kötődik a tiszta Rh-felületen 110 K-en. Az adszorpció során 14,0 eV-nál jelentkezik energiavesztéségi csúcs. A CO₂-deszorpció két csúcsban történik, $T_p = 244$ – 233 K (β) és $T_p = 170$ K (α). 180 L CO₂-expozíció 300 K-en nem okozott változást

a tiszta Rh(111)-felület LEED képén, valamint az Auger- és energiavesztéségi spektrumon. Nem találtuk a CO₂-disszociációra utaló jelet a termikus deszorpció kísérletek során sem. Hasonló eredményre jutottunk a tiszta Rh-lemez esetében is. Amikor azonban a bórszennyeződés a többször a felületre szegregálódott, alapvetően megváltozott a felület adszorpció sajátága. A felületi bór előidézte a CO₂ disszociációját 260–300 K között. Az energiavesztéségi spektrumokon kemisorbeált CO-ra jellemző intenzív veszteség jelent meg és adszorbeált oxigént mutattunk ki AES-el, illetve magasabb hőmérsékleten CO deszorpciót találtunk.

Impurity effects in the adsorption and dissociation of CO₂ on Rh. J. Kiss and F. Solymosi

The adsorption and dissociation of CO₂ on Rh(111) and Rh foil surfaces have been studied in UHV using Auger electron, electron energy loss (in the electronic range) and thermal desorption spectroscopy. CO₂ adsorbs weakly with a low sticking probability on clean Rh samples at 110 K. The adsorption is accompanied by the appearance of a loss feature at 14 eV. The desorption of CO₂ took place in two stages, with $T_p = 244$ – 233 K (β) and 170 K (α). Adsorption of 180 L CO₂ at 3×10^{-7} Torr on clean Rh(111) at 300 K produced no observable changes in the LEED, Auger electron, EEL or TD spectra and there was no

indication of the dissociation of CO₂ either. Similar results were obtained for a clean Rh foil. However, boron impurity segregated on the surface of Rh exerted a dramatic influence on the adsorption properties of this surface and caused the dissociation of CO₂ at 260—300 K. This was exhibited by the appearance of an intense loss in the EEL

spectrum due to chemisorbed CO, by the buildup of surface oxygen and by the thermal desorption of CO at higher temperatures.

Szeged, MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport és JATE
Szilárdtest és Radiokémiai Tanszék

Érkezett: 1985. VII. 11.

Közlésre elfogadva: 1985. VII. 8.