

Diss. ETH Nr. 10519

**Kinetik chemischer Reaktionen auf  
Einkristalloberflächen:  
NO, CO und O<sub>2</sub> auf Rhodium{110}**

Abhandlung zur Erlangung des Titels  
Doktor der Naturwissenschaften  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von  
**Volker Schmatloch**

Diplom-Physiker (TU Berlin)  
geboren am 21.04.1961  
in Berlin, Deutschland

Angenommen auf Antrag von

PD Dr. N. Kruse, Referent

Prof. Dr. R. Prins, Korreferent

PD Dr. R. Imbihl, Korreferent

Zürich 1994

## 5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Verhalten von Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid auf Rhodiumoberflächen untersucht. Den Schwerpunkt bildete die Untersuchung der Chemisorption, Desorption, Dissoziation und Reaktion auf der {110}-orientierten Rhodiumoberfläche. Zur Klärung der Vorgänge, die an der Reaktion  $2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$  auf der Rhodiumoberfläche beteiligt sind, wurde zunächst das Verhalten der einzelnen Gase näher betrachtet.

Im Falle von Kohlenmonoxid wurde gefunden, daß dieses ausschließlich molekular auf den Rh{111}- und Rh{110}-Oberflächen adsorbiert. Das CO-Molekül ist über das Kohlenstoffatom mit der Rhodiumoberfläche verbunden. Die Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von der Bedeckung und die CO-Sättigungsbedeckung wurden ermittelt. Ausführliche Experimente mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption dienten zur Bestimmung der kinetischen Parameter der CO-Desorption und deren Abhängigkeit von der Bedeckung. Die Vielzahl der Messungen wurde zudem zu einem Vergleich verschiedener Auswerteverfahren genutzt, wobei am Beispiel dieser experimentellen Daten gezeigt werden konnte, daß eine Reihe von Methoden nur für den Sonderfall verschwindender Bedeckung zu verlässlichen Resultaten führen. Davon sind insbesondere die vereinfachenden Verfahren betroffen, auf denen aber zumeist die in der Literatur verfügbaren Angaben zu den kinetischen Parametern beruhen.

Bei den Untersuchungen des Stickoxids wurde beobachtet, daß es bereits bei Raumtemperatur auf sauberen Rh{111}- und Rh{110}-Oberflächen zum vollständigen Zerfall von NO kommt. Erst wenn sich bereits Zerfallsprodukte auf der Oberfläche angesammelt haben, wird die Dissoziation so weit gehemmt, daß Stickoxid auch molekular adsorbiert. Für diesen Fall wurden wiederum die kinetischen Parameter der Desorption ermittelt. Ebenso wurden auch für NO die Sättigungsbedeckung und der Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit bestimmt.

Darüber hinaus wurde der NO-Zerfall untersucht. Wesentliche Aspekte für die Beschreibung des Zerfalls sind die Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von der Bedeckung sowie die Hemmung der Dissoziation durch eine zunehmende Bedeckung der Oberfläche. Die kinetischen Parameter der Dissoziation wurden mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie

ermittelt, womit die NO-Bedeckung während des fortschreitenden Zerfalls in Echtzeit verfolgt werden konnte. Die auf diese Weise gefundenen Parameter von  $E_{\text{Diss}} = 15 \text{ kJ/mol}$  und  $\nu = 10^{1.9} \text{ s}^{-1}$  sind ungewöhnlich für Systeme der untersuchten Art. Insbesondere wurden nur in wenigen vergleichbaren Systemen ähnliche Werte des Frequenzfaktors gefunden. Eine Erklärung mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes würde eine extrem eingeschränkte Beweglichkeit des aktivierten Komplexes bedingen. Möglicherweise findet der Zerfall des NO-Moleküls nur in einer sehr speziellen Konfiguration auf der Oberfläche statt.

Ein Modell, welches auf den zuvor ermittelten Parametern für die NO-Dissoziation und -Adsorption basierte, konnte den Verlauf der NO-Bedeckung unter verschiedenen Bedingungen erfolgreich beschreiben.

Da infolge des NO-Zerfalls auch Sauerstoff- und Stickstoffatome auf der Oberfläche adsorbiert werden, wurden auch für die Gase  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  die kinetischen Parameter der Desorption ermittelt. Größere Aufmerksamkeit wurde dem Sauerstoff gewidmet, der bei der CO/NO-Reaktion eine entscheidende Rolle spielt. Haftwahrscheinlichkeit und Sättigungsbedeckung wurden bestimmt. Das Desorptionsverhalten auf der Rh{111}-Oberfläche unterscheidet sich von dem auf Rh{110} erheblich. Bei Experimenten mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption zeigt die Desorptionsrate von Sauerstoff auf Rh{111} im wesentlichen nur ein - bei hohen Bedeckungen sehr breites - Maximum. In den entsprechenden Untersuchungen der Rh{110}-Oberfläche ergeben sich je nach Bedeckung mehrere Maxima im Temperaturbereich von 650 K bis über 1000 K. Aus anderen Untersuchungen ist bekannt, daß diese verschiedenen Desorptionszustände mit einer Reihe unterschiedlicher Adsorbatgeometrien und Oberflächenrekonstruktionen verknüpft sind. Zudem wurden im Laufe dieser Arbeit einige Hinweise auf die Existenz von Sauerstoff unter der obersten Lage von Rhodiumatomen gefunden ("subsurface-Sauerstoff"). Auch Berichte in der Literatur, die in der Vergangenheit dieses Phänomen behandelten, geben darüber nicht eindeutig Auskunft und konnten zum Teil auch nicht nachvollzogen werden. Versuche, die tatsächliche Lage des Sauerstoffs zu klären, indem verschiedene Meßmethoden mit unterschiedlicher Oberflächenempfindlichkeit kombiniert wurden, zeigten, daß sich die Rh{111}- und Rh{110}-Oberflächen nicht so präparieren lassen, daß es ausschließlich "subsurface-Sauerstoff" ohne auf der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff gibt. Es wurde dennoch eine Reihe von Hinweisen auf das

Eindringen des Sauerstoffs in den Kristall gefunden. Offensichtlich stellt sich stets ein Gleichgewicht zwischen dem "subsurface-Sauerstoff" und dem an der Oberfläche ein.

Nach der Betrachtung der beteiligten Elementarschritte wurde auch die Reaktion von CO mit NO auf der Rhodiumoberfläche untersucht. Mit Hilfe eines Modells, das die bis dahin gewonnenen Ergebnisse berücksichtigte, konnte der Ablauf der Reaktion bei der Durchführung von TPR-Experimenten (temperatur-programmierte Reaktion) simuliert werden.

Um die Reaktion über einen größeren Temperaturbereich simulieren zu können, müßten noch zusätzlich die Stickstoff- und Sauerstoffdesorption in das Modell integriert werden. Atomar adsorbierter Stickstoff und Sauerstoff werden während der Reaktion durch die NO-Dissoziation an der Oberfläche gebildet. Für die entsprechende Erweiterung des Modells wäre es wünschenswert, wenn vor allem die Eigenschaften des Stickstoffs genauer charakterisiert wären. Derzeit ist dazu nur wenig Datenmaterial erhältlich. Dann sollte das hier präsentierte Modell dazu beitragen, die beobachteten Besonderheiten der CO/NO-Reaktion zu erklären.

Der Verlauf der Reaktionsrate bei der Reaktion zeigt in bestimmten Temperaturbereichen ein sehr ausgeprägtes Hysterese-Verhalten, wenn man die Abhängigkeit der Rate von der Temperatur betrachtet. Für eine bestimmte Temperatur sind unter geeigneten, konstanten Bedingungen zwei verschiedene Reaktionsraten möglich - je nachdem, ob diese Bedingungen durch ein Absenken oder ein Anheben der Oberflächentemperatur herbeigeführt worden sind. Die Erscheinung der Hysterese wird stark vom eingestellten Mischungsverhältnis CO/NO beeinflusst. Bei einem Mischungsverhältnis von CO/NO ~ 10 wird die Hysterese im Verlauf der Rate besonders markant im Bereich von 720 K bis 1070 K. Voraussetzung für das Auftreten der Hysterese ist ein Gesamtdruck von  $p_{\text{tot}} > 5 \cdot 10^{-6}$  mbar.

Eine Hysterese kann ebenso beobachtet werden, wenn der Verlauf der Reaktionsrate in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis CO/NO aufgezeichnet wird. Dann können unter identischen Bedingungen für ein bestimmtes Mischungsverhältnis zwei verschiedene Werte für die Reaktionsrate auftreten - je nachdem, ob dieses CO/NO-Verhältnis durch eine Erhöhung oder eine Verringerung herbeigeführt worden ist. Bei all diesen Messungen zeigen die Bedeckung der Oberfläche und die Reaktionsrate eine

klare Korrelation. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen führt eine hohe Bedeckung zu einer stark verminderten Reaktivität der Oberfläche.

Wenn die Parameter so gewählt werden, daß sich das System im Bereich der Hysterese zwischen 720 K und 1070 K befindet, können periodische Schwankungen der Reaktionsrate beobachtet werden, obwohl sämtliche Einflußgrößen mit hoher Genauigkeit konstant gehalten werden. Diese Ratenoszillationen gehen mit entsprechenden oszillierenden Änderungen des Bedeckungsgrades einher. Die Periodendauer der beobachteten Oszillationen liegt im Bereich von drei bis dreißig Minuten, wobei sich die Periode mit zunehmendem Druck verkürzt.

Zum besseren Verständnis der Besonderheiten der CO/NO-Reaktion sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Einerseits sollten die Auswirkungen, die adsorbierter Sauerstoff auf die Rh{110}-Oberfläche hat, noch genauer geklärt werden. Insbesondere Rekonstruktionen und das Auftreten von "subsurface-Sauerstoff" im Temperatur- und Druckbereich der beobachteten Hysterese-Schleifen und Ratenoszillationen sind hier von Interesse. Andererseits sollten Experimente - am besten mit atomarem Stickstoff - durchgeführt werden, um den Einfluß des Stickstoffs auf die in dieser Arbeit beobachteten Phänomene zu klären.

Nur bei genauer Kenntnis der kinetischen Parameter der beteiligten Gase wird sich der Reaktionsverlauf über größere Bereiche beschreiben lassen.

Des weiteren könnte auch der Parameterraum, in dem Hysterese und vor allem Oszillationen auftreten, genauer bestimmt werden. Als Ausgangspunkt sollten hierfür Experimente bei möglichst höheren Drücken dienen. Erst oberhalb von  $10^{-3}$  mbar wird die Periodendauer so klein, daß umfangreiche Meßreihen möglich werden. Weitere Informationen über das Frequenzverhalten der Oszillationen könnten aus Experimenten gewonnen werden, bei denen ein Parameter (etwa Temperatur oder Mischungsverhältnis) moduliert wird, um somit erzwungene Schwingungen des Systems zu erzeugen. Auf diese Weise könnte die Resonanzfrequenz ermittelt werden.

In Experimenten bei niedrigeren Drücken im Bereich unterhalb von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar könnten die simultan mit den Oszillationen auftretenden Strukturänderungen mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED) untersucht werden. Diese Resultate könnten in Verbindung mit den entsprechenden Untersuchungen der Sauerstoffadsorption dazu dienen, zu klären, welche Re-

konstruktionen möglicherweise für die besonderen Eigenschaften der CO/NO-Reaktion auf der Rh{110}-Oberfläche verantwortlich sind.

Das Auftreten von bis zu drei Hysterese-Schleifen in verschiedenen Temperaturbereichen legt die Vermutung nahe, daß es auch in diesen Bereichen zu Oszillationen der Reaktionsrate kommen kann. Für die Beschreibung möglicher Oszillationen bei niedrigeren Temperaturen ist eine gute Kenntnis der Eigenschaften des atomaren Stickstoffs auf der Rhodiumoberfläche noch wichtiger.