

HCl-Oxidation
über
RuO₂-Modellkatalysatoren

Genehmigte Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Biologie und Chemie
der
Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Diplom-Chemiker
Stefan Friedrich Rohrlack
geb. Zweidinger

aus Frankfurt am Main

Gießen, 2012

II

Betreuer und 1. Gutachter: Prof. Dr. Herbert Over

2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Smarsly

Tag der Disputation: 17.10.2012

Prüfer: Prof. Dr. Bruno Meyer

Prüfer: Prof. Dr. Siegfried Schindler

„Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.“

Stefan F. Rohrlack

be here now
Meiner Familie

Publikationsliste

I Stable Deacon Process for HCl Oxidation over RuO₂

D. Crihan, M. Knapp, S. Zweidinger, E. Lundgren, C. J. Weststrate, J. N. Andersen, A. P. Seitsonen, and H. Over

Angew. Chem. Int. Ed., **2008**, *47*, 2131

II Reaction mechanism of the oxidation of HCl over RuO₂(110)

S. Zweidinger, D. Crihan, M. Knapp, J. P. Hofmann, A. P. Seitsonen, C. J. Weststrate, E. Lundgren, J. N. Andersen, and H. Over

J. Phys. Chem. C, **2008**, *112*, 9966

III In situ studies of the oxidation of HCl over RuO₂ model catalysts: Stability and reactivity

S. Zweidinger, J. P. Hofmann, O. Balmes, E. Lundgren, and H. Over

J. Catal., **2010**, *272*, 169

IV Hydrogen-Promoted Chlorination of RuO₂(110)

J. P. Hofmann, S. Zweidinger, M. Knapp, A. P. Seitsonen, K. Schulte, J. N. Andersen, E. Lundgren, and H. Over

J. Phys. Chem. C, **2010**, *114*, 10901

VIII

V Dynamic response of chlorine atoms on a RuO₂(110) model catalyst surface

J. P. Hofmann, S. Zweidinger, A. P. Seitsonen, A. Farkas, M. Knapp, E. Lundgren, J. N. Andersen, and H. Over

Phys. Chem. Chem. Phys., **2010**, *12*, 15358

VI Adsorption of chlorine on Ru(0001)—A combined density functional theory and quantitative low energy electron diffraction study

J. P. Hofmann, S. F. Rohrlack, F. Heß, J. C. Goritzka, P. P. T. Krause, A. P. Seitsonen, W. Moritz, and H. Over

Surf. Sci., **2012**, *606*, 297

VII One-dimensional confinement in heterogeneous catalysis: Trapped oxygen on RuO₂(110) model catalysts

F. Hess, P. P. T. Krause, S. F. Rohrlack, J. P. Hofmann, A. Farkas, and H. Over

Surf. Sci., **2012**, *606*, L69

Danksagung

Mein Dank gilt all denjenigen, die mir während meiner Dissertation sowohl fachlich als auch menschlich mit Rat und Tat zur Seite standen. Hierzu zählt an erster Stelle die gesamte Arbeitsgruppe, von der ich zu jeder Zeit sowohl fruchtbare Diskussionen als auch tatkräftige Unterstützungen erhalten konnte, was diese Arbeit immens gefördert hat. Ganz besonders möchte ich Prof. Herbert Over als meinen Betreuer und Doktorvater danken. Zunächst danke ich für das Thema, welches mich an viele Orte in Europa und mit vielen verschiedenen Menschen und Messtechniken in Kontakt gebracht hat und dadurch enorm abwechslungsreich und erfrischend war. Seine Fähigkeit mich zu motivieren und mit immer wieder neuen Aspekten zu begeistern war extrem fruchtbar und wichtig, für meine Arbeit aber auch für meine wissenschaftliche Denkweise. Zudem schaffte dies ein Arbeitsklima, das ich sehr zu schätzen weiß.

Sämtlichen aktiven und mittlerweile auch ehemaligen Arbeitsgruppenmitgliedern, die mich im Laufe meiner Dissertation begleitet haben, gilt mein Dank. Der freundschaftliche Umgang führte zu Dynamiken, die so manchen frustrierenden Tag wieder kompensieren konnten. Das Einrichten und der Ausbau der Kaffeegesellschaft, einem nahezu die komplette Arbeitsgruppe umfassenden Ereignis, das Einführen des „Dönerstags“ sowie die entfachte Leidenschaft für das Dartspielen waren wichtige Abwehrkräfte im Kampf gegen die UHV-Krankheiten, die es tagtäglich zu bekämpfen galt.

Dem PCI sowie den Werkstätten und Elektronikern gilt ebenfalls mein Dank. Vor allem der Last-Minute-Support beispielsweise vor diversen Symposien ohne eigene Projektbeteiligung zeigt, was für ein hervorragender, arbeitsgruppenübergreifender Zusammenhalt vorherrscht. Auch die Zusammenarbeit und Diskussion innerhalb gemeinsamer Projekte - aber auch unabhängig von solchen - war vorbildlich und führte zu einem hohen Wohlfühlfaktor.

Auch wenn ein jeder weiß, an welcher Stelle er sich angesprochen fühlen darf,

möchte ich dennoch ein paar wenige Personen hervorheben, deren Einsatz im wissenschaftlichen Bereich, gerade in den schweren Zeiten, dieser Dissertation neuen Schwung verleihen konnte. Zum einen ist dies Dr. Jan Philipp Hofmann, der mich zunächst im Büro, auf diversen Messzeiten und im Labor und später von Utrecht (Niederlande) aus begleitete und mir jegliche Unterstützung hat zukommen lassen, die benötigt wurde. Seine fokussierte, geradlinige und auch gerne mal aus der Hüfte zu schießende Art war der perfekte Gegenpol zu meiner eigenen Arbeitsart, was unsere Zusammenarbeit überdurchschnittlich fruchtbar und effektiv machte. Danke für diese Zeit. Zum anderen danke ich Franziska Heß, die aufgrund ihrer räumlichen Nähe sowohl im Büro als auch auf Projektebene so manche Diskussion mit mir zu führen hatte. Ihr theoretischer Gegenpol zu meinen Experimenten führte gerade beim Zusammenschreiben dieser Arbeit zu mancher Kontroverse, die letztendlich aber die Qualität immens steigerte. Ihre unermüdliche Art mir thermodynamische und kinetische Theorie verständlich zu machen ist bemerkenswert und half mir die Dinge aus einem anderen Blickwinkel zu betrachten und Ungereimtheiten zu entdecken. Zudem gilt mein Dank Philipp P. T. Krause für seine sehr gute Zusammenarbeit, gerade im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit. Seine Unkompliziertheit, Entschlossenheit und vor allem Selbstständigkeit waren mir mehr Unterstützung als Arbeit. Zusätzlich verhalf er mir im Rahmen seiner Master-Arbeit quasi nebenbei zu einem tieferen, elektrochemischen Verständnis, was meinen wissenschaftlichen Horizont ungemein erweiterte.

Den fleißigen Korrekturlesern dieser Arbeit bin ich ebenfalls zu Dank verpflichtet, haben sie doch so manchen Satzknoten entwirrt und den Fehlerteufel (hoffentlich) ausgetrieben.

Zu guter Letzt möchte ich den Menschen in meinem privaten Umfeld danken, allen voran meiner Familie, der ich volle Unterstützung in allen Lebenslagen zu verdanken habe. Ihr habt den Grundstein gelegt, damit dies alles möglich wurde. Zudem danke ich meinen Freunden, die mittlerweile einen weiten Weg mit mir gemeinsam gegangen sind und dabei so manches mit mir zusammen durchstanden, mich teilweise sogar in ihre Familie aufgenommen haben. Meiner Frau Antje, die mir in dieser auch sehr anstrengenden und nervenaufreibenden Zeit immer ein ruhiger Pol war und stets beigestanden und mich entlastet hat, bin ich wohl zum größten Dank verpflichtet, hat sie es mir ermöglicht das Ganze bis zu einem glücklichen Ende zu bringen.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1	Chlor in der chemischen Industrie	3
2	Motivation	7
II	Experimentelle Methoden und Aufbauten	11
3	Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)	13
3.1	Grundlagen	13
3.2	Massenspektrometer mit Ionenzähltechnik	16
4	Beugungsmethoden	19
4.1	Beugung langsamer Elektronen (LEED)	21
4.2	Oberflächen-Röntgenbeugung (SXRD)	24
5	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	29
5.1	Grundlagen	29
5.2	Rumpfniveau-Spektroskopie (HRCLS)	31
6	Experimenteller Aufbau an der Universität Gießen	33
III	Rutheniumdioxid als Modellkatalysator - Literatur- übersicht	37
7	RuO₂ als Oxidationskatalysator	39
8	System RuO₂(110)	43
8.1	Die RuO ₂ (110)-Oberfläche	43

8.2	Präparation und Charakterisierung eines RuO ₂ (110)-Films	45
8.3	Adsorptions- und Reaktionsverhalten von RuO ₂ (110)	52
8.3.1	Die Adsorption von Sauerstoff	52
8.3.2	Wechselwirkung von RuO ₂ (110) mit H ₂	56
8.3.3	Wechselwirkung von RuO ₂ (110) mit CO	61
IV	HCl-Oxidation über Rutheniumdioxid	67
9	Stabilität – Die teilchlorierte RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche	69
9.1	Die Wechselwirkung von RuO ₂ (110) mit HCl	70
9.2	Mechanistisches Konzept der Brückenchlorierung	78
9.3	Maximierung und Quantifizierung	83
9.4	Stabilität der RuO _{2-x} Cl _x (110)-Fläche	88
9.5	Dynamisches Verhalten von RuO _{2-x} Cl _x (110)	100
10	HCl-Oxidation über RuO₂(110)	105
10.1	Stabilität unter Reaktionsbedingungen	106
10.2	Reaktivität	109
10.3	Reaktionsmechanismus der HCl-Oxidation	116
10.4	Dimensionalitätsproblematik	126
11	HCl-Oxidation über RuO₂(100)	133
11.1	Das System RuO ₂ (100)	134
11.1.1	Die RuO ₂ (100)-Oberfläche	134
11.1.2	Präparation und Charakterisierung eines RuO ₂ (100)-Films	136
11.1.3	Adsorptions-/Desorptionsverhalten von Gasen auf RuO ₂ (100)	138
11.2	Die teilchlorierte RuO _{2-x} Cl _x (100)-Fläche	145
11.2.1	Die Wechselwirkung von RuO ₂ (100) mit HCl	146
11.2.2	Stabilität der brückenchlorierten RuO _{2-x} Cl _x (100)- Oberfläche	152
11.3	HCl-Oxidation auf RuO ₂ (100)	158
11.3.1	Atomistische Untersuchungen unter UHV-Bedingungen	159

11.3.2 In-situ Verfolgung der HCl-Oxidation im mbar-Bereich	165
V Abschluss	173
12 Abschließende Diskussion	175
12.1 Vergleich der wichtigsten Erkenntnisse mit der Literatur	175
12.2 Vergleich mit dem klassischen Deacon-Prozess	183
13 Zusammenfassung und Ausblick	189
VI Anhang	195
A Berechnung der TOF	197
B Zusammenhang von STY und TOF	199
C Ergänzungen zu RuO ₂ (100) auf Ru(10-10)	201
Literaturverzeichnis	209
Abbildungsverzeichnis	221

Teil I

Einleitung

Kapitel 1

Chlor in der chemischen Industrie

Die Bedeutung von Chlor in der heutigen Zeit ist immens [1,2]. In der chemischen Industrie aber auch im alltäglichen Leben ist Chlor ein unersetzbarer Bestandteil. Bei mehr als 50 % aller Produkte der chemischen Industrie in Europa ist es direkt bzw. indirekt involviert. Vor allem in der Arzneimittelbranche ist der Anteil der über Chlorchemie produzierten Medikamente mit über 85 % sehr hoch. Auch werden mehr als 90 % des europäischen Trinkwassers mit Chlor aufbereitet (in West-Europa sogar bis zu 98 %), zudem wird es zur Produktion von Kunststoffen und Werkstoffen (wie PVC, Polyurethane oder Polycarbonate) in hohem Maße eingesetzt. Die Jahresproduktion von Chlor in Europa betrug im Jahr 2009 rund neun Millionen Tonnen, wovon knapp vier Millionen Tonnen allein in Deutschland hergestellt wurden.

Die hohe Reaktivität von Chlor und dessen Verbindungen lassen chlorchemische Verfahren bei großer Selektivität mit relativ wenig Energie auskommen. Seine Eigenschaft, Edukte in energiereichere und somit auch aktivere Zwischenstufen überführen zu können, bringt jedoch riesige Abfallprobleme mit sich. So fallen beispielsweise bei der Synthese von Polyurethanen je Mol Diisocyanat, das bei der Synthese eingesetzt wird, vier Mol Chlorwasserstoff als unerwünschtes Nebenprodukt an, wie die Syntheseroute in *Abbildung 1.1* zeigt. In mehr als ein Drittel aller bei der Synthese mit Chlor in Kontakt gekommenen Stoffe ist es im Produkt nicht mehr enthalten. Die somit als Nebenprodukt anfallende, riesige Menge an Chlorwasserstoff stellt ein Umweltproblem dar, da der Markt hierfür sehr begrenzt ist und es somit umweltgerecht zu entsorgen ist. Eine effiziente Methode zur Rückgewinnung von Chlor aus Chlorwasserstoff in geschlossenen

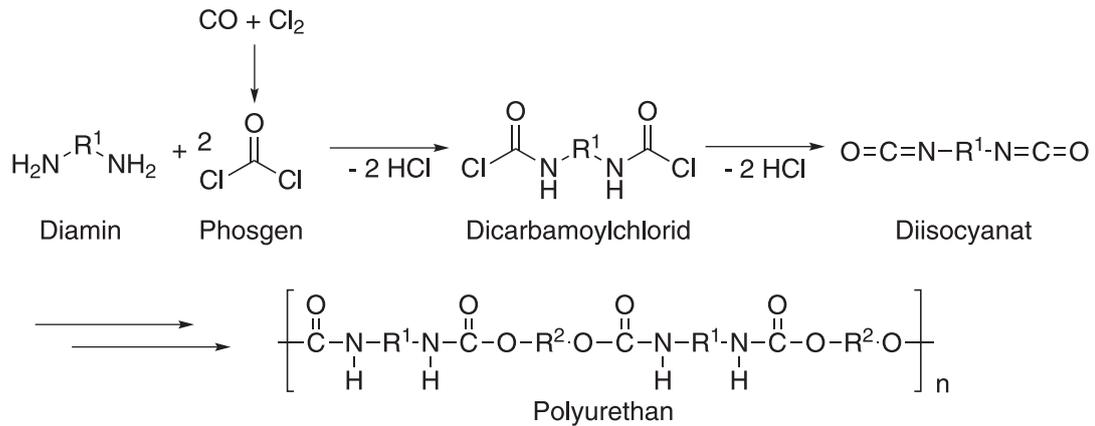


Abbildung 1.1: Syntheseroute der Polyurethandarstellung über Diisocyanate als Zwischenstufe. Je eingesetztem Mol Diisocyanat fallen bei dessen Synthese vier Mol HCl als Abfallprodukt an.

Produktionszyklen ist daher unerlässlich.

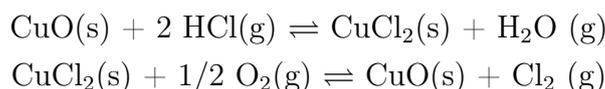
Das Problem der Entsorgung von Chlorwasserstoff existiert bereits seit Beginn des 19. Jahrhunderts [3, 4]. Der zuvor von Nicolas Leblanc entwickelte Prozess zur Synthese von Soda (Natriumcarbonat) aus Kochsalz (Natriumchlorid), der nach ihm benannte Leblanc-Prozess, wurde zu dieser Zeit im großindustriellen Maßstab in England eingeführt. Dabei galt es die steigende Nachfrage an Soda zu decken, welches in der Produktion von Glas und Textilien eingesetzt wurde. Bei diesem Prozess werden mit jedem Teil an erzeugtem Natriumcarbonat zwei Teile Chlorwasserstoff frei, welche zunächst über Schornsteine in die Umwelt abgeführt und später in die Gewässer eingeleitet wurden. Als Folge der entstandenen Umweltschäden erließ die Legislative Großbritanniens 1864 und 1874 die beiden Chlor-Alkali-Akten, welche diese Art der Entsorgung von Chlorwasserstoff verbot. Aufgrund dieses politischen Eingriffs wurde von Henry Deacon 1868 ein Prozess [5] (und 1875 eine Verbesserung [6]) zum Patent angemeldet, welcher es ermöglichte Chlorwasserstoff mit Luftsauerstoff zu Chlor und Wasser zu oxidieren. Diese als Deacon-Prozess bekannte Reaktion



wird mit Kupfer(II)oxid/Kupfer(II)chlorid katalysiert und ist mit einer Reaktionsenthalpie von -57 kJ/mol schwach exotherm. Der Prozess wird aus kinetischen Gründen bei einer Temperatur von ca. 700 K gefahren, erreicht dabei aus thermodynamischen Gründen jedoch nur Ausbeuten von knapp 70% [7].

Die Handhabung dieses extrem korrosiven Reaktionsgemisches ist zudem sehr problematisch, da der Kupferkatalysator bei diesen Temperaturen aufgrund der Flüchtigkeit der gebildeten Kupferchloride sehr schnell an Reaktivität verliert.

Der klassische Deacon-Prozess lässt sich in zwei Reaktionsschritte unterteilen:



Während die Bildung des Kupfer(II)chlorids (Chlorierungsschritt) ein exothermer Prozess ist, läuft die Bildung des Kupfer(II)oxids (Dechlorierungsschritt) endotherm ab. Unter der Annahme, dass diese Unterteilung des Deacon-Prozesses ebenfalls für andere Metalloxide gültig ist, führt dies bei der Suche nach alternativen Materialien neben den Aspekten der Stabilität und Aktivität bei tieferen Temperaturen zu weiteren Anforderungen an den Katalysator. Bei einer stärkeren Exothermie für die Chlorierung des Katalysators im ersten Schritt, hätte dies aufgrund der Energieerhaltung einen stärker endothermen Prozess für die Dechlorierung/Reoxidation im zweiten Schritt zur Folge, welcher höhere Reaktionstemperaturen erfordern würde. Wäre der erste Schritt hingegen nur schwach exotherm würde dies eine niedrigere Reaktionstemperatur erfordern, um die Lage des Gleichgewichts auf die Seite der chlorierten Phase zu schieben. Hiervon wäre die Geschwindigkeit der Reaktion stark beeinflusst.

In den folgenden Jahren wurde über veränderte Verfahrenstechniken und Ko-Katalysatoren versucht die Stabilität der Kupfer-basierten Katalysatoren zu erhöhen und die Reaktionstemperatur herabzusetzen (Shell-Chlor [8], BASF [9]). Es gab auch Versuche alternative Materialien großindustriell einzusetzen (Kel-Chlor-Verfahren von Kellog mit Stickstoffoxiden als Katalysatoren und Schwefelsäure als Transportmedium [10], MT-Chlor-Prozess von Mitsui Toatsu Chemicals mit $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ als Katalysator [11]). Jedoch konnte sich keiner dieser Prozesse im großtechnischen Maßstab durchsetzen. Vielmehr wurden sie weitestgehend durch Elektrolysemethoden unter der Verwendung von dimensionsstabilen Anoden (DSA, Übersichtsartikel in [12]) ersetzt. Der Energieverbrauch bei den kommerziell eingesetzten Elektrolysemethoden ist jedoch sehr hoch. Im Jahr 2005 bekamen Bayer & UhdeNora für die Entwicklung eines elektrochemischen Verfahrens für die Chlorrückgewinnung aus HCl mit einer Energieeinsparung von 30 % von der American Electrochemical Society einen Innovationspreis. Bei diesem

Verfahren wird eine Sauerstoffverzehrkatode eingesetzt, die wie eine integrierte Brennstoffzelle funktioniert und den bei der Elektrolyse entstehenden Wasserstoff mit Sauerstoff direkt zu Wasser umsetzt [13].

Trotz allem bleibt die elektrochemische Umsetzung von Chlorwasserstoff zu Chlor eine energie- und damit kostenintensive Methode, was die Elektrolysemethoden gerade in Hinblick auf steigende Energiepreise und Anforderungen an eine Reduktion des CO₂-Ausstoßes jedoch zunehmend unattraktiv macht.

Im Jahr 1999 meldete Sumitomo Chemical das Patent auf einen Prozess zur Darstellung von Chlor an, welches die heterogen katalysierte Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff (Deacon-ähnlicher Prozess) über Rutheniumkatalysatoren bei geringerer Reaktionstemperatur und höherer Aktivität als bis dato bekannt beinhaltete [14]. Bei diesem richtungsweisenden Prozess gelingt es, den Energieverbrauch gegenüber dem von Bayer & UhdeNora entwickelten Verfahren um weitere 85 % zu senken. Zudem ist es hierbei möglich, die Reinheit des Chlors (99.9 %) gegenüber der Chlor-Alkali-Elektrolyse (99.1 %) noch weiter zu erhöhen. Durch die Zyklisierung des Chlorrückgewinnungsprozesses können Ausbeuten von 100 % erreicht werden.

Als stabiler, langlebiger und bei tiefen Temperaturen aktiver Katalysator wird bei diesem Prozess auf Rutil (Titandioxid, TiO₂) geträgertes Rutheniumdioxid (RuO₂) eingesetzt. Hierbei wird die höchste Reaktivität erreicht, wenn beide Materialien in der Rutil-Phase vorliegen. Die eigentliche reaktive Spezies wurde von den Autoren als ultra-dünne, feinkristalline RuO₂-Schicht identifiziert [15, 16].

Als Variante zu diesem Katalysator patentierte Bayer im Jahr 2007 einen weiteren auf RuO₂-basierenden Katalysator zur heterogen katalysierten HCl-Oxidation mit Zinndioxid (Kassiterit, SnO₂) als Trägermaterial [17, 18]. Auch diese Modifikation zeigt eine langzeitstabile, hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen.

Kapitel 2

Motivation

In beiden großtechnischen Prozessen zur Darstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff (Elektrolyse sowie Gasphasenoxidation) wird als aktives Material Ruthenium in Form des Oxids verwendet. Ruthenium wird vor allem in der Elektronik (Computerfestplatten) eingesetzt (rund 75 % der Jahresproduktion 2010 [19]) und ist ein Element, dessen natürliche Ressourcen jedoch stark limitiert sind. Im Jahr 2008 betrug die Jahresproduktion von Ruthenium knapp 30 Tonnen bei einer Gesamt-Platingruppenmetall-Produktion von rund 440 Tonnen [20]. Als Nebenprodukt der Hauptedelmetalle ist Ruthenium direkt an die Förderung von Platin und Palladium gekoppelt, welche wiederum auch von der Nickelproduktion abhängen. Eine erhöhte Förderung von Ruthenium würde also direkt zu einem Preisverfall der Hauptedelmetalle führen und käme daher bei steigender Nachfrage an Ruthenium oder dessen Verknappung nicht in Frage.

Da Ruthenium und dessen Angebot einen direkten Einfluss auf die Basischemikalie Chlor haben, ist auf lange Sicht für die Deckung des Bedarfs an Rutheniumkatalysatoren im chemischen Sektor die Reduktion des Edelmetallgehalts im Katalysator oder gar das Erforschen neuer, edelmetallfreier Alternativen erforderlich.

Um eine möglichst effektive Verbesserung oder Entwicklung von Katalysatorsystemen zu erzielen, ist ein gutes Verständnis der bestehenden Katalysatoren notwendig. Neben einer genauen Charakterisierung gehören hierzu auch mechanistische und kinetische Untersuchungen an Modell- sowie realen Systemen, bevor Reaktor- und Prozess-Design erfolgen können.

Im Rahmen dieser Arbeit soll dazu das Verständnis der HCl-Oxidation auf atomarer Ebene anhand von modellkatalytischen Untersuchungen an Ruthenium-Einkristalloberflächen erlangt werden. Hierbei soll das Hauptaugenmerk auf der außergewöhnlichen Stabilität von RuO_2 unter den aggressiven Reaktionsbedingungen der HCl-Oxidation sowie der hohen Aktivität liegen.

Zunächst werden die dabei verwendeten, oberflächenempfindlichen Messmethoden zur Charakterisierung der aktiven Oberfläche kurz dargestellt. Darauf folgend werden Charakteristika und bereits aus der Literatur bekannte Erkenntnisse des Reaktionsverhaltens von RuO_2 vorgestellt, die Voraussetzung für eine grundlegende Beschreibung der HCl-Oxidation sind.

Die Untersuchungen dieser Arbeit erfolgen zunächst auf der auf kristallinen Pulvern dominierenden (110)-Oberflächenorientierung von RuO_2 . Die dort gewonnenen Erkenntnisse werden im Anschluss mit den Ergebnissen einer weiteren dominierenden Oberfläche, der $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche, verglichen und auf eine Allgemeingültigkeit hin diskutiert. Für beide Modelloberflächen werden bezüglich der Stabilität Messungen zur Untersuchung der Wechselwirkung der Oberfläche mit den Edukten sowie den Produkten der HCl-Oxidation gezeigt. Diese erfolgten sowohl ex-situ, also nach Behandlung unter (Ultra-)Hochvakuum-Bedingungen, als auch in-situ im Druckbereich einiger Millibar.

Um eine erste Korrelation von Struktur und Aktivität zu erhalten, wurden unter Reaktionsbedingungen simultan die strukturelle Stabilität sowie die Änderung der Gasphasenzusammensetzung im abgeschlossenen Reaktor als Maß für den Reaktionsfortschritt verfolgt.

Um einen Ansatz für die hohe Aktivität von RuO_2 bereits bei niedrigen Temperaturen zu entwickeln, wird die Aufklärung des Reaktionsmechanismus anhand von Untersuchungen auf atomarer Ebene betrachtet. Hierbei werden im Zusammenspiel zwischen Experiment und Theorie die aus energetischer Sicht limitierende Faktoren bei der HCl-Oxidation anhand von Koadsorptionsexperimenten herausgearbeitet.

Abschließend wird die Übertragbarkeit der gewonnenen Ergebnisse der Modelluntersuchungen auf Pulverkatalysatoren diskutiert. Hierbei werden die Ergebnisse aus der Literatur von Untersuchungen auf Pulverproben denen dieser Arbeit gegenübergestellt. Hierbei soll die Allgemeingültigkeit der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse überprüft werden. Zudem soll der Vergleich die außerordentliche Stellung von RuO_2 weiter herausstellen und Ansätze aus der Literatur

aufgezeigt werden, mit denen eine allgemeine Formulierung von Anforderungen an mögliche alternative Katalysatoren erhalten werden können. Dabei soll auch der klassische, auf Kupfer-Katalysatoren basierende Deacon-Prozess mit dem auf RuO_2 -Katalysatoren verglichen werden.

Teil II

Experimentelle Methoden und
Aufbauten

Kapitel 3

Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

3.1 Grundlagen

Um Informationen über das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Reaktanden sowie deren Bildung auf aktiven Festkörperoberflächen zu erhalten bietet sich die Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) an. Das Ziel von TD-Experimenten ist im Allgemeinen die Bestimmung von Bedeckungsgraden und Bindungsverhältnissen sowie der Aktivierungsenergie für die Desorption ΔE_{des}^* von Adsorbaten auf Oberflächen. Die im Folgenden beschriebenen Erläuterungen finden sich in der Literatur [21] wieder.

Bei TD-Experimenten wird eine Probenoberfläche bei niedriger Temperatur (unterhalb der Desorptionstemperatur) mit einem Adsorbat belegt. Dies geschieht durch Anbieten einer bestimmten Dosis (definiert als das Produkt aus Zeit und Druck¹) eines Gases. Nach Wiederherstellung von UHV-Bedingungen wird beim TD-Experiment die Probe mit einer linearen Heizrampe

$$T(t) = T_0 + \beta \cdot t \quad (3.1)$$

geheizt und die Desorption des Adsorbats (genauer dessen Masse/Ladung-Verhältnis m/e bzw. m/z) mittels eines Massenspektrometers zeitabhängig (und

¹Aufgrund der Messungenauigkeit der Ion-Gauge-Druckmessköpfe von $\pm 30\%$ wird die Dosis [L] (für Langmuir) entgegen der ursprünglichen Definition ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$) in dieser Arbeit als $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ mbar}\cdot\text{s}$ verwendet.

somit über die lineare Heizrampe auch temperaturabhängig) detektiert.

Unter der Annahme, dass die Adsorbat-Teilchen nicht untereinander wechselwirken und somit die Desorptionsparameter (wie z.B. die Aktivierungsenergie) unabhängig von der Bedeckung sind, kann die Desorptionsgeschwindigkeit (die sowohl bedeckungs- als auch temperaturabhängig ist) durch die Polanyi-Wigner-Gleichung formuliert werden

$$-\frac{d\sigma_i}{dt} = \nu_{(x)} \cdot \sigma_i^x \cdot e^{-\frac{\Delta E_{des}^*}{RT}}, \quad (3.2)$$

wobei σ_i die Oberflächenkonzentration der Adsorbatspezies i , ν der Frequenzfaktor, ΔE_{des}^* die Aktivierungsenergie der Desorption, x die Desorptionsordnung, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur in K sind.

Wird nun unter Berücksichtigung der linearen Heizrampe vorausgesetzt, dass das Desorptionsmaximum zu dem Zeitpunkt (bei der Temperatur) erscheint, wo die meisten Adsorbat-Substratbindungen pro Zeiteinheit thermisch dissoziieren (also die erste Ableitung nach der Zeit (der Temperatur) bei t_{max} (T_{max}) gleich null ist) und demnach *Gleichung 3.2* nach der Temperatur für $T = T_{max}$ abgeleitet wird, ergibt sich

$$\frac{\Delta E_{des}^*}{RT_{max}^2} = \frac{x \cdot \nu_{(x)}}{\beta} \cdot \sigma_{i,max}^{x-1} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{des}^*}{RT_{max}}}, \quad (3.3)$$

wobei $\sigma_{i,max}$ die Oberflächenkonzentration der Spezies i während des Desorptionsmaximums darstellt. Hierbei ist T_{max} die Größe, die sich unmittelbar aus den TD-Spektren bestimmen lässt.

Bezüglich der Desorptionsordnung x treten in der Praxis vier Typen häufiger auf:

$x = 1$ Bei der Desorption erster Ordnung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bruch der Adsorbat-Substrat-Bindung. Dieser Typ ist charakteristisch für die atomare Desorption oder der Desorption von molekular adsorbierten Spezies. Die Gestalt des Desorptions-Peaks ist asymmetrisch und das Temperaturmaximum T_{max} hängt von der Heizrate ab, ist jedoch unabhängig vom Bedeckungsgrad.

$x = 2$ Die Desorption zweiter Ordnung tritt auf, wenn die Rekombination von zwei Oberflächen-Fragmenten geschwindigkeitsbestimmend ist

(assoziative Desorption von Molekülen). Die Gestalt des Desorptionspeaks ist symmetrisch und das Temperaturmaximum T_{max} verschiebt bei gleich bleibender Heizrate mit steigendem Bedeckungsgrad zu tieferen Temperaturen.

$x = 0$ Die Desorption nullter Ordnung tritt auf, wenn die Oberflächenkonzentration der adsorbierten Teilchen für die Desorption nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies tritt bei der Desorption aus kondensierten Multilagen auf. Die Desorptionspeaks weisen eine stark asymmetrische Form auf. Einem exponentiellen Anstieg der Desorption mit Erhöhung der Temperatur folgt nach Überschreiten des Maximums (gleichbedeutend mit der annähernd vollständigen Desorption) ein nahezu senkrechter Abfall.

Desorptionen mit gebrochener Ordnung treten auf, wenn das Adsorbat zweidimensionale Inseln auf dem Substrat ausgebildet hat und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt das Entfernen eines Fragment von der Umrandung dieser Inseln ist. Charakteristisch hierfür ist die Verschiebung des Temperaturmaximums mit steigender Anfangsbedeckung zu höheren Temperaturen.

Neben der Bestimmung der Desorptionsparameter von adsorbierten Spezies kann TDS dazu verwendet werden so genannte TPR-Experimente (TPR = *Temperaturprogrammierte Reaktion*) durchzuführen. Hierbei werden zunächst ein oder mehrere Edukte (zeitgleich oder sequentiell) auf der Oberfläche adsorbiert und anschließend die Desorption möglicher Reaktionspezies in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem Massenspektrometer verfolgt. Somit können mittels TPR die erzeugten Produktspezies einer Reaktion identifiziert und die Aktivierungsenergien für die Desorption (und unter Annahme einer nicht aktivierten Adsorption auch die Adsorptionsenergie) der Edukte und Produkte einer Reaktion bestimmt werden. Über die Desorptionsreihenfolge der einzelnen Reaktanden können zudem Anhaltspunkte über den Reaktionsmechanismus einer Reaktion erhalten und Aussagen über die energiereichsten (Desorptions-) Prozesse der Reaktion getätigt werden.

3.2 Massenspektrometer mit Ionenzähltechnik

Im Rahmen einer von mir betreuten Bachelor-Arbeit von P. P. T. Krause [22] wurde in dieser Arbeit ein Massenspektrometer mit gepulster Ionenzähltechnik in Betrieb genommen. Bei diesem neu an der Kammer installierten Massenspektrometer der Firma Hiden-Analytical handelt es sich um ein Quadrupol-Massenspektrometer mit gepulster Ionenzähltechnik für positive Ionen, wie es schematisch in *Abbildung 3.1* zu sehen ist. Die Elektronenstoß-Ionenquelle besitzt ein Iridium-Filament mit Oxidbeschichtung, das aufgrund der geringen Austrittsarbeit für Elektronen bei niedrigen Filamentströmen betrieben werden kann. Dies soll Stabilität gegenüber korrosiven Gasen wie Chlor und Chlorwasserstoff gewährleisten, da Reaktionen mit und am Filament aufgrund der geringeren Betriebstemperatur reduziert werden. Zur Detektion besitzt das QMS sowohl einen Faraday-Käfig als auch einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEM) mit positiver Ionenzähltechnik. Hierbei wird der pro Ion über den Sekundärelektronenvervielfacher ausgelöste Strom so schnell gepulst abgegriffen, dass somit einzelne Ionen gezählt und damit hohe Empfindlichkeiten erreicht werden können. Mit diesem Detektor ist es möglich einen Massenbereich bis 300 amu (atomic mass units) abzufahren. Um während eines Experiments (TDS oder unter Reaktionsbedingungen) mehrere Spezies parallel detektieren zu können, werden die einzelnen Masse/Ladung-Verhältnisse sehr schnell, sequentiell detektiert (MID = *multiple ion detection*). Hierbei kann jede Spezies mit unterschiedlichen Einstellungen für Ionenquelle und Detektor gemessen werden, womit die Empfindlichkeit für schlechter ionisierbare Spezies (aufgrund des niedrigen Wechselwirkungsquerschnitts mit den ionisierenden Elektronen) gezielt erhöht werden kann.

Um sicherzustellen, dass nur die desorbierenden Spezies von der Probe und nicht vom Probenhalter detektiert werden, befindet sich eine Tülle mit einer schmalen Apertur (Öffnung mit 2 mm Durchmesser) zwischen dem Massenspektrometer und der Probe. Der Abstand zwischen Probe und Tülle beträgt hierbei während einer typischen Messung ca. 1 mm. Sind Pump- und Heizgeschwindigkeit ausreichend groß, so können Readsorptionseffekte bzw. Desorption von den Kammerwänden vernachlässigt werden. Zudem kann die Ummantelung des Massenspektrometers (Cryo-Schild) mit flüssigem Stickstoff stark gekühlt werden, was zu einem Auskondensieren von Molekülen führt, die nicht senkrecht bzw. innerhalb eines schmalen Winkelfensters von der Probe her desorbieren.

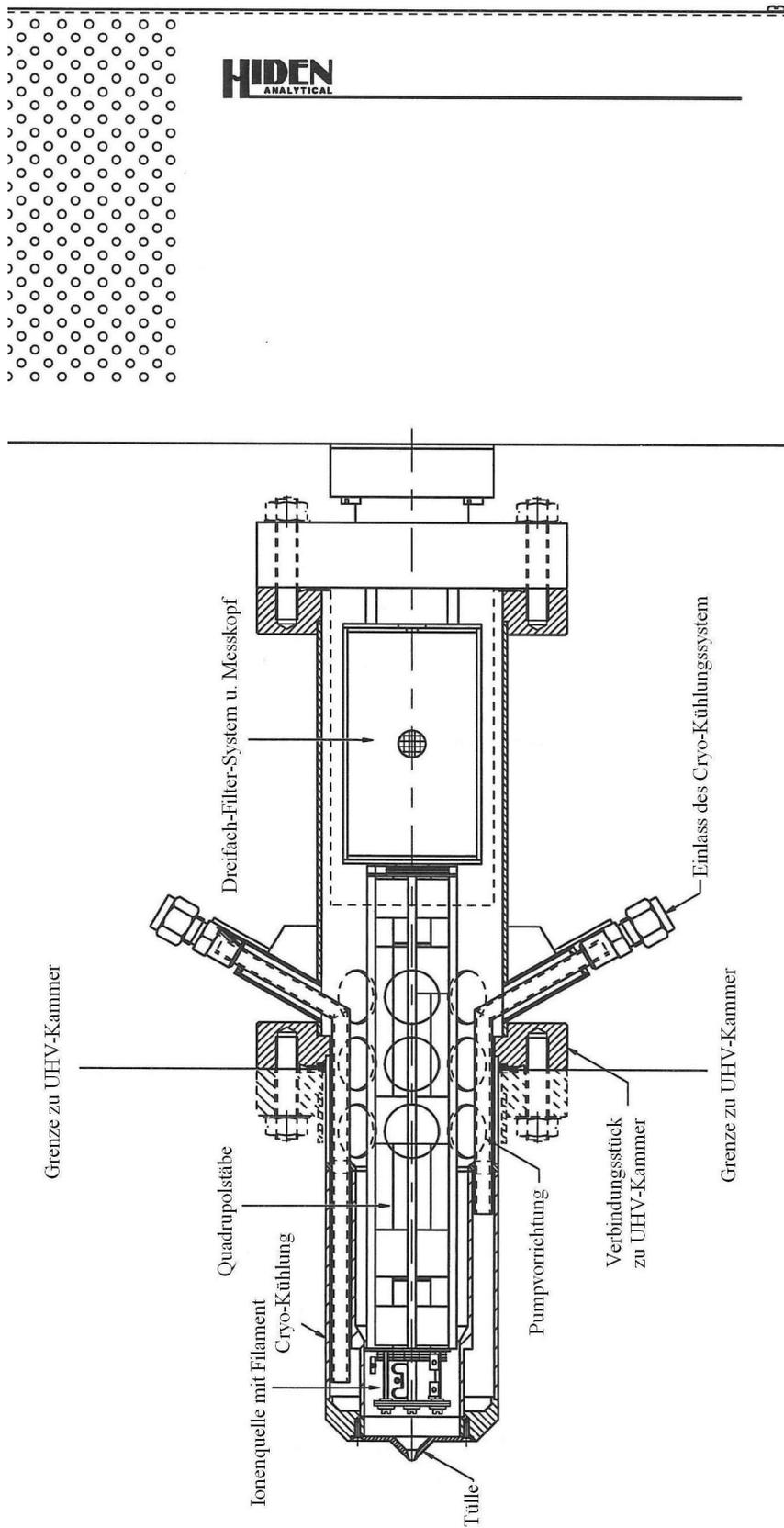


Abbildung 3.1: Abgeänderte technische Zeichnung des Massenspektrometers mit Erlaubnis der Firma HIDEN-Analytical [22].

Kapitel 4

Beugungsmethoden

Um Informationen über periodisch angeordnete Strukturen zu erhalten, bieten sich klassische Beugungsmethoden an. Hierzu gehören z.B. die Beugung mit Elektronen oder Röntgenstrahlen. Beide Methoden können oberflächenempfindlich in der Strukturanalyse eingesetzt werden. Die folgenden Erläuterungen sind der Literatur entnommen [23–27].

Allgemein gilt für die Beugung von ebenen Wellen (oder wellenähnlichen Teilchen wie Elektronen oder Neutronen) an periodischen angeordneten Atomen, dass nach dem Gesetz von Bragg für eine konstruktive Interferenz der gebeugten, ebenen Wellen die Beziehung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (4.1)$$

mit n als Beugungsordnung, λ als Wellenlänge, d als Abstand zwischen den Atomen und dem Winkel θ gegeben sein muss. Die Position jedes Atoms, das hierbei als einzelner Streuer betrachtet wird lässt sich über

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (4.2)$$

eindeutig beschreiben, wobei \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 die primitiven Gittervektoren der Einheitszelle im Realraum darstellen.

Bei der Betrachtung der Beugungsmaxima, also der Abbildung des Realraums im reziproken Raum, kann auch hier jeder Punkt im reziproken Raum über

$$\vec{g} = h \vec{a}_1^* + k \vec{a}_2^* + l \vec{a}_3^* \quad (4.3)$$

mit (h, k, l) als Millersche Indizes und mit \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* und \vec{a}_3^* als primitive Gittervektoren der Einheitszelle des reziproken Raums beschrieben werden.

Für eine elastische Beugung wie sie in *Abbildung 4.1* dargestellt ist, muss die Energieerhaltung nach

$$|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} = |\vec{k}_g| \quad (4.4)$$

für die einfallende Welle \vec{k}_0 und die ausfallende Welle \vec{k}_g gelten, der Betrag der beiden Vektoren also gleich sein. Ebenfalls muss die Impulserhaltung

$$\vec{g} = \Delta\vec{K}_g = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad (4.5)$$

mit dem Impulsübertrag nach

$$\vec{k}_g - \vec{k}_0 = \Delta\vec{K}_g \quad (4.6)$$

gewährleistet sein.

Die Verknüpfung des reziproken Raums mit dem Realraum mit den Kriterien für konstruktive Interferenz geben die Laue-Bedingungen

$$\Delta\vec{K}_g \cdot \vec{a}_1 = 2\pi \cdot h \quad (4.7)$$

$$\Delta\vec{K}_g \cdot \vec{a}_2 = 2\pi \cdot k \quad (4.8)$$

$$\Delta\vec{K}_g \cdot \vec{a}_3 = 2\pi \cdot l \quad (4.9)$$

an. Im Folgenden soll die Lösung der drei Laue-Bedingungen zusammen mit der Verknüpfung nach *Gleichung 4.5* beim Abbilden des Realraums im reziproken Raum in Abhängigkeit von der Dimensionalität betrachtet werden. Für drei Dimensionen, also einen unendlich ausgedehnten Einkristall, ist nach den Laue-Bedingungen die Lösung eindeutig (3 Gleichungen, 3 Unbekannte). Die Abbildung des Atomgitters des Realraums im reziproken Raum ist ebenfalls ein Punktgitter (Bragg-Reflexe).

Für den Fall einer zwei-dimensionalen Fläche gilt dies nicht mehr. Hierbei ist der Impulsübertrag senkrecht zur Fläche frei (nicht bestimmt, da 2 Gleichungen, 3

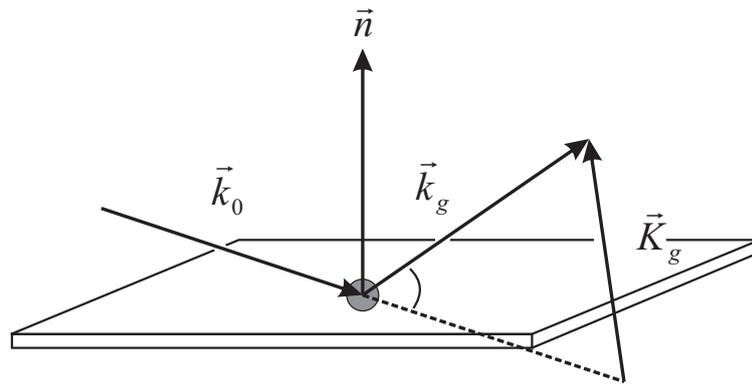


Abbildung 4.1: Beugung des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_0 an einem Streuer mit ausfallendem Wellenvektor \vec{k}_g . Aufgrund der Energieerhaltung bei elastischen Streuprozessen müssen die Beträge der beiden Vektoren gleich sein. Der als $\Delta\vec{K}_g$ bezeichnete Vektor entspricht dem Impulsübertrag und der Winkel 2θ dem Beugungswinkel. Zur Orientierung ist zudem der Normalenvektor \vec{n} der Fläche eingezeichnet.

Unbekannte). Die Lösung entspricht einer Geraden, weshalb die Abbildung der Fläche des Realraums im reziproken Raum auch als Stangenwald bezeichnet wird. Wird nun ein Einkristall mit oberflächenempfindlichen Beugungsmethoden betrachtet, so ist die Abbildung der Oberfläche (die auch einen Volumenanteil enthält) des Realraums im reziproken Raum eine Überlagerung der beiden zuvor beschriebenen Fälle. Es bilden sich Stangen aus, die erhöhte Intensitäten im Bereich der Bragg-Reflexe aufweisen. Diese werden auch als *crystal truncation rods* (CTR) bezeichnet.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten oberflächenempfindlichen Beugungsmethoden sollen im Folgenden vorgestellt werden.

4.1 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Grundlagen

Die elastische Streuung von Elektronen im Energiebereich von $E = 20$ eV bis $E = 400$ eV an einer Einkristalloberfläche wird als LEED (= *Low Energy Electron Diffraction*) bezeichnet. Sie dient zur qualitativen und quantitativen Bestimmung periodischer Anordnungen von Atomen an der Probenoberfläche [27]. Die

De Broglie-Wellenlänge λ dieser Elektronen nach

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E}} \quad (4.10)$$

mit m_e als Elektronenmasse, E der Energie und h als Plancksches Wirkungsquantum liegt zwischen 300 pm und 60 pm und ist damit in der Größenordnung der Gitterabstände in Festkörpern. Wie in *Abbildung 4.2* gezeigt, beträgt in Festkörpern die mittlere freie Weglänge von Elektronen dieses Energiebereichs wenige Monolagen. Verantwortlich für diese geringe Eindringtiefe sind inelastische Streuprozesse (z.B. Anregung von Plasmonenschwingungen) [28].

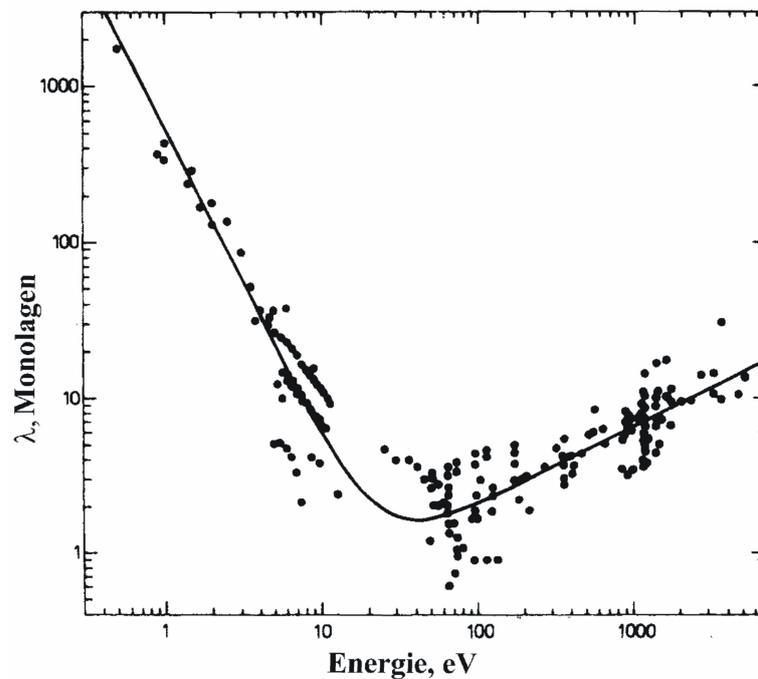


Abbildung 4.2: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern als Funktion ihrer Energie. Geänderte Abbildung nach [28].

Die Atome der Oberfläche eines Kristalls können als periodisch regelmäßig angeordnete Streuzentren betrachtet werden. Die elastische Streuung findet aufgrund der geringen Eindringtiefe der verwendeten langsamen Elektronen ausschließlich an den obersten Atomlagen statt. Die Beugungsmaxima der konstruktiv interferierenden Elektronenwellen werden auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet. Das so erhaltene LEED-Bild ist ein Abbild der zweidimensional periodischen Oberflä-

chenstruktur im reziproken Raum.

Für die quantitative LEED- $I(V)$ -Analyse werden zur Bestimmung der Oberflächenstrukturen die Intensitäten I der verschiedenen Beugungsreflexe in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung V der von einem Filament emittierten Elektronen aufgenommen und mit denen theoretisch errechneter Messdaten verglichen. Zur Beurteilung der Übereinstimmung der experimentell ermittelten und theoretisch aus einem Strukturmodell berechneten $I(V)$ -Kurven, wird die R -Faktoren-Analyse (R steht hierbei für *reliability*) angewendet. Hierbei wird die Differenz zwischen Messwert und berechnetem Wert gebildet, je nach Verfahren mit Steigung oder Intensität gewichtet und für jeden Reflex normiert. Durch Aufsuchen des Minimums des R -Faktors durch Variation einer oder mehrerer Parameter lassen sich Atomabstände auf weniger als 0.01 nm bestimmen. Der zumeist verwendete R -Faktor stammt von J. B. Pendry (R_P) [29]. Hierbei werden die Abweichungen der Energien zwischen Theorie und Experiment gewichtet, bei denen ein Intensitätsmaximum durchlaufen wird.

Werte von $R_P \leq 0.2$ werden als gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie angesehen (d.h. das zugrunde liegende Strukturmodell ist sehr zuverlässig), während bei $R_P \geq 0.5$ das Strukturmodell im Allgemeinen nur geringe Ähnlichkeit mit der tatsächlichen Oberflächenstruktur besitzt. Allerdings können für komplizierte Strukturen R_P -Werte von 0.45 bereits eine Übereinstimmung der wesentlichen Strukturparameter bedeuten.

LEED-Setup

In dieser Arbeit wurde eine kommerzielle Drei-Gitter-Optik (SPECS) mit eingebauter dreilinsiger Elektronenkanone verwendet, wie sie schematisch in *Abbildung 4.3* dargestellt ist. Die Elektronen werden thermisch aus einem LaB₆-Kristall (Filament) emittiert und durch die gegenüber der Erde negative Primärspannung U_P auf die Energien langsamer Elektronen beschleunigt. Das positive Anodenpotential U_A bündelt die Elektronen. Der entstehende Strahl wird durch drei elektrostatische Linsen fokussiert. Durch eine negative Wehnelt-Spannung U_W an einer unmittelbar hinter der Anode angeordneten Linse kann die Qualität des Elektronenstrahls beeinflusst werden. Der Elektronenstrahl trifft dann auf die auf Erdpotential liegende Probe und wird an dieser gebeugt. Die Halbkugel zwischen Probe

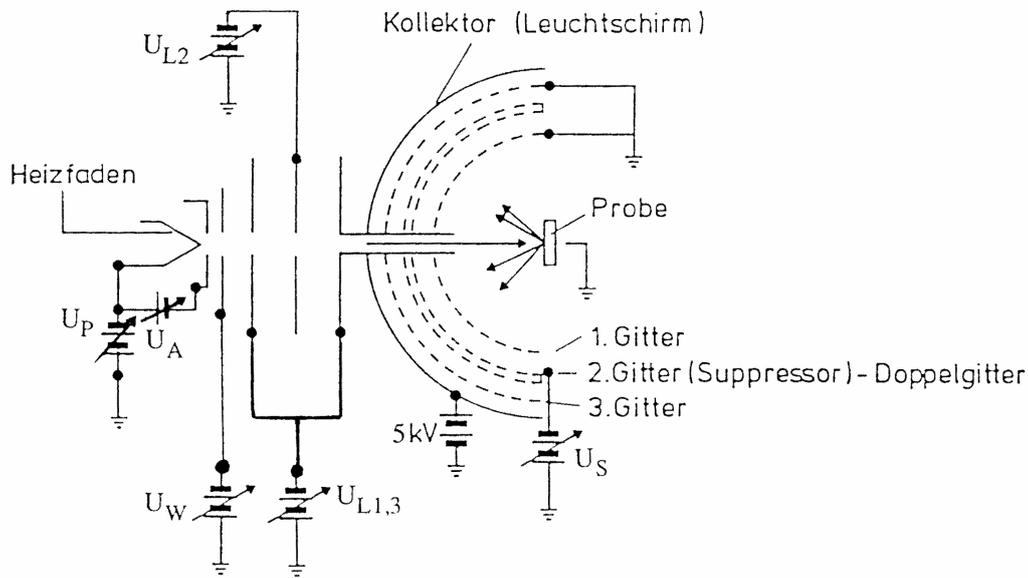


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Drei-Gitter-LEED-Optik nach [27].

und erstem Gitter wird durch Erdung des Gitters elektrisch feldfrei gehalten. Der inelastische Anteil der zurückgestreuten Elektronen wird durch ein Doppeltgitter (Suppressor) herausgefiltert, das auf negativem, ca. 15 % von der Primärspannung betragenden Potential U_S liegt. Der elastische Anteil passiert ein weiteres, auf Erdpotential liegendes Gitter und trifft dann nach Durchlauf einer konstanten Beschleunigungsspannung von 5 kV auf einen fluoreszierenden Leuchtschirm. Das entstehende Beugungsbild wird von einer hochempfindlichen CCD-Kamera (PCO SensiCam, Peltierelement-gekühlt) auf der von der Probe abgewandten Seite des Schirms aufgenommen (backview-LEED) und kann direkt auf einem Monitor beobachtet werden. Die Aufnahme und Aufarbeitung der LEED-Daten erfolgt mit einer von Dr. M. F. Opheys entwickelten Software (AIDA-PC 95 bzw. EE2000, derzeit vertrieben durch die Firma SPECS), die anschließende Strukturanalyse mit einem von W. Moritz entwickelten Programmcode [30].

4.2 Oberflächen-Röntgenbeugung (SXR D)

Grundlagen

Bei der Oberflächen-Röntgenbeugung (SXR D = *surface x-ray diffraction*) wird die Oberfläche bei geringem Einfallswinkel (kleiner 1°) monochromatischer Rönt-

genstrahlen ausgesetzt und die Beugungsreflexe periodisch angeordneter Strukturen mit dem Detektor des Diffraktometers abgefahren. Die Streuung stellt hierbei eine Mittelung über die an verschiedenen Orten der Probe vorhandenen Abweichungen der periodischen Grundstruktur (Defekte, Terrassengrößen etc.) dar.

Um Wellenlängen λ im Bereich von Gitterabständen in Festkörpern zu erhalten, muss die Energie nach

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4.11)$$

mit c als Lichtgeschwindigkeit und h als Plancksches Wirkungsquantum im keV-Bereich liegen. Für eine Anregungsenergie von 20 keV, wie sie in den Messungen im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, wird somit eine Wellenlänge von ca. 0.62 Å erhalten.

Parallel zur Oberflächenebene kann der Kristall als unendlich ausgedehnt betrachtet werden. Demzufolge wird wie beim unendlichen Kristall nur für diskrete, ganzzahlige (h, k) -Werte Intensität beobachtet. Senkrecht dazu finden sich aufgrund der geringen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen bei kleinen Einfallswinkeln Intensitäten entlang der CTR (crystal truncation rods), wie sie in *Abbildung 4.4* gezeigt sind [31]. Hierbei wurden eine Schar von Beugungs-Scans entlang der K -Richtung des Kristalls im reziproken Raum (K -Scan) für $H = 0$ gemessen, wobei der Wert für L schrittweise erhöht wurde. Die Intensitäten dieser Schar von K -Scans sind hierbei farbkodiert gezeigt, wobei geringe Intensitäten blau und hohe Intensitäten rot dargestellt sind.

Wächst auf solch ein Substrat eine dünne, periodisch angeordnete Überstruktur mit abweichenden Gitterparametern (inkommensurates Wachstum) auf, so finden sich im Beugungsbild zusätzlich zu den CTR des Substrats die der Überstruktur. Deren Beugungsreflexe können nun in Abhängigkeit der bekannten Substrat-Gittervektoren beschrieben und bestimmt werden.

In-situ SXR D unter harschen Reaktionsbedingungen

Soll unter Reaktionsbedingungen (*in-situ*) bei höheren Drücken (mbar-Bereich) die strukturelle Stabilität des Einkristall-Katalysators verfolgt werden, so bietet sich als Methode der Wahl SXR D an. Im Gegensatz zur Elektronenbeugung werden Röntgenstrahlen nicht von der Gasphase beeinflusst. Daher ist SXR D eine hervorragende Methode für *in-situ* durchgeführte Aktivität-Struktur-Korre-

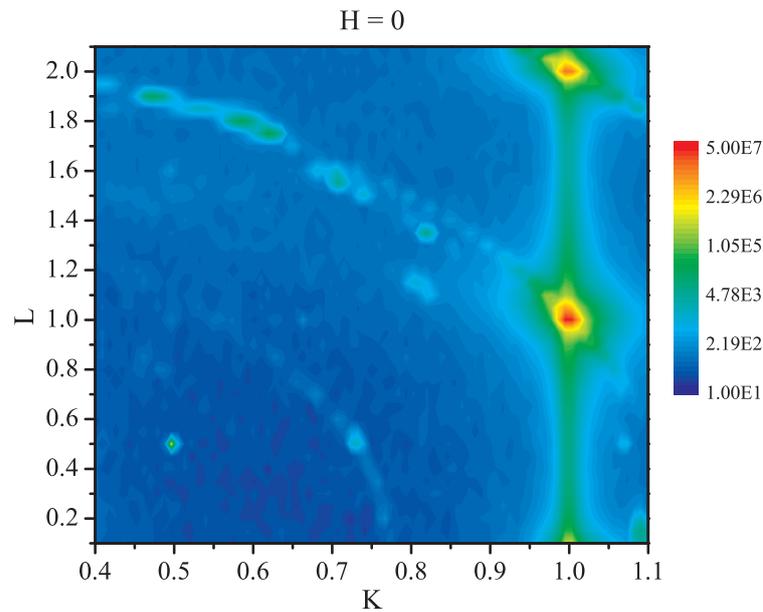


Abbildung 4.4: Darstellung der CTR (crystal truncation rods) von Ru(0001). Die Intensitäten einer Schar von K-Scans bei konstantem H-Wert ($H = 0$) in Abhängigkeit vom L-Wert werden farbkodiert gezeigt. Geringe Intensitäten werden blau, hohe Intensitäten rot dargestellt [31].

lationen, wenn zeitgleich der Reaktionsfortschritt verfolgt wird. In *Abbildung 4.5 a)* ist das Messprinzip am Beispiel der HCl-Oxidation schematisch dargestellt. Während die strukturelle Information des Katalysators unter Reaktionsbedingungen mittels in-situ SXRD erhalten wird, kann über on-line Massenspektrometrie der Fortschritt der Reaktion verfolgt werden.

Sämtliche in dieser Arbeit dargestellten SXRDMessungen wurden an der Beamline ID03 am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Zur Handhabung des korrosiven Reaktionsmediums der HCl-Oxidation wurde hierfür im Rahmen des Projekts von Balmes et al. eigens ein neuer Batch-Reaktor entwickelt, dessen Skizze in *Abbildung 4.5 b)* dargestellt ist [32]. Werden gewöhnlich SXRDKammern mit röntgen-durchlässigen Beryllium-Fenstern verwendet, so wurde bei dieser Reaktionskammer ein 360° -Aluminium-Fenster verwendet, um die Beständigkeit gegenüber HCl gewährleisten zu können.

Der Reaktor kann sowohl unter UHV- als auch unter Hochdruckbedingungen im mbar-Bereich betrieben werden. Hierzu kann ein Schieber zwischen Pumpensys-

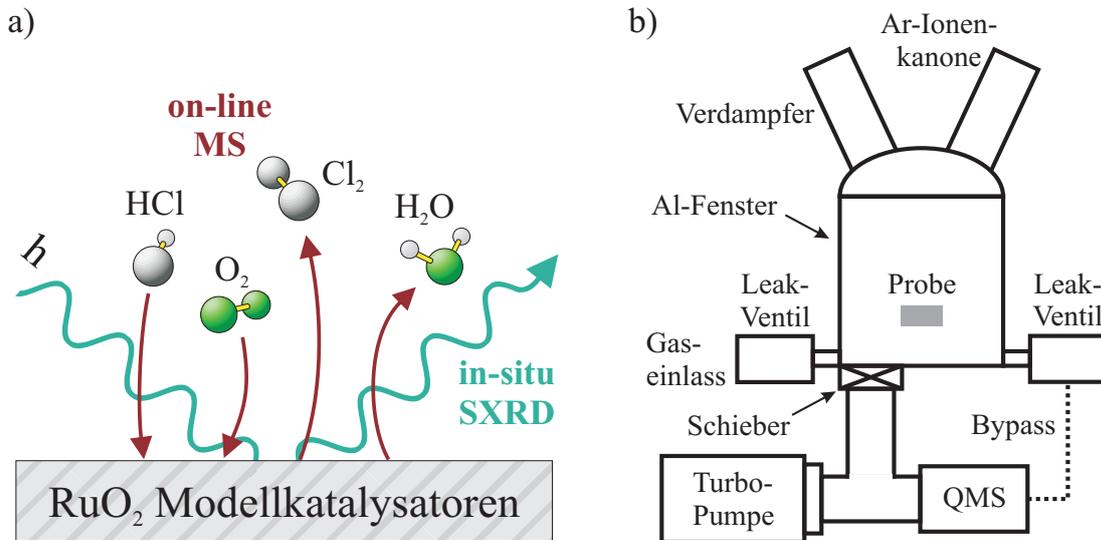


Abbildung 4.5: a) Messprinzip der in-situ durchgeführten Aktivität-Struktur-Korrelation bei der HCl-Oxidation. Während die strukturelle Information unter Reaktionsbedingungen mit in-situ SXRD erhalten wird, kann über on-line Massenspektrometrie der Reaktionsfortschritt verfolgt werden. b) Skizze der an der Beamline ID03 am ESRF in Grenoble (Frankreich) befindlichen Batch-Reaktors zur Verfolgung der HCl-Oxidation. Geänderte Abbildung nach [32].

tem und Reaktorkammer geschlossen werden (Batch-Betrieb). Über ein Leak-Ventil kann das gasförmige Reaktionsgemisch in die Kammer eingelassen werden. Zudem können über einen Bypass während der Reaktion kontinuierlich oder sequentiell geringe Volumina des Reaktionsgemisches in den UHV-Teil der Kammer überführt und dort mittels eines Restgasanalysators (QMS) die Veränderung der Gasphasenzusammensetzung *on-line* verfolgt werden. Über die Änderung der Partialdrücke der Edukte und Produkte können dann katalytische Kenngrößen wie die so genannte *turn over frequency* (TOF) bestimmt werden, deren Herleitung in *Anhang A* beschrieben wird.

Kapitel 5

Röntgen- Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie (XPS = *X-ray photoelectron spectroscopy*) beruht auf dem photoelektrischen Effekt, für dessen Beschreibung A. Einstein den Nobelpreis für Physik 1921 erhielt [33]. Hiermit ist es möglich elementspezifische Informationen eines Materials zu erhalten. Aber erst durch die Arbeiten von K. Siegbahn auf dem Gebiet der hochauflösenden Elektronenspektroskopie (Nobelpreis für Physik 1981 [34]) wurde es mit XPS möglich, neben der chemischen Zusammensetzung des Materials auch Informationen über die chemische Umgebung einzelner Elemente und über deren elektronische Struktur zu erhalten [26, 35].

5.1 Grundlagen

Werden Materialien der Röntgenstrahlung (Photonen) ausgesetzt, so kann es zur Anregung von Elektronen kommen. Bei ausreichender Energie können Elektronen dabei über ihr Vakuumniveau angeregt werden und damit aus dem Material herausgelöst (emittiert) werden. Dieser Prozess ist in *Abbildung 5.1* dargestellt. Hierbei sind Probe und Spektrometer elektronisch kontaktiert, wodurch sich ihre Fermi-Niveaus angleichen. Wird ein Elektron der Probe nun mit einem Photon der Energie $h \cdot \nu$ angeregt, so muss zunächst die Energie bis zum Fermi-Niveau (definiert als die Bindungsenergie E_B) und von dort die Energie bis zum Vakuum-

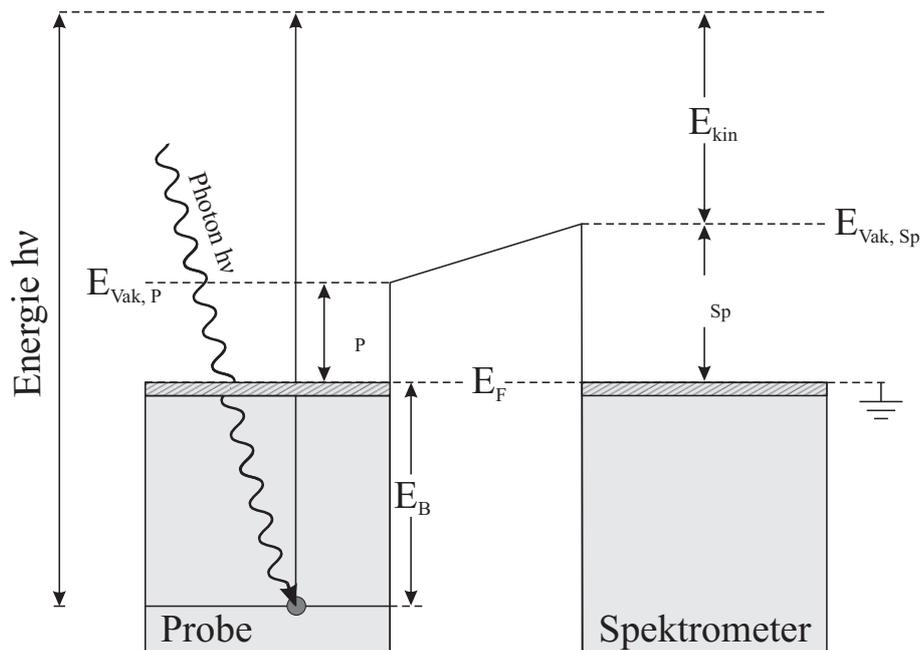


Abbildung 5.1: Energieniveau-Schema eines typischen XP-Experiments für Probe und Spektrometer nach [26].

Niveau (definiert als die Austrittsarbeit der Probe ϕ_P) überwunden werden. Die verbleibende Energie trägt das emittierte Elektron als kinetische Energie. Wird dieses nun detektiert, so geht die Austrittsarbeit des Spektrometers (ϕ_{Sp}) in die gemessene kinetische Energie mit ein. Für die am Spektrometer detektierte kinetische Energie der Elektronen gilt dann

$$E_{kin} = h \cdot \nu - EB - \phi_{Sp} \quad (5.1)$$

Dieser Einfluss des Spektrometers auf die gemessenen kinetischen Energien lässt sich durch Kalibrieren auf ein Standard-Material mit einem Elektronenniveau mit bekannter Bindungsenergie (meist das Au 4f -Niveau) egalisieren. Eine in dieser Arbeit verwendete Alternative ist das Messen des Fermi-Niveaus. Dessen Lage wird hierbei direkt vor oder nach einer Messung mit identischen Einstellungen bestimmt und als Nullpunkt der Bindungsenergieskala definiert. Diese befindet sich bei metallischen Proben im Wendepunkt der abfallenden Kurve beim Übergang vom Valenzband in das Leitungsband.

5.2 Rumpfniveau-Spektroskopie (HRCLS)

Um Informationen über die chemische Umgebung von Elementen zu erhalten, kann die Rumpfniveau-Spektroskopie (HRCLS = *high resolution core level shift spectroscopy*) eingesetzt werden. Hierbei werden die Veränderungen der Bindungsenergien der kernnahen Elektronen in Abhängigkeit der chemischen Umgebung betrachtet. Da Valenzelektronen ebenfalls Elektronendichte in Kernnähe besitzen und damit die Ladung des Kerns teilweise abschirmen, ändert sich die effektive Kernladung, wenn sich die Valenzelektronendichte verändert. Dies wiederum wirkt sich direkt auf die kernnahen Elektronen aus.

Die Näherung, dass

$$E_B \approx -\varepsilon_k, \quad (5.2)$$

also die Bindungsenergie annähernd der Orbitalenergie ε_k entspricht, stammt aus dem Koopmans-Theorem [36]. Hierbei wird angenommen, dass die Energieniveaus der verbleibenden Elektronen im Endzustand (*final state*, also nach dem Emittieren des Photoelektrons) sich nicht ändern (*frozen orbital approximation*). Damit ist die während des Auslösens des Photoelektrons stattfindende Relaxation der elektronischen Struktur und die damit einhergehende Orbitalenergieänderung mit in der Bindungsenergie enthalten. Zudem werden Wechselwirkungen der Photoelektronen mit anderen Elektronen (wie z.B. interne Anregung oder Sekundärelektronenemission) ausgeschlossen.

Somit werden chemische Verschiebungen in der Regel als Veränderung der Orbitalenergien (*initial states*) durch die chemische Umgebung bei gleich bleibenden Energieniveaus der verbliebenen Elektronen nach

$$\Delta E_B \approx -\Delta\varepsilon_k, \quad (5.3)$$

diskutiert. Es existieren aber auch Ausnahmen, wo die Wechselwirkung der austretenden Elektronen mit dem Material zur Bildung von so genannten Satelliten führt (Anregung von Plasmomen, also Elektronengas-Schwingungen oder Adsorbatschwingungen). Ein Beispiel hierfür ist die Gestalt des Ru 3d-Spektrums [37]. Alle in dieser Arbeit gezeigten HRCL-Spektren wurden an der Beamline I311 am MAX-lab der Universität in Lund (Schweden) aufgenommen (siehe auch Referenz [38]). Hierbei wurde eine möglichst geringe Photonenenergie gewählt,

um sehr oberflächenempfindlich messen zu können (siehe auch Austrittskurve für Elektronen in Abbildung 4.2). Daher wurden die Anregungsenergien für die Cl 2p-Spektren auf 250 eV, die der Ru 3d-Spektren auf 380 eV und die der O 1s-Spektren auf 580 eV festgelegt. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass die Erfassung der Photoelektronen mit den resultierenden, geringen kinetischen Energien nur noch qualitativ und nicht quantitativ erfolgen kann, da langsame Elektronen beim Austreten erheblich stärker mit dem Material wechselwirken und daher nur anteilig detektiert werden können. Dies könnte mit einer Erhöhung der kinetischen Energie (durch Erhöhung der Photonenenergie) verhindert werden, jedoch führt dies zu einem höheren Anteil an Elektronen aus dem Volumenmaterial, was zur Unterdrückung der Elektronen (und damit auch der Information) der Oberfläche führen würde.

Die Gestalt eines XP-Spektrums setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen: der Verbreiterung des Signals durch einen Lorentz-Faktor (LFWHM, resultierend aus der endlichen Lebensdauer des Kern-Loch-Paares), der Verbreiterung durch einen Gauss-Faktor (GFWHM, bedingt durch das Gerät) und einem Asymmetrie-Term (α , resultierend durch die Anregung von Elektronen nahe des Fermi-Niveaus in das Valenzband durch die emittierenden Photoelektronen) [35]. Hinzu kommt zudem noch ein zu korrigierender Untergrund, der durch die Überlagerung mit gebildeten Sekundärelektronen zustande kommt.

Die Dekonvolution (mathematische Entfaltung) der Spektren bei der Analyse der Spektren erfolgte mit dem Programm *FitXPS* (Version 2.12) [39], wo für jede vermutete Spezies die Parameter für die Bindungsenergie, Intensität, Gauss- und Lorentz-Halbwertsbreite sowie der Asymmetrie eingegeben werden können. Innerhalb der zuvor festgelegten Grenzbereiche der einzelnen Parameter fittet das Programm im Anschluss selbstständig die Signale dem gemessenen Spektrum an. Die erhaltenen Parameter mussten im Anschluss auf Plausibilität überprüft werden. Hierbei galt es auf Konsistenz für alle Spektren einer Messserie zu achten. So sollten der Asymmetriefaktor sowie der Geräte-abhängige Gauss-Faktor für jede Spezies eines Elements in einer Messreihe jeweils gleich sein. Zudem sollten sich Veränderungen der Halbwertsbreiten nur dann ergeben, wenn diese durch z.B. Wasserstoffbrückenbindungen verursacht werden konnten.

Kapitel 6

Experimenteller Aufbau an der Universität Gießen

Die LEED- und TDS-Messungen wurden in der von H. Bludau im Rahmen seiner Dissertation [40] entworfenen und gebauten UHV-Apparatur durchgeführt. *Abbildung 6.1* zeigt einen Schnitt in Aufsicht sowie eine Seitenansicht der zylinderförmigen Messkammer. Diese wird durch eine mit Korrosivgas-beständigem Öl betriebene Drehschieberpumpe (erreichbarer Vordruck: 1×10^{-2} mbar), eine Turbomolekularpumpe (Varian TV551) und eine Titansublimationspumpe gepumpt. Der nach dem Ausheizen (40 h bei 150 °C) durch dieses Pumpensystem erzielte Basisdruck beträgt weniger als 9×10^{-11} mbar. Das in der Kammer immer vorhandene Restgas setzt sich aus H_2 , H_2O , CO und CO_2 zusammen. Der Restgasdruck während der Messungen betrug weniger als 7×10^{-10} mbar.

Die Probe befindet sich auf dem Probenhalter im Zentrum der Messkammer, der am Ende eines in fünf Freiheitsgraden beweglichen Manipulators montiert ist. Sie ist ein als zylinderförmige Scheibe geschnittener Ru-Einkristall, der mit seitlichen Schlitzen versehen ist. Über diese Schlitze ist die Probe mit zwei Wolframdrähten (Durchmesser 0.3 mm) befestigt, die an zwei Tantalstiften (Steher; Durchmesser 2 mm) punktgeschweißt sind. Letztere sind in zwei elektrisch voneinander und von der Apparaturerde isolierte Kupferblöcke geschraubt, die über ein Saphirplättchen (elektrisch isolierend) in thermischem Kontakt mit einem zweiten Kupferblock (Kühlblock) stehen. Eine Kupferlitze verbindet den Kühlblock mit einem Kühlfinger, an dem ein kommerzieller He-Kryostat angeschlossen werden kann, der in dieser Arbeit jedoch nur mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel be-

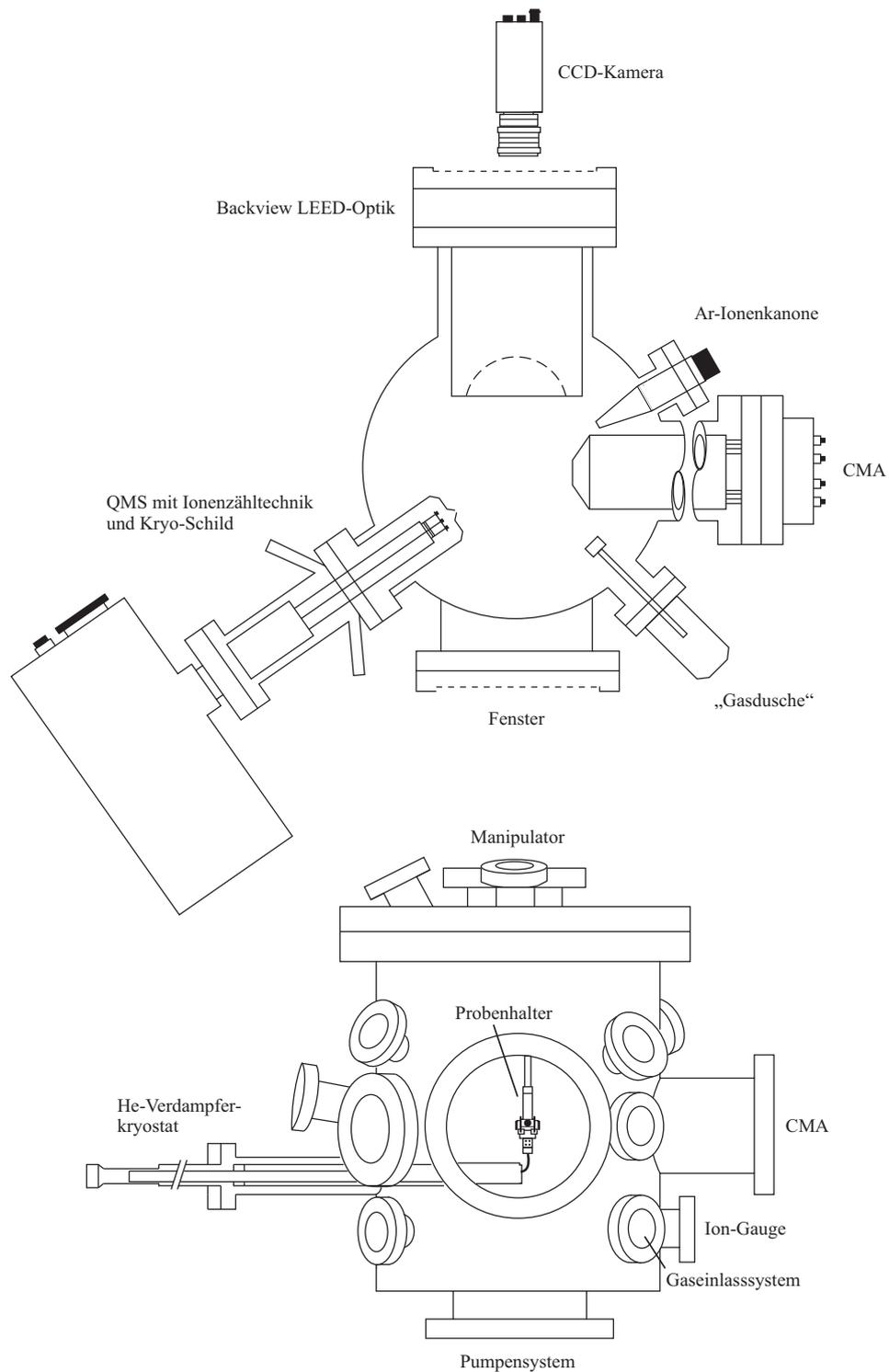


Abbildung 6.1: Skizze der an der JLU-Gießen verwendeten UHV-Apparatur. Geänderte Abbildung nach [40].

trieben wurde. An der Rückseite der Probe wird ein NiCr/Ni-Thermoelement („K-Typ“) zur Temperaturmessung angeschweißt. Als Temperatur-Referenz wurde Eis verwendet. Ein PID-Temperaturregler erlaubt das Einstellen konstanter Temperaturen sowie das Fahren von Temperaturrampen verschiedener Heizraten mit frei wählbaren Start- und Endtemperaturen. Die auf diese Weise minimal erreichbare Temperatur betrug ca. 110 K, die maximale Temperatur ca. 1300 K. Zusätzlich ist an der Apparatur eine „Gasdusche“ installiert, mit deren Hilfe ein gerichteter Gas-Strom (in dieser Arbeit nur Sauerstoff) direkt auf die Probe gelenkt werden kann. Dadurch ist es möglich einen hohen Gasdruck unmittelbar vor der Probe zu erzeugen ohne den Gesamtdruck in der Kammer zu stark zu erhöhen. So kann eine übermäßige Belegung von Kühlfinger und Innenwänden der Kammer mit Gasmolekülen während des Dosierens vermieden werden, was die Abpumpzeit nach einer Dosierung deutlich verkürzt. Da es allerdings schwierig ist eine definierte Dosis (definiert als Produkt aus Zeit und Druck) reproduzierbar über die Gasdusche anzubieten, wurde diese nur zur Präparation des Oxidfilms eingesetzt. Die „Effizienz“ der Gasdusche hängt empfindlich vom Abstand zur Probe ab [41]. Bei einem Abstand von 1-2 mm übersteigt der lokale Druck auf der Probenoberfläche den Hintergrund um einen Faktor 100 bis 140.

An die UHV-Messkammer sind folgende Analyseinstrumente angebaut:

- eine Drei-Gitter-“backview“-LEED-Optik (SPECS), deren Elektronenkanone mit einer LaB₆ Kathode ausgestattet ist
- ein Quadrupol-Massenspektrometer mit positiver Ionenzähltechnik (Hiden-Analytical) für TD-Experimente und zur Restgasanalyse

Zusätzlich ist eine Argon-Ionen-Kanone (VARIAN) zum Sputtern der Probe vorhanden. Der ursprünglich angebaute Zylinderspiegel-Analysator (CMA) mit integrierter Elektronenkanone (Perkin Elmer) zur Auger-Elektronen-Spektroskopie wurde erst zum Ende dieser Arbeit wieder in Betrieb genommen.

Teil III

Rutheniumdioxid als Modellkatalysator - Literaturübersicht

Kapitel 7

RuO₂ als Oxidationskatalysator

Bevor in den folgenden Kapiteln die untersuchten RuO₂-Modellsysteme beschrieben werden, soll zunächst allgemein auf RuO₂ und dessen Anwendungsgebiete in der heterogenen Katalyse eingegangen werden. Hierzu finden sich in der Literatur mehrere Übersichtsartikel zu Ruthenium und RuO₂ [42–44].

Neben der in dieser Arbeit behandelten HCl-Oxidation ist RuO₂ als Oxidationskatalysator für zahlreiche heterogene Umsetzungen wie Ammoniak, Alkohole, Alkane und CO eingesetzt und untersucht worden (Übersichtsartikel in [44]). In wasserhaltiger, hydratisierter Form wurde es von L. Zang und H. Kisch erfolgreich in der CO-Oxidation bei Raumtemperatur eingesetzt [45]. Die dabei zu beobachtende Aktivitätssteigerung ist insofern erstaunlich, da Wasser sonst als Katalysatorgift bei Metalloxiden gilt.

RuO₂ stellt das einzig stabile Festkörperoxid von Ruthenium dar. Unter normalen Bedingungen kristallisiert es in der Rutilstruktur (TiO₂), kann jedoch unter hohen Drücken (100 GPa) in die kubische Fluorit-Struktur (CaF₂) umgewandelt werden [43]. Unter Sauerstoffatmosphäre bei höheren Temperaturen bilden sich flüchtige, toxische Oxide (RuO₃ und RuO₄) [42, 43].

Im polykristallinen RuO₂ sind die dominierenden, niedrig-indizierten und damit energetisch günstigen Oberflächen die mit (110), (100) und (101)-Orientierung. Die Oberflächenenergien der volumenterminierten Strukturen wurden aus DFT-Rechnungen für RuO₂(110) als 71 meV/Å², RuO₂(100) als 87 meV/Å² [46] sowie RuO₂(101) als 76 meV/Å² [43] bestimmt. Für die beiden letzteren Orientierungen sind aus UHV-Untersuchungen jedoch Oberflächenrekonstruktionen be-

kannt [46, 47], deren Gestalt bislang noch nicht geklärt werden konnte. Da die Rekonstruktionen zu einer Erniedrigung der jeweiligen Oberflächenenergie führen, können diese Oberflächenorientierungen vermehrt auftreten. Eine Konstruktion der Partikel aus den Oberflächenenergien nach Wulff wie sie in [48] gezeigt wurde, ist daher mit Vorsicht zu betrachten. Jedoch zeigen sie gute Übereinstimmungen mit EBSD-Untersuchungen (EBSD = *electron back scattering diffraction*) an solch polykristallinen Pulverproben [49].

Die Untersuchung der wenigen, niedrig-indizierten Oberflächenorientierungen ist aufgrund ihrer hohen Oberflächenanteile für eine modellhafte Beschreibung der Vorgänge auf RuO₂-Partikeln ausreichend. Es stellt sich jedoch die Frage nach der katalytisch aktiven Phase in diesem System. Am Beispiel der CO-Oxidation finden sich in der Literatur bei der Suche nach der aktiven Phase unterschiedliche Ansätze. Neben RuO₂ wird hier noch eine weitere, nicht-oxidische Phase diskutiert, deren Gestalt (TSO = *transient surface oxide* [50, 51] bzw. in Ruthenium gelöster Sauerstoff (*subsurface oxygen*) [52–54], O-Ru-O *trilayer* [55–57], chemisorbierten Sauerstoffphasen bzw. Defekte [58, 59] oder deren Kombination [60]) immer noch Gegenstand der Diskussion ist. Auch lässt es sich nicht ausschließen, ob es sich dabei nicht jeweils um dieselbe Phase handelt. Für die CO-Oxidation wiesen beide Phasen (oxidisch und nicht-oxidisch) nahezu gleiche Aktivitäten auf, unterscheiden sich jedoch in der Reaktionsordnung.

Bei der Betrachtung von RuO₂ als Pulverkatalysator zeigte sich, dass der Zustand mit der höchsten Aktivität dann erreicht wurde, wenn das RuO₂-Pulver zunächst bei 750 K in Wasserstoff reduziert und im Anschluss wieder leicht anoxidiert wurde. Ohne vorheriges Reduzieren deaktivierte der Katalysator sowohl unter reduzierenden ($\text{CO}/\text{O}_2 > 2$) als auch unter oxidierenden Reaktionsbedingungen ($\text{CO}/\text{O}_2 < 2$) [61]. Aßmann et al. entwickelten aus diesen Beobachtungen und den Erkenntnissen von Untersuchungen auf Einkristallen ein Kern-Schale-Modell für den katalytisch aktivsten Zustand, wobei der Ruthenium-Kern mit einer ultradünnen Schicht aus RuO₂ überzogen ist. Die Deaktivierung der RuO₂-Partikel ordneten die Autoren der Bildung von katalytisch inaktiven Phasen an der Partikeloberfläche zu. So bildet sich unter oxidierenden Reaktionsbedingungen vermehrt eine $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der RuO₂(100)-Oberfläche durch Facettierung der Partikeloberfläche aus. Unter reduzierenden Reaktionsbedingungen kommt es durch Reduktion an der Oberfläche zur Ausbildung von chemisorbierten Sauerstoff-Ruthenium-Phasen.

Die Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus UHV-Untersuchungen auf Pulverkatalysatoren konnte auch an anderer Stelle gezeigt werden. Untersuchungen von Pulvern und von der dort dominierenden $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche auf $\text{Ru}(0001)$ -Einkristallen zeigten, dass die Oberflächenchemie auf beiden Systemen identisch zu sein scheint [62]. Auch lassen sich die Aktivitäten der Experimente auf Einkristallen und die von Pulverproben mit nur einer Arrhenius-Gleichung beschreiben [63]. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktionswege sich sehr ähneln und die aktiven Zentren der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche und die der Pulverkatalysatoren identisch sind.

Da sich zudem für den Fall der CO-Oxidation zeigte, dass das Reaktionsverhalten der (110)-, (100)- und (101)-Oxidoberfläche nahezu identisch, also unabhängig von der Oberflächenorientierung ist [47], ist die Wahl der im Pulver dominierenden $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche als Modellsystem für RuO_2 -Katalysatoren naheliegend und wird im Folgenden beschrieben.

Kapitel 8

System RuO₂(110)

In diesem Kapitel werden für diese Arbeit relevante Erkenntnisse beschrieben, die bislang über die RuO₂(110)-Oberfläche gewonnen werden konnten. Hierbei steht zunächst die Präparation des Oxids und dessen Charakterisierung im Vordergrund. Neben allgemeinen Aspekten findet sich hier auch die Vorschrift für die in dieser Arbeit eingesetzte Präparationsprozedur wieder. Danach werden aus der Literatur bekannte Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Gasen sowie deren Wechselwirkung mit der RuO₂(110)-Oberfläche beschrieben. Hierbei werden im Besonderen der Aspekt der Stabilität der Oberfläche und mögliche strukturelle Veränderungen näher betrachtet.

8.1 Die RuO₂(110)-Oberfläche

Die Kristallstruktur von Rutheniumdioxid entspricht der Rutil-Struktur (TiO₂). Ruthenium ist hierbei koordinativ von je sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch umgeben, Sauerstoff jeweils trigonal planar von drei Rutheniumatomen. Im tetragonal-primitiven Kristallgitter stehen die Gittervektoren senkrecht aufeinander und haben die in-plane Gitterkonstanten $a = 3.11 \text{ \AA}$ und $c = 6.38 \text{ \AA}$. Die RuO₂(110)-Oberfläche¹ ist nicht rekonstruiert, sondern volumenterminiert; ihre Struktur ist in *Abbildung 8.1 A* dargestellt [64,65]. Es existieren auf der RuO₂(110)-Oberfläche zwei reaktive Spezies, die einfach unterkoordinierten Rutheniumatome (fortan auch als 1f-cus-Ru bezeichnet, wobei 1f-cus für *onefold coordinatively unsaturated*

¹Hierbei werden als Oberfläche die ersten Atomlagen bezeichnet, in denen sich die Atomabstände und Bindungsstärken von denen der Volumenstruktur unterscheiden.

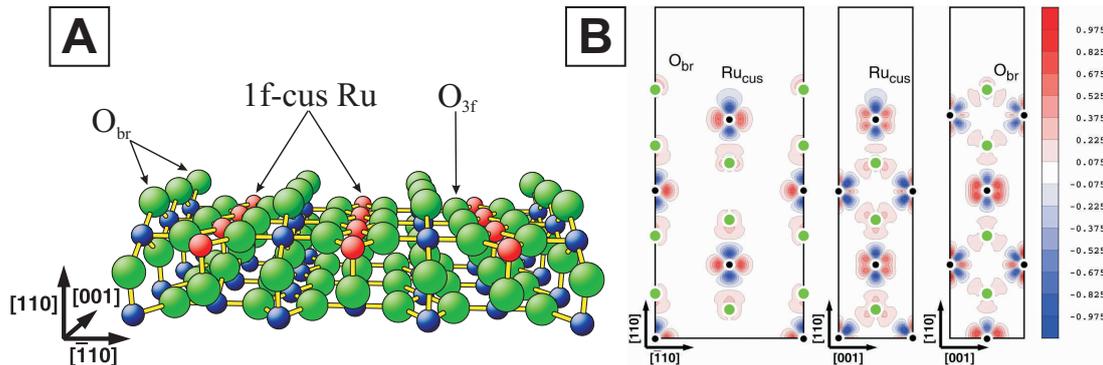


Abbildung 8.1: **A:** Kugel-Stab-Modell der volumenterminierten (stöchiometrischen) $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Die großen grünen Kugeln repräsentieren die Sauerstoff-Spezies, die kleineren blauen und roten Kugeln die Ruthenium-Spezies. 1f-cus-Ru (rot) und O_{br} stellen dabei die reaktiven, einfach unterkoordinierten Rutheniumatome bzw. die einfach unterkoordinierten Brückensauerstoffatome dar. Die hellgrünen Sauerstoffatome stellen die dreifach koordinierten (O_{3f}) bzw. den Volumensauerstoff dar. **B:** Pseudo-Valenzelektronen-Dichtedifferenzplot der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche (Schnittebenen durch die cus-Ru-Atome entlang $[-110]$ (links) und $[001]$ (mitte) Orientierung bzw. $[001]$ orientiert durch die O_{br} -Atome (rechts)). Geänderte Abbildung nach [65].

steht) sowie die zweifach koordinierten, verbrückenden Sauerstoffatome (fortan auch als O_{br} bezeichnet), die ebenfalls bezüglich der Kristallstruktur einfach unterkoordiniert sind. Ihre Reaktivität wird auf das Vorhandensein von „Dangling Bonds“¹ [66] zurückgeführt, die bei Volumenterminierung aufgrund der Aufrechterhaltung der Atom-Hybridisierung existieren. In Pseudo-Valenzelektronen-Dichtedifferenzplots (Abbildung 8.1 B) zeigt sich dies an der Ähnlichkeit der Pseudovalenzdichten der unterkoordinierten Spezies an der Oberfläche und der Dichten ihrer vollständig koordinierten Pendants im Volumen.

Zudem finden sich an der Oberfläche vollständig koordinierte Ruthenium- und Sauerstoff (O_{3f})-Atome. Die Adsorption von Molekülen erfolgt in der Regel auf den unterkoordinierten Metallatomen. Die Bindungen der Adsorbate mit den ungesättigten Metallvalenzen können sowohl σ - als auch π -Bindungscharakter oder auch beides haben (siehe Donor-Akzeptor-Prinzip gezeigt anhand von Kohlenmonoxid in [67]). Diese Adsorbate können aber, wie beim Wasserstoff, auch auf die unterkoordinierten Sauerstoffbrücken übertragen werden oder mit diesen re-

¹Bei „Dangling Bonds“ handelt es sich um einfach besetzte Orbitale an der Oberfläche. Sie tragen einen großen Anteil an der Gesamtoberflächenenergie bei und werden vom jeweiligen System durch Absättigung oder Rekonstruktion vermieden oder minimiert.

agieren. Die Reaktivität der Katalysatoroberfläche ist abhängig von der Anzahl der reaktiven Zentren, in diesem Fall also der Anzahl an unterkoordinierten Metallatomen. Auf einem Einkristall mit einer typischen Oberfläche von 1 cm² wird ihre Anzahl auf 10¹⁵ geschätzt. Eine defekt- und adsorbatfreie Oberfläche wird im Folgenden als stöchiometrische Fläche (s-RuO₂) bezeichnet. Sie ist unter UHV-Bedingungen, zeitlich begrenzt, realisierbar.

8.2 Präparation und Charakterisierung eines RuO₂(110)-Films

Bei einer Temperatur zwischen 580 K und 630 K kann RuO₂(110) reproduzierbar an der Oberfläche eines Ru(0001)-Kristalls in Sauerstoff gezüchtet werden. Es wurde zunächst angenommen, dass das Wachstum des Oxids aufgrund des geringen Haftkoeffizienten für Sauerstoff auf dem sauerstoffgesättigten Substrat (chemisorbierter Sauerstoff mit einem Bedeckungsgrad von maximal 1), bei jedoch sehr hohem Haftkoeffizienten auf dem Oxid, autokatalytisch erfolgen sollte [68]. Ergebnisse aktueller Untersuchungen deuten jedoch zusätzlich darauf hin, dass das Wachstum aus zuvor gebildeten Nuklei erfolgt [69]. Es ist zudem epitaktisch und inkommensurat bezüglich des Ru(0001)-Substrats [64]. *Abbildung 8.2* zeigt die LEED-Aufnahme eines solchen Oxids. Es koexistieren neben den gebildeten RuO₂-Bereichen auch (1×1)O-Phasen, deren LEED-Reflexe (hexagonales Muster) von denen des Oxids (rechtwinklige Einheitszellen mit drei Rotationsdomänen um 60° verdreht) gut unterscheidbar sind. Bei der (1×1)O-Bedeckungsphase handelt es sich um auf Ruthenium chemisorbierten, nicht oxidischen Sauerstoff.

Diese Koexistenz der beiden Phasen unter diesen Präparationsbedingungen konnte auch mit STM beobachtet werden [64,68]. *Abbildung 8.3 a)* zeigt eine 3000 Å × 3000 Å große Übersichtsaufnahme eines von Over et al. untersuchten RuO₂(110)-Films auf Ru(0001). Es sind sowohl Bereiche der chemisorbierten Sauerstoffphase zu erkennen als auch Inseln der oxidischen Phase. Der mit *A* indizierte Bereich zeigt die von den Autoren zugeordnete Region, in der das Oxidwachstum beginnt, der mit *B* indizierte Bereich die Phasengrenze zweier Oxid-Domänen zueinander um 120° verdreht. In *Abbildung 8.3 b)* dargestellt ist eine 50 Å × 50 Å große STM-Aufnahme der stöchiometrischen RuO₂(110)-Fläche. Als helle Merkmale sind die

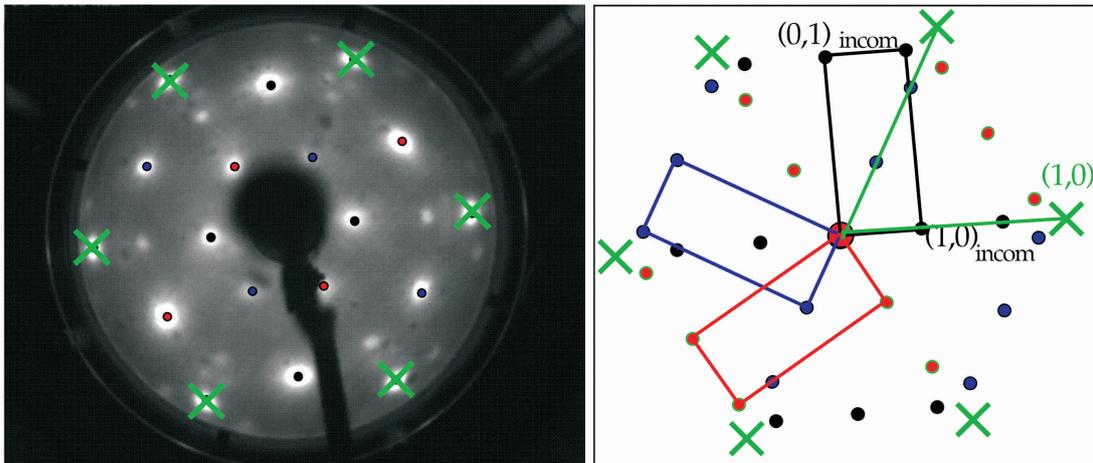


Abbildung 8.2: LEED-Bild (62 eV) von $\text{RuO}_2(110)$. Die mit einem grünen Kreuz markierten, hexagonalen Reflexe sind die der $(1 \times 1)_O$ -Phase. Im rechten Bild eingezeichnet sind die rechtwinkligen Einheitszellen der drei Rotationsdomänen des $\text{RuO}_2(110)$, jeweils um 60° verdreht. Abbildung aus [70].

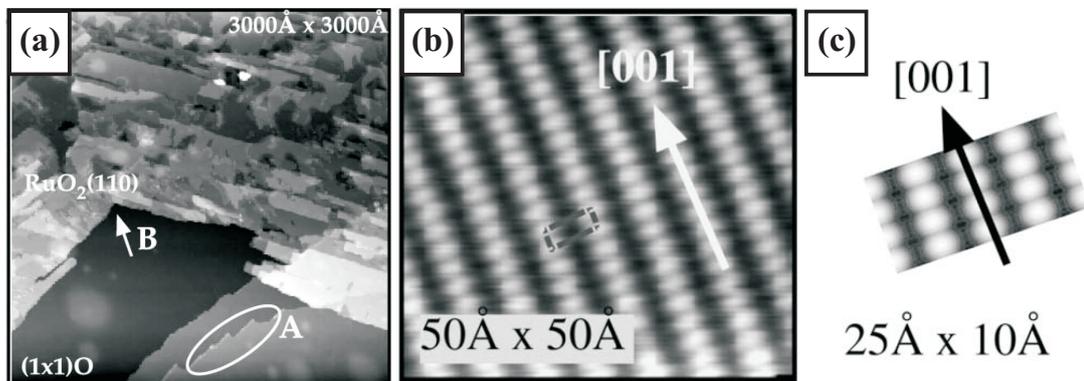


Abbildung 8.3: STM-Aufnahmen von $\text{RuO}_2(110)$ auf $\text{Ru}(0001)$ (Abbildungen aus [68]). a) $3000 \text{ \AA} \times 3000 \text{ \AA}$ große Übersichtsaufnahme. Erkennbar sind sowohl $\text{RuO}_2(110)$ -Inseln als auch Bereiche von chemisorbiertem, nicht-oxidischem Sauerstoff auf Ruthenium (dunkler Bereich). Bereich A zeigt die Region, in der das Oxidwachstum beginnt, Bereich B die Phasengrenze zweier Oxid-Domänen. b) $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ große STM-Aufnahme der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche mit eingezeichneter Einheitszelle. c) STM-Simulation der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche, aus der die hellen Merkmale eindeutig den Sauerstoffbrückenatomen zuordnet werden konnten.

Sauerstoffbrückenreihen zu sehen; die dunklen Zwischenreihen entsprechen den *cus*-Ru-Atomreihen. Diese Zuordnung erfolgte durch auf DFT-Rechnungen basierenden STM-Simulationen (*Abbildung 8.3 c*).

Die Terrassen des gewachsenen Oxids sind in [001]-Orientierung größer als in [-110]-Richtung, was einem bevorzugten Wachstum entlang der Richtung der kürzesten Ru-Ru-Abstände bei RuO₂(110) entspricht. Arbeiten von He et al. zeigten, dass das Oxidwachstum selbstlimitierend ist und dass die Schichtdicke vom Sauerstoffdruck weitgehend unabhängig, jedoch stark von der Oxidationstemperatur abhängig ist [71]. *Abbildung 8.4* zeigt die in-situ Verfolgung des Oxidwachstums mittels Oberflächenröntgenbeugung (SXR). Bei einer Temperatur von

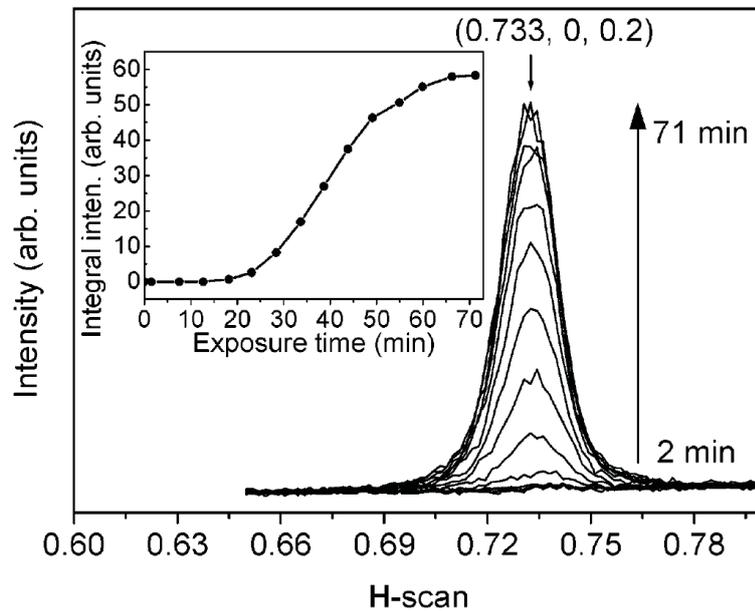


Abbildung 8.4: In-situ Verfolgung des Wachstums von RuO₂(110) auf Ru(0001) bei einer Temperatur von 630 K in 1×10^{-5} mbar Sauerstoff. In der eingebetteten Abbildung ist die integrale Intensität des oxidischen Reflexes (H, K, L = 0.733, 0, 0.2) in Abhängigkeit von der Dosierdauer gezeigt. Abbildung aus [71].

630 K wurde die Ru(0001)-Probe einer Sauerstoffatmosphäre von 1×10^{-5} mbar ausgesetzt. Die integrale Intensität des oxidischen Reflexes (H, K, L = 0.733, 0, 0.2) läuft unter diesen Bedingungen nach ca. einer Stunde in eine Sättigung. He et al. zeigten für eine Reihe von Sauerstoffpartialdrücken, dass bei dieser Temperatur die resultierende Oxidschichtdicke der von fünf Lagen RuO₂ entspricht. Erst mit Variation der Reaktionstemperatur konnten andere Schichtdicken erhalten werden.

Aus den in-plane Gittervektoren für das Oxid im reziproken Raum bestimmten die Autoren die Gittervektoren der Einheitszelle im Realraum für einen RuO₂(110)-Film zu $3.10 \text{ \AA} \times 6.39 \text{ \AA}$, welche mit denen einer volumenterminierten Einheitszelle gut übereinstimmte ($3.11 \text{ \AA} \times 6.38 \text{ \AA}$). Zudem erhielten sie eine mittlere Domänengröße von ca. 150 \AA in [001]-Orientierung und ca. 80 \AA in [-110]-Orientierung, was im Einklang mit dem aus STM-Daten erhaltenen Verhältnis von 5:3 steht [68].

Eine solche oxidische Fläche zeigt sich über einen weiten Temperaturbereich als thermisch stabil. Adsorbate auf den 1f-cus-Rutheniumatomen desorbieren von der Fläche bis zu einer Temperatur knapp oberhalb von 700 K (siehe Kapitel 8.3). Erst beim Heizen zu höheren Temperaturen von ca. 850 K beginnt die thermische Zersetzung der Oxidoberfläche, wobei der oxidische Sauerstoff die Fläche molekular und nicht in Form von flüchtigen RuO_x-Verbindungen wie RuO₄ verlässt, wie *Abbildung 8.5* zeigt. Chemisorbierte, nicht-oxidische Sauerstoffphasen wie die (1×1)O- oder (2×1)O-Phase desorbieren erst bei noch höheren Temperaturen von 1200 - 1400 K [43].

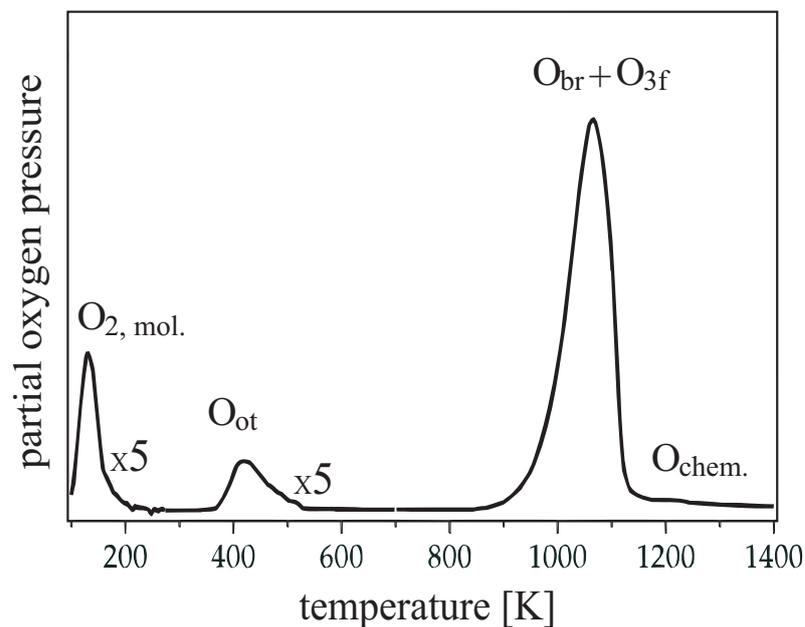


Abbildung 8.5: Zusammengesetztes TD-Spektrum der desorbierenden Sauerstoff-Spezies von RuO₂(110) bzw. Ru(0001). Neben auf on-top-Position präparierbaren molekularen bzw. atomaren Sauerstoffspezies verlässt auch der oxidische Sauerstoff die Fläche molekular. Geänderte Abbildung nach [43].

Präparation im UHV

Die Präparation des ultradünnen RuO₂(110)-Films erfolgte, sofern nicht anders beschrieben, auf einem zylindrischen, polierten Ru-Einkristall mit einer (0001)-Oberflächenorientierung, einem Durchmesser von 0.77 cm und einer Dicke von 2 mm. Zur Reinigung des Kristalls nach dem Einbau in die UHV-Apparatur wurde dieser zunächst bei einer Temperatur von 640 K für 10 bis 20 Minuten mit Ar⁺-Ionen (Beschleunigungsspannung von ca. 1 kV) beschossen (Sputter-Prozess), um Verunreinigungen wie Kohlenstoff und Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wurde die Probe auf 1050 K geheizt, um die aufgeraute Oberfläche wieder zu glätten. Das LEED-Bild der gereinigten Ru(0001)-Oberfläche wies scharfe, intensive Reflexe bei geringer Hintergrund-Intensität auf (siehe *Abbildung 8.6 a*). Diese Prozedur wurde von Zeit zu Zeit bei Bedarf wiederholt.

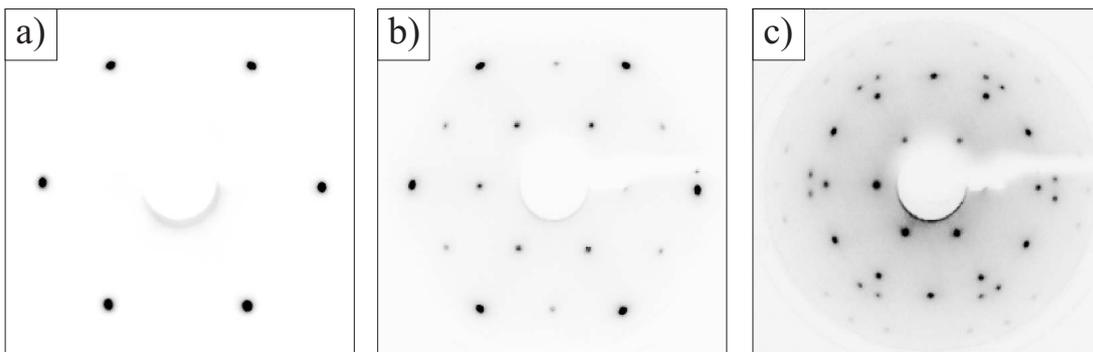


Abbildung 8.6: LEED-Bilder (59 eV) von *a*) Ru(0001); *b*) nach der Behandlung mit 2×10^{-7} mbar Sauerstoff für 20 Minuten bei 1050 K und *c*) bei $T = 670$ K und $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-5}$ mbar auf Ru(0001) aufgewachsenes RuO₂(110). Es sind keine Substratreflexe mehr erkennbar.

Um geringe Verunreinigungen auf der Oberfläche zu beseitigen, wurde der Kristall in 2×10^{-7} mbar Sauerstoff für 20 Minuten bei 1050 K getempert (dieser Vorgang wird auch als Rösten bezeichnet). Hierbei werden bei Rotglut des Kristalls insbesondere Verunreinigungen wie Kohlenstoff von der Oberfläche oxidiert, die bei hohen Temperaturen aus dem Volumen an die Oberfläche diffundieren. Nach einer solchen Behandlung wies das LEED-Bild eine von chemisorbiertem Sauerstoff herrührende (2×2) Symmetrie auf (siehe *Abbildung 8.6 b*).

Die eigentliche Präparation des Oxid-Films erfolgte vor der so genannten „Gasdusche“. Bei einem Abstand von 1 - 2 mm zwischen Probe und „Gasdusche“ wird an

der Probenoberfläche ein Partialdruck erhalten, der um zwei Größenordnungen höher ist als der Hintergrunddruck der Kammer [41]. Somit kann eine nachhaltige Verschlechterung des Kammerdrucks durch das Anbieten von hohen Gasmengen vermieden werden.

Bei einer Temperatur von 670 K und einem Sauerstoff-Hintergrunddruck von $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-5}$ mbar für 1000 s konnte ein 7 - 8 lagiges Oxid [71] reproduzierbar gezüchtet werden. Das LEED-Bild nach einer solchen Oxid-Präparation ist in *Abbildung 8.6 c* zu sehen. Es zeigt keinerlei Koexistenz einer anderen, geordneten Phasen, wie etwa einer (1×1)O-Phase, neben dem gebildeten RuO₂(110). Einzig die rechtwinklige Einheitszelle des Oxids mit seinen drei Rotationsdomänen (jeweils um 60° verdreht) ist zu erkennen. Die LEED-Reflexe des Substrats mit hexagonaler Symmetrie sind vollkommen verschwunden.

Facettierung eines RuO₂(110)-Films

Wird bei Temperaturen oberhalb von 800 K ein Oxid auf Ru(0001) gezüchtet, so kommt es zu einer Aufrauung der Oberfläche. Dass dieser Effekt nicht durch die Zunahme von „Unordnung“ auf der Oberfläche herrührt [70] (wie die durch CO stark reduzierte Oxidoberfläche), konnte durch das Aufwachsen weiterer Oxidschichten auf ein zuvor wohldefiniertes, glattes RuO₂(110) gezeigt werden. Die zunächst gut sichtbaren LEED-Reflexe des Oxids verschwanden nach dem „Überoxidieren“ bei hohen Temperaturen (800 K) [61, 70]. Die Aktivität einer solch aufgerauten Fläche ist gegenüber der flachen, dünnen Oxidschicht stark beeinträchtigt. Assmann et al. untersuchten diese strukturbedingte Deaktivierung (siehe auch *Kapitel 7*) von RuO₂(110) auf Ru(0001) mit STM [61].

Abbildung 8.7 oben zeigt STM-Aufnahmen einer bei 750 K auf Ru(0001) gezüchteten RuO₂-Oberfläche. Unter solch erhöhten Präparationstemperaturen (750 K - 850 K) bilden sich pyramidale Facettierungen aus, deren Oberflächen [100]-orientiert sind (Bereich *B*) und überwiegend eine c(2×2)-Rekonstruktion aufweisen (Bereich *A*). Wie in *Kapitel 7* beschrieben ist zwar die [110]-orientierte Fläche energetisch gegenüber der [100]-orientierten Fläche bevorzugt, aber eine Rekonstruktion der Oberfläche, wie in diesem Fall die c(2×2)-Oberflächenrekonstruktion, kann deutlich stabiler sein. *Abbildung 8.7 unten* stellt das Schichtdickenwachstum von RuO₂(110) schematisch dar. Das Herauswachsen der [110]-orientierten

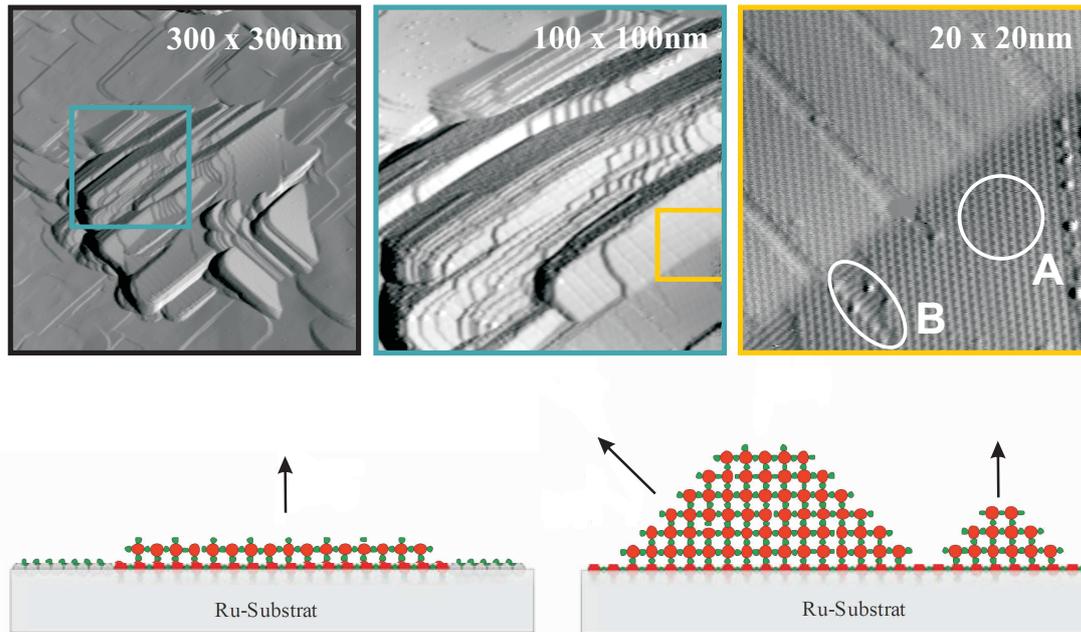


Abbildung 8.7: **Oben:** STM-Aufnahme ($3000 \text{ \AA} \times 3000 \text{ \AA}$) und vergrößerte Bereiche eines bei 750 K präparierten Oxids. Die pyramidalen Facetten weisen eine [100]-Orientierung auf, sind $c(2 \times 2)$ -rekonstruiert (Bereich A) und nur vereinzelt treten schmale Bereiche von nichtrekonstruiertem RuO₂(100) auf (Bereich B). Geänderte Abbildung nach [61].

Unten: Schematische Darstellung der Aufrauung der RuO₂(110)-Oberfläche. *Links* das bei Temperaturen zwischen 600 K und 700 K gewachsene, stöchiometrische Oxid mit [110]-orientierten Terrassen. *Rechts* das bei Temperaturen von 750 K - 850 K in [100]-Orientierung facettierte Oxid mit Schichtdickenwachstum in [110]-Richtung. Abbildung aus [70].

Terrassen führt unter der Berücksichtigung von energetisch günstigen (niedrig indizierten) Flächen an den Flanken der Oxidinseln zur Ausbildung von [100]-orientierten Facetten [70].

8.3 Adsorptions- und Reaktionsverhalten von RuO₂(110)

Wie bereits in *Kapitel 8.1* beschrieben, wird die Fähigkeit zur Wechselwirkung mit Molekülen aus der Gasphase auf das Vorhandensein von unterkoordinierten Spezies an der Oberfläche (Konzept der “Dangling Bonds“) zurückgeführt. Im Falle der RuO₂(110)-Fläche sind dies die einfach unterkoordinierten Rutheniumatome (1f-cus-Ru), die ebenfalls einfach unterkoordinierten Sauerstoffbrückenatome (O_{br}), aber auch die durch den Sauerstoff verbrückten, zweifach unterkoordinierten Rutheniumatome (2f-cus-Ru), sollte dieser zuvor entfernt worden sein.

In den folgenden Unterkapiteln werden sowohl die Wechselwirkung der Edukte der HCl-Oxidation als auch das Adsorptions- und Reaktionsverhalten bereits untersuchter Gase wie CO besprochen, deren Erkenntnisse Grundvoraussetzungen für das Verständnis der immer komplexer werdenden Interaktionen mit der RuO₂(110)-Oberfläche sind. Hierbei soll im Besonderen auch auf die Stabilität der Fläche gegenüber oxidierbaren Gasen wie Wasserstoff und Kohlenmonoxid eingegangen werden, um im anschließenden Unterkapitel die außerordentliche Stabilität der Fläche gegenüber ebenfalls oxidierbarem Chlorwasserstoff in der HCl-Oxidation verstehen zu können.

8.3.1 Die Adsorption von Sauerstoff

Wird der stöchiometrischen RuO₂(110)-Fläche bei Raumtemperatur Sauerstoff angeboten, so adsorbiert dieser dissoziativ auf zwei benachbarten 1f-cus-Ru-Plätzen, in so genannter on-top-Position, mit einem Haftkoeffizient von 0.7 (gleichbedeutend mit einer Adsorptionswahrscheinlichkeit von 70 % für jedes auf die Fläche treffende Sauerstoffmolekül) [66]. Für den Adsorptionsmechanismus wird nach DFT-Berechnungen von einer molekularen Vorstufe ausgegangen, in der sich ein Sauerstoffmolekül verbrückend an zwei benachbarte 1f-cus-Ru-Atome flach auf der Oberfläche bindet [66]. Im nächsten Schritt dissoziiert das Sauerstoffmolekül

und es resultieren zwei atomare Sauerstoffadsorbate. Aufgrund der um 1.4 eV geringeren Bindungsenergie gegenüber den Sauerstoffbrücken [66] wird diese on-top-Sauerstoffspezies auch als schwach gebundener Sauerstoff bezeichnet. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion eines solchen on-top-Sauerstoffatoms beträgt laut DFT-Rechnungen 1.2 eV [72] und verhindert bei Raumtemperatur eine Diffusion entlang der 1f-cus-Ru-Reihen. Dies führt bei Raumtemperatur zu einem maximalen Bedeckungsgrad von 80 %, da auf einzelnen, freien 1f-cus-Rutheniumatomen keine dissoziative Adsorption erfolgen kann. Ein höherer Bedeckungsgrad kann nur durch das Anbieten von Sauerstoff bei Temperaturen erreicht werden, bei denen die Diffusionsbarriere überwunden ist, wie die TD-Spektren in *Abbildung 8.8* zeigen [73]. Hierbei wurde die Fläche in 1×10^{-7} mbar Sauerstoff von 500 K auf 300 K abgekühlt und dadurch eine Sauerstoffbedeckung von nahezu 100 % erzielt. Dieser Bedeckungsgrad konnte auch anhand von STM-Untersuchungen bestätigt werden [74]. Hierbei erscheinen die Sauerstoffatome in on-top-Position als helle Merkmale, Brückensauerstoffatome als dunkle Merkmale. Das kreuzförmige dunkle Merkmal innerhalb der on-top-Sauerstoff-Reihen (linker oberer Bildrand) entspricht einer vakanten on-top-Position.

Ist die Oberfläche mit solch schwach gebundenem Sauerstoff bedeckt, ist sie auch für längere Zeit gegenüber der Adsorption von Restgasmolekülen auf on-top-Position geschützt. Das vollständige Entfernen des on-top-Sauerstoffs erfolgt durch einfaches Heizen bis 450 K. Dabei assoziieren benachbarte Sauerstoffatome und verlassen die Fläche bei ca. 420 K als Sauerstoffmolekül.

On-top-Sauerstoff ist zudem bereits bei Raumtemperatur in der Lage Defekte in den Sauerstoffbrückenreihen zu füllen, da diese Brückenpositionen energetisch günstiger sind und somit bevorzugt werden. Die Aktivierungsenergie für den Übergang von on-top-Position in Brückenposition liegt bei nur 0.6 eV [72] weit unterhalb der Diffusionsenergie entlang der 1f-cus-Ru-Reihen.

Wendt et al. [75] konnten zudem anhand von Isotopenexperimenten mit ¹⁸O₂ zeigen, dass es selbst ohne Vakanzen in den Sauerstoffbrückenreihen zu einem Sauerstoffübergang von on-top-Position in Brückenposition kommen kann. Der hierbei erfolgte Isotopenaustausch konnte an den Intensitäten der ¹⁶O-Desorptionsspezies (60 % ¹⁶O-¹⁸O bzw. 10 % ¹⁶O₂ des ¹⁸O₂-Signals) zu ca. 25 % abgeschätzt werden. Eine direkte Rekombination von ¹⁸O_{ot} mit ¹⁶O_{br} schlossen die Autoren aufgrund des großen Unterschieds zwischen den Bindungsenergien dieser beiden Spezies

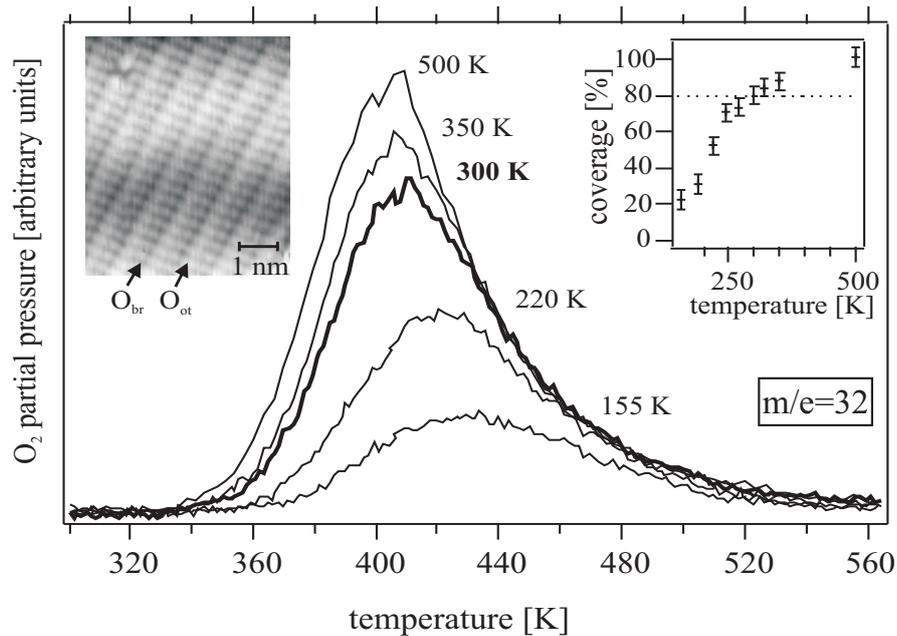


Abbildung 8.8: Sauerstoff-TD-Spektren ($m/e = 32$) von RuO₂(110) ($\beta = 10$ K/s). Der Fläche wurde bei Temperaturen zwischen 155 K und 350 K jeweils 5 L Sauerstoff angeboten und im Anschluss daran das jeweilige TD-Spektrum aufgenommen. Das Spektrum für 500 K wurde nach dem Anbieten von 1×10^{-7} mbar Sauerstoff beim Abkühlen von 500 K auf 300 K erhalten. In der linken, eingebetteten Abbildung ist eine STM-Aufnahme der vollständig Sauerstoff-bedeckten Oxidfläche zu sehen. In der rechten, eingebetteten Abbildung ist die Sauerstoff-Bedeckung in Abhängigkeit der Dosierungstemperatur dargestellt, wobei die Bedeckung für 300 K als 80 % festgelegt wurde. Zusammengesetzte Abbildung nach [73, 74].

aus. Diese Rekombination sollte auch ohne Aktivierungsbarriere erst oberhalb von 650 K erfolgen, jedoch wurden die Austauschprodukte bereits um 430 K detektiert. Zudem schlossen sie aus temperaturabhängigen Messungen, dass die Austauschreaktion erst bei Temperaturen oberhalb von 350 K erfolgt.

Neben den Effekten die Oberfläche in on-top-Position vor Adsorption zu schützen oder Vakanzen in den Sauerstoffbrückenreihen auszuheilen, ist der schwach gebundene Sauerstoff zudem in der Lage mit bereits auf der Oberfläche befindlichen Adsorbaten wie Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu reagieren (siehe auch die folgende *Kapitel 8.3.2* und *8.3.3*). Dies ist für das Erhalten einer stöchiometrischen Fläche als definierte Ausgangsstruktur zahlreicher Untersuchungen unentbehrlich.

Es wurde ein einfaches Verfahren entwickelt die stöchiometrische Fläche zu restaurieren und auf die Vollständigkeit dieser Restauration hin zu überprüfen. Bei Raumtemperatur wurde der Fläche Sauerstoff angeboten und anschließend dessen Desorption mit dem Massenspektrometer verfolgt. Dies wurde so oft wiederholt, bis das Desorptionssignal des on-top-Sauerstoffs in ein Maximum konvergiert [41]. Dieses Maximum kann sich erst dann einstellen, wenn adsorbierter Sauerstoff nicht mehr in Defekte eingebaut wird oder mit Verunreinigungen der Oberfläche reagiert. Diese aus dem Restgas stammenden Verunreinigungen würden beim Heizen bis 600 K die Fläche nach Reaktion mit on-top-Sauerstoff verlassen. Daher ist die Fläche stöchiometrisch, wenn das Desorptionssignal für on-top-Sauerstoff maximal ist.

In dieser Arbeit wurde ein etwas abweichendes Verfahren benutzt, das aber dem Ursprünglichen in seinen Hauptmerkmalen gleicht. Die Fläche wird bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von $p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-8}$ mbar bis auf 600 K geheizt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird die Sauerstoffzufuhr unterbunden, ein TD-Spektrum bis 600 K aufgenommen und dabei die Masse von Sauerstoff ($m/e = 32$) detektiert. Dies wird analog zu der beschriebenen Prozedur so oft wiederholt, bis das Desorptionssignal für Sauerstoff sättigt und somit eine adsorbatfreie, stöchiometrische RuO₂(110)-Fläche vorliegt.

8.3.2 Wechselwirkung von RuO₂(110) mit H₂

Da bei der HCl-Oxidation der Übergang des Wasserstoffatoms vom Chlor zum Sauerstoff eine der Schlüsselrollen einnimmt, wird in diesem Unterkapitel näher auf seine Wechselwirkung mit der RuO₂(110)-Oberfläche und den Einfluss von Koadsorbaten wie Sauerstoff eingegangen. Auch wird in diesem Teil das Augenmerk auf die Stabilität der Fläche gegenüber Wasserstoff gelegt.

Wird einer stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche Wasserstoff (H₂ oder D₂) bei tiefen Temperaturen angeboten (110 K), so adsorbiert er molekular auf on-top-Position [73, 76]. Ein Teil dissoziiert und bildet dann mit dem Brückensauerstoff koordinativ gesättigte OH-Brücken (HO_{br}) wie HRCLS-Untersuchungen von Knapp et al. ergaben [73]. Die hierbei mit 4 L H₂ bei 110 K versetzte Oxidfläche wies die für OH-Brückenspezies typischen Verschiebungen der Bindungsenergien in den O 1s-Spektren auf. Wird nun diese Fläche bis 150 K geheizt, so desorbiert der molekular adsorbierte Wasserstoff; das O 1s-Spektrum zeigt jedoch keinerlei Veränderung. Dies ist gleichbedeutend mit dem Verbleib des dissoziativ adsorbierten Wasserstoffs auf der Fläche. Wird eine stöchiometrische Oxidfläche mit Sauerstoff vorbelegt, so wird die Adsorption von Wasserstoff verhindert, was M. Knapp im Rahmen seiner Dissertation in TPR-Experimenten zeigen konnte [70]. Nach dem Dosieren von 5 L O₂ bei Raumtemperatur und dem anschließenden Versetzen der Fläche mit 4 L D₂ bei 110 K konnte beim Heizen auf 550 K weder die Desorption von Deuterium noch von schwerem Wasser detektiert werden. Somit konnte gezeigt werden, dass bei der Adsorption von Wasserstoff bei sehr tiefen Temperaturen die Dissoziation nur über freien 1f-cus-Rutheniumatomen und nicht über den Sauerstoffbrückenatomen erfolgen kann.

Wird einer stöchiometrischen Fläche bei Raumtemperatur moderate Dosen an Wasserstoff (bis zu 15 L H₂) angeboten, so führt dies, analog zur Adsorption bei sehr tiefen Temperaturen, zur Bildung von koordinativ gesättigten OH-Brücken, was von Knapp et al. mit HRCL-Messungen gezeigt werden konnte [77]. Aufgrund der zu hohen Temperatur bleibt die molekulare Adsorption auf on-top-Position aus. Auch lassen sich nur vereinzelt Wassermoleküle auf on-top-Position finden. Diese desorbieren beim Heizen auf ca. 420 K. Weiteres Heizen auf Temperaturen um 650 K führt dazu, dass benachbarte OH-Brücken ein Wassermolekül bilden,

welches direkt von der Fläche desorbiert. Hierbei wird auf der Oberfläche eine Sauerstoffbrücke sowie eine Brückenvakanz erzeugt, die bei diesen Temperaturen durch Volumensauerstoff ausgeheilt wird.

Werden allerdings hohe Dosen Wasserstoff bei Raumtemperatur angeboten, so zeigt die stöchiometrische Fläche ein anderes Verhalten. Bedingt durch die hohe Dosis werden Vakanzen innerhalb der Sauerstoffbrückenreihen bereits bei Raumtemperatur ausgebildet, wie die STM-Aufnahme in *Abbildung 8.9 a* zeigt. Hierbei wurde die Fläche 100 L H₂ ausgesetzt. Zeitgleich treten zwischen den Sauerstoffbrückenreihen neue Merkmale auf, die durch HRCL-Messungen als Wassermoleküle auf on-top-Position identifiziert wurden. Wird nun bis 420 K geheizt, so desorbiert das Wasser von on-top-Position und es bleiben nur die Brückendefekte zurück (*Abbildung 8.9 b*). Nach dem Heizen bis zu einer Temperatur von 610 K (*Abbildung 8.9 c*) erscheint die Oberfläche wieder über weite Bereiche defektfrei. An anderen Stellen treten hingegen großflächige Defekte auf, in denen die Oxidstruktur über weite Bereiche bis zu über 10 nm² unterbrochen ist [70]. An den Randbereichen dieser Defekte sind Rutheniumcluster zu erkennen.

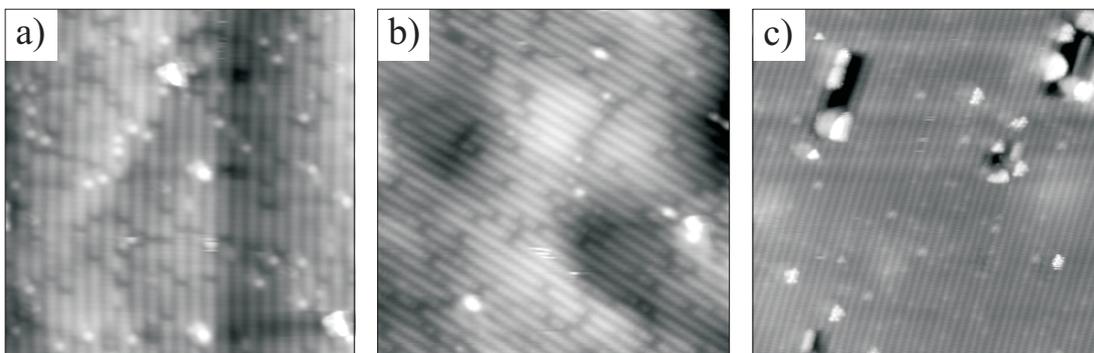


Abbildung 8.9: STM-Aufnahmen der stöchiometrischen Fläche nach *a*) einer Dosierung von 100 L H₂ bei RT, die *b*) im Anschluss auf 420 K bzw. *c*) 610 K erhitzt wurde. Zusammengesetzte Abbildung nach [70, 77].

Unterstützt durch DFT-Rechnungen schlossen die Autoren, dass bei einer hohen Wasserstoffdosis die Bildung einer Dihydridspezies in Brückenposition erzwungen wurde, die jedoch energetisch ungünstig ist und bei Raumtemperatur auf on-top-Position diffundiert. Mechanistisch erfolgt dies durch das Wechseln der im ersten Adsorptionsschritt gebildeten OH-Brücken unter Aufnahme eines zweiten Wasserstoffatoms von einer Brückenposition in eine benachbarte on-top-Position. An

Stelle eines Wassermoleküls in Brückenposition (H_2O_{br}) werden also eine Brückenvakanz und ein nicht dissoziiertes on-top-Wassermolekül gebildet, welches beim Heizen bis 420 K desorbiert. Weiteres Heizen bis 610 K führt zum Ausheilen der Vakanzen mit Volumensauerstoff. Aufgrund der starken, attraktiven Wechselwirkung zwischen benachbarten Sauerstoffbrücken und der damit verbundenen Triebkraft defektfreie Sauerstoffbrückenreihen auszubilden, entstehen dabei stark an Sauerstoff verarmte Bereiche, in denen die Oxidstruktur vollkommen aufgelöst wurde. Diese großflächigen Defekte können auch durch Restauration nicht wieder gefüllt werden, was auf eine vollständige Reduktion des Oxids in diesen Bereichen schließen lässt. Zudem zeigt die Wasserstoffdesorption nach der Behandlung bei tiefen Temperaturen einer solch stark reduzierten Fläche nun auch das Verhalten von reinem Metall bzw. Rutheniumclustern, wobei Wasserstoff nun auch bei Temperaturen zwischen 250 K und 500 K molekular desorbiert [73]. Eine vollständige Reduktion der Oxidfläche kann bei Raumtemperatur jedoch nicht erfolgen. Das als Reduktionsprodukt gebildete Wasser kann aufgrund seiner Bindung auf on-top-Position die Oberfläche bei Raumtemperatur noch nicht verlassen. Dies führt zu einer Vergiftung und damit zu einer Passivierung der Oberfläche. Auch kann das Ausheilen der Brückenvakanzen durch Volumensauerstoff bei Raumtemperatur noch nicht erfolgen, was eine Weiterreduktion durch Sauerstoffbrückenabbau unmöglich macht. SXR-D-Messungen von He et al. [71] zeigten, dass die vollständige Reduktion der Oxidfläche jedoch bei 420 K möglich ist, eine Temperatur, bei der das gebildete Wasser die Oberfläche verlassen kann.

Entgegen der Adsorption bei tiefen Temperaturen, bei der freie 1f-cus-Rutheniumatome benötigt werden, um Wasserstoff (Deuterium) dissoziieren zu können, erfolgt dies bei höheren Temperaturen (ab 250 K [73]) auch über den Sauerstoffbrückenatomen. Dies konnte von Knapp et al. an einer zuvor mit Sauerstoff in on-top-Position vollbedeckten Oxidfläche gezeigt werden [70, 73, 74, 78]. Die zuvor in 1×10^{-7} mbar O₂ beim Abkühlen von 500 K auf 300 K präparierte Fläche wurde mit 50 L D₂ bei Raumtemperatur behandelt und im Anschluss daran in einem TD-Experiment das desorbierende, schwere Wasser ($m/e = 20$) detektiert. Die Autoren konnten zeigen, dass hierbei Deuterium von der Gasphase aufgenommen wurde und sogar deutlich mehr schweres Wasser gebildet werden konnte als bei der Adsorption auf der stöchiometrischen Oxidfläche. Um zu zeigen, dass die Dissoziation des Wasserstoffs auf die Brückensauerstoff- und nicht auf die on-

top-Sauerstoffatome zurückzuführen ist, wurde eine Fläche präpariert, in der alle Sauerstoffbrückenatome durch Kohlenmonoxid ersetzt wurden (siehe auch *Kapitel 8.3.3*). Diese Fläche wurde bei 170 K mit 5 L O₂ behandelt, was einer Bedeckung von ca. 30 % aller 1f-cus-Ru-Atome entspricht. Hierzu wurden nun 50 L H₂ dosiert und das anschließende TPR-Experiment mit dem verglichen, bei dem kein Wasserstoff dosiert wurde. Weder konnte eine Desorption von Wasser noch eine Veränderung der Desorptionssignale für die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff festgestellt werden. Daraus schlossen Knapp et al. eine dissoziative Adsorption von Wasserstoff unter diesen Bedingungen aus, obgleich ausreichend 1f-cus-Rutheniumatome für die Dissoziation und genügend Sauerstoffatome (ca. 30 %) für die (dissoziative) Aufnahme des Wasserstoffs zur Verfügung gestanden hätten [70, 73].

Wie bereits in *Kapitel 8.3.1* erwähnt, kann auf Sauerstoffbrückenatomen adsorbierter Wasserstoff durch Anbinden von Sauerstoff auf on-top-Position und anschließendem Heizen wieder von den Brücken entfernt werden (Restaurationsprozess). Ermöglicht wird dies durch die stattfindende Wasserstofftransferreaktion, wie sie von Knapp et al. in einer kombinierten TPR- und DFT-Studie postuliert wurde [78]. *Abbildung 8.10* zeigt eine Zusammenfassung der mechanistischen Reaktionsschritte bei der durch Wasserstofftransfer ermöglichten Wasserbildung auf der RuO₂(110)-Oberfläche. Im ersten Schritt wird zwischen der OH-Brücke

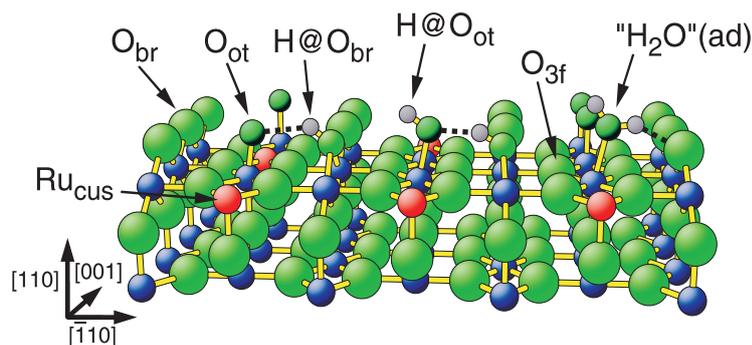


Abbildung 8.10: Kugel-Stab-Modell der mechanistischen Abläufe bei der Bildung von Wasser auf der RuO₂(110)-Oberfläche durch die Wasserstofftransferreaktion. Geänderte Abbildung nach [78].

(HO_{br}) und dem on-top-Sauerstoffatom (O_{ot}) eine Wasserstoffbrückenbindung (H@O_{br}) ausgebildet. Im nächsten Schritt wird der Wasserstoff nahezu barriere-

frei vom Brückensauerstoff- auf das on-top-Sauerstoffatom übertragen ($H@O_{ot}$). Diese HO_{ot} -Spezies richtet sich zu einer benachbarten HO_{br} -Spezies hin aus und bildet mit deren Wasserstoff eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Im Anschluss daran wird dieses Wasserstoffatom auf das on-top sitzende Sauerstoffatom transferiert und bildet Wasser (" H_2O "(ad)) auf on-top-Position. Dieses verlässt beim Heizen die Oxidfläche bei ca. 420 K.

Effektiver wird dieser Wasserbildungsprozess, wenn die Oxidfläche vor der Wasserstoff- oder Deuteriumbehandlung bereits mit Sauerstoff vorbedeckt wird [73], wie die TPR-Spektren in *Abbildung 8.11* zeigen. Der auf den Sauerstoffbrückenatomen

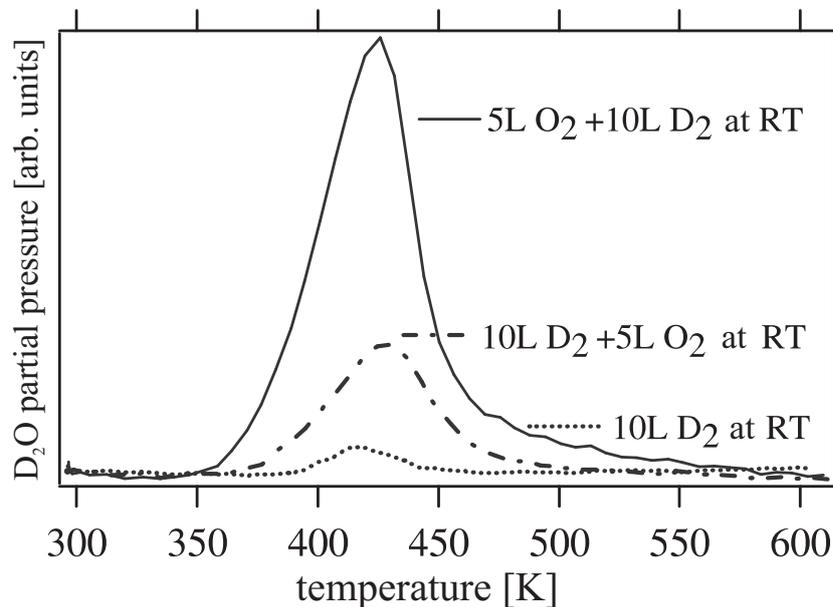


Abbildung 8.11: Effizienz der Bildung von schwerem Wasser in Abhängigkeit der Adsorptionssequenz. Der stöchiometrischen Fläche wurden bei Raumtemperatur 10 L Deuterium und 5 L Sauerstoff in unterschiedlicher Reihenfolge angeboten und im Anschluss daran das jeweilige TPR-Spektrum des entstandenen, schweren Wassers ($m/e = 20$) aufgenommen. Als Blindprobe wurde das Experiment ohne die Dosierung von Sauerstoff durchgeführt. Abbildung aus [73].

dissoziativ adsorbierte Wasserstoff kann direkt auf on-top-Sauerstoff übertragen werden. Hierdurch kann es zu einer weiteren Adsorption von Wasserstoff auf den Sauerstoffbrückenatomen kommen, der unter der Bildung eines Wassermoleküls auf eine on-top sitzende OH-Gruppe übertragen werden kann. Die pro Sauerstoffbrückenatom adsorbierte Menge an Wasserstoff wird dadurch verdoppelt. Kann

bei umgekehrter Reihenfolge der Adsorbatangebote (10 L D₂ + 5 L O₂) aus Gründen der Stöchiometrie nur jedes zweite Sauerstoffatom zu Wasser umgesetzt werden (je zwei OH-Brücken erzeugen ein on-top-H₂O), so kann in dieser Adsorptionssequenz (5 L O₂ + 10 L D₂) nun jedes auf on-top-Position adsorbierte Sauerstoffatom zu Wasser reagieren.

8.3.3 Wechselwirkung von RuO₂(110) mit CO

Nachdem in den *Kapitel 8.3.1* und *8.3.2* gezeigt werden konnte, dass auch die unterkoordinierten Sauerstoffbrückenatome als Adsorptions- und Reaktionszentren dienen können, soll nun deren Wechselwirkung mit Kohlenmonoxid erläutert werden. Hierbei wird im Folgenden der Austausch und Einbau von Kohlenmonoxid in die Brückenpositionen näher besprochen.

Wird eine stöchiometrische RuO₂(110)-Oberfläche mit Kohlenmonoxid bei tiefen Temperaturen (unter 220 K) behandelt, so adsorbiert dieses mit dem Kohlenstoffatom auf den 1f-cus-Rutheniumatomen in on-top-Position. Beim Heizen bis 400 K desorbiert ein Teil der CO-Moleküle. Der andere Teil ist in der Lage mit den Sauerstoffbrückenatomen zu reagieren. Wie *Abbildung 8.12* zeigt, ist hierbei das CO-Molekül im Übergangszustand an beide zuvor unterkoordinierte Spezies gebunden. Diese Bindungen lösen sich im weiteren Reaktionsverlauf,

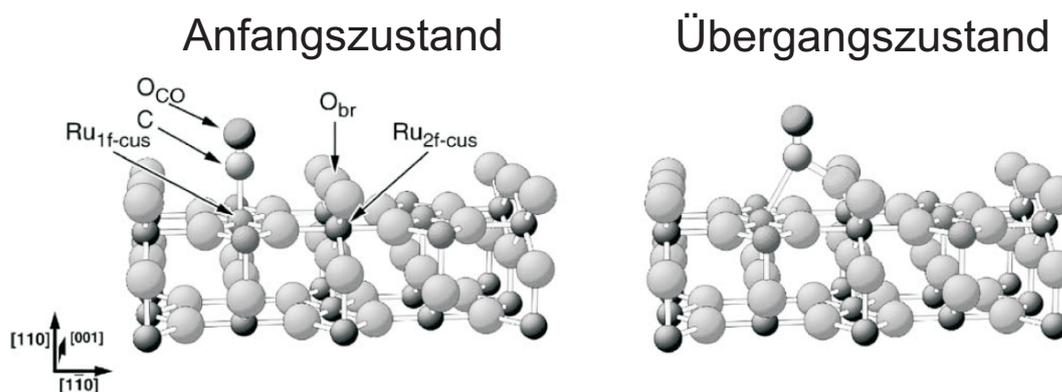


Abbildung 8.12: Kugel-Stab-Modell des Anfangs- und Übergangszustands der Oxidation von CO_{ot} mit den Sauerstoffbrückenatomen der stöchiometrischen RuO₂(110)-Fläche. CO adsorbiert hierbei mit dem Kohlenstoffatom auf den 1f-cus-Rutheniumatomen. Im Übergangszustand ist das CO-Molekül an beide zuvor unterkoordinierte Spezies gebunden. Abbildung aus [79].

das gebildete CO₂-Molekül verlässt die Oberfläche und hinterlässt eine Vakanz in der Sauerstoffbrückenreihe. Eine solche Vakanz kann nun durch Kohlenmonoxid unter Bildung einer CO_{br}-Spezies aufgefüllt werden. Diese verlässt beim Heizen bis 600 K die Fläche entweder als CO-Molekül oder nach Reaktion mit einem benachbarten Sauerstoffbrückenatom als CO₂-Molekül [65, 79, 80]. Die dabei entstehenden Brückendefekte können durch volumenkoordinierten Sauerstoff gefüllt werden.

Wird der stöchiometrischen Fläche hingegen Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur angeboten, so werden alle Sauerstoffbrückenatome mit CO in CO₂ umgewandelt und die entstandenen Vakanz durch CO-Brücken ersetzt. Dieser Oberflächenzustand wird auch als „mild reduziert“ bezeichnet. Beim Hochheizen bis 600 K desorbieren diese und hinterlassen eine große Anzahl an Vakanz, die durch Volumensauerstoff wieder ausgefüllt werden. Es entstehen analog zur Behandlung mit Wasserstoff in *Kapitel 8.3.2* großflächige Löcher, die sich über mehrere Reihen hin erstrecken und von Rutheniumclustern umgeben sind [81], wie *Abbildung 8.13 b* zeigt. Wird die mild reduzierte Fläche vor dem Heizen mit Sau-

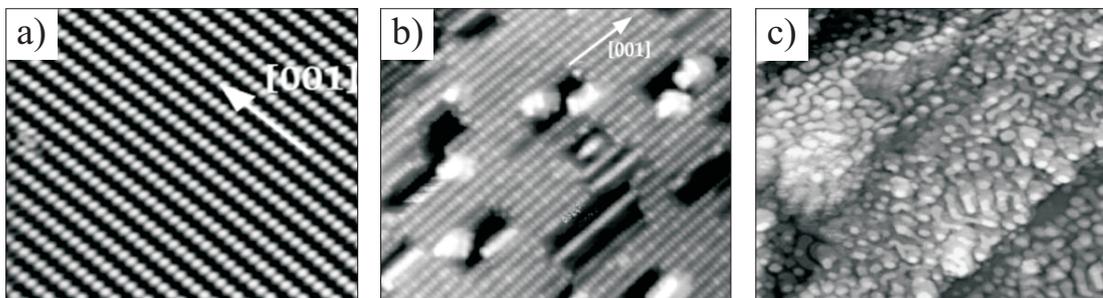


Abbildung 8.13: STM-Aufnahmen der *a*) stöchiometrischen Fläche und der *b*) bei Raumtemperatur mit CO-versetzten Fläche mit anschließendem Heizen auf 600 K [81]. Aufnahme *c*) zeigt eine bei 600 K mit 100 L CO stark reduzierte Fläche [68]. Zusammengesetzte Abbildung aus [68, 81].

erstoff in on-top-Position bedeckt oder in Sauerstoff erhitzt (Restaurationsprozess), so findet die inverse Reaktion statt. Hierbei reagiert der on-top-Sauerstoff mit den CO-Brücken bei gleicher Temperatur wie zuvor on-top-Kohlenmonoxid mit Sauerstoffbrücken [79]. Auf diese Weise kann eine Defektausbildung verhindert werden. Die direkte Behandlung bei hohen Temperaturen (600 K) mit CO (100 L) führt hingegen zu einer stark reduzierten Fläche (*Abbildung 8.13 c*) [68],

welche sich nur noch unter Bedingungen der Oxidpräparation in eine stöchiometrische Fläche zurück überführen lassen. SXRD-Untersuchungen zeigten, dass eine solche vollständige Reduktion der Oxidfläche bereits bei einer Temperatur von 415 K erfolgt [71].

Welche CO-Zustände auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche ausgebildet werden, ist vom jeweiligen Bedeckungsgrad von CO abhängig, wie TPR-Experimente von Wendt et al. zeigten [80]. Bei geringer CO-Bedeckung wird zuerst eine stärker gebundene CO-Spezies („high binding state“) ausgebildet. Hierbei versucht das System die unter den adsorbierten CO-Molekülen herrschende intermolekulare Repulsion durch das Vermeiden von Adsorption in direkter Nachbarschaft zu minimieren. Das resultierende TD-Spektrum weist ein einziges Desorptionssignal auf [80]. Mit zunehmender Dosis und damit steigender CO-Bedeckung werden die CO-Reihen weiter aufgefüllt, was eine Abschwächung der Bindungsstärke zwischen den CO-Moleküle und den 1f-cus-Rutheniumatomen zur Folge hat („low binding state“). Dies äußert sich bei der Desorption in einem Doppelsignal (siehe *Abbildung 8.14*). Das mit α gekennzeichnete Signal bezeichnet hierbei die Desorption der „high binding“ und das mit β die der „low binding“ CO_{ot}-Spezies. Mit γ und γ' wird die Desorption aus Brückenposition (CO_{br}) bezeichnet.

Anders setzt sich jedoch das Desorptionsspektrum einer mit CO bedeckten, zuvor mild reduzierten Fläche zusammen. In einer kombinierten Studie aus DFT- und quantitativer LEED-Analyse beschäftigten sich Seitsonen et al. mit dem Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von dessen Bedeckung [82]. Ausgehend von einer brückenreduzierten RuO₂(110)-Oberfläche, in der alle Brücken- und on-top-Positionen vakant sind, wurden die Strukturen für unterschiedliche CO-Bedeckungen berechnet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind schematisch in *Abbildung 8.15* dargestellt. Es zeigte sich, dass bei niedriger CO-Bedeckung zuerst die Brückenpositionen mit CO besetzt werden. Bei einer Bedeckung von 1/2 ML¹ bilden sich symmetrische CO-Brücken aus (*Abbildung 8.15 a*). Dabei rücken die durch CO verbrückten 2f-cus-Rutheniumatome näher aneinander (2.71 Å), wobei zeitgleich der Abstand zum nicht-verbrückten 2f-

¹Eine Bedeckung von 1 ML (ML = Monolage) entspricht hierbei einem Molekül CO pro Einheitszelle. Da CO sowohl in Brücken- als auch on-top-Position adsorbieren kann, entspricht die Vollbedeckung mit CO zwei Moleküle pro Einheitszelle, also 2 ML.

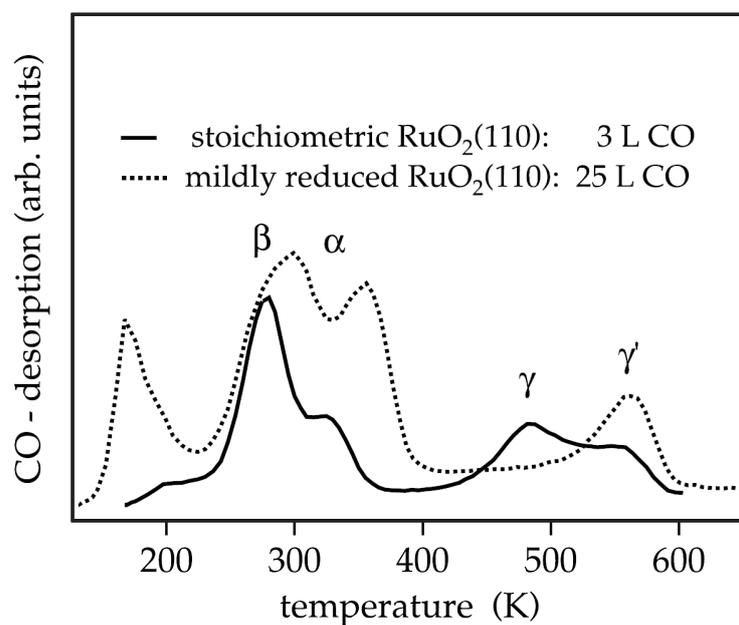


Abbildung 8.14: TD-Spektren der CO-Spezies auf stöchiometrischem und mild reduziertem RuO₂(110). Die als α und β bezeichneten Desorptionsmaxima entsprechen der CO_{ot}-Desorption von der stöchiometrischen Fläche. Die mit γ bzw. γ' bezeichneten Maxima entsprechen der Desorption der asymmetrischen bzw. symmetrischen CO_{br}-Spezies der stöchiometrischen Fläche. Nähere Erläuterungen finden sich im Text. Geänderte Abbildung aus [80].

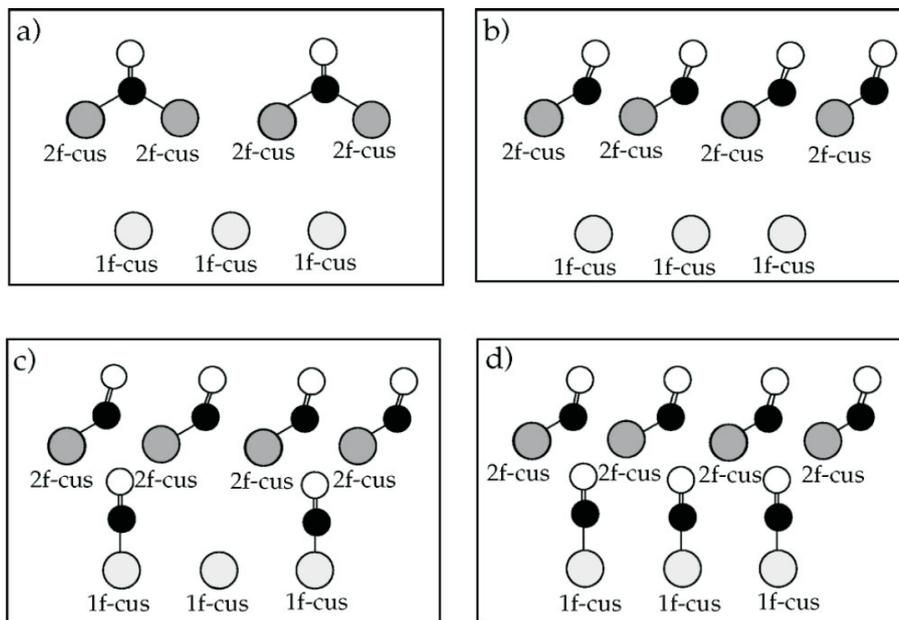


Abbildung 8.15: DFT-Studie der Besetzung der unterkoordinierten Positionen mit CO in Abhängigkeit von dessen Bedeckung. Als Startstruktur wurde eine brücken-reduzierte RuO₂(110)-Fläche gewählt, in der alle Brücken- und on-top-Positionen zunächst vakant waren. Die 1f-cus-Ru-Atome entsprechen der on-top-Position, die 2f-cus-Ru-Atome den Adsorptionsplätzen in Brückenposition. Abbildung aus [82].

cus-Rutheniumatom („Lückenposition“) größer wird. Dieser Zustand konnte von den Autoren auch experimentell bestätigt werden. Mittels quantitativer LEED-Analyse wurde der verringerte Rutheniumabstand auf (2.60 ± 0.10) Å bestimmt. Mit steigender CO-Bedeckung werden die Brückenpositionen weiter gefüllt, bis diese bei einer Bedeckung von 1 ML vollständig mit CO gesättigt sind. Dabei sind die CO-Brücken nun asymmetrisch zur Unterlage gebunden (*Abbildung 8.15 b*). Der Abstand zwischen den 2f-cus-Rutheniumatomen ist hierbei wieder gleichmäßig und entspricht dem der Oberflächeneinheit zelle (3.11 Å). Wird der Bedeckungsgrad auf $3/2$ ML erhöht (*Abbildung 8.15 c*), so werden die on-top-Positionen (1f-cus) alternierend besetzt („high binding state“ analog zur Adsorption auf der stöchiometrischen Fläche) und zuletzt bei einer Bedeckung von 2 ML sind sowohl die Brücken- als auch die on-top-Positionen vollbedeckt (*Abbildung 8.15 d*).

Das TD-Spektrum der CO-vollbedeckten, mild reduzierten RuO₂(110)-Fläche (*Abbildung 8.15 d*) ist ebenfalls in *Abbildung 8.14* zu sehen. Zunächst desorbiert bereits unterhalb von 200 K ein Teil der auf on-top-Position adsorbierten CO-Moleküle und bildet die stabilere, alternierende (2×1) Konfiguration aus (*Abbildung 8.15 c*). Mit einem Desorptionsmaximum bei 300 K desorbiert als Nächstes das restliche auf on-top-Position befindliche CO (*Abbildung 8.15 b*). Weiteres Heizen bis 400 K führt bereits dazu, dass asymmetrische CO-Brückenmoleküle von der Fläche desorbieren und symmetrische CO-Brücken ausgebildet werden (*Abbildung 8.15 a*). Diese desorbieren letztlich beim Heizen auf 600 K und es stellt sich der Oberflächenzustand ein, wie er in der STM-Aufnahme in *Abbildung 8.13 b* dargestellt ist.

Teil IV

HCl-Oxidation über Rutheniumdioxid

Kapitel 9

Stabilität – Die teilchlorierte $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche

Beschäftigt man sich mit der HCl-Oxidation über Rutheniumdioxid, so drängt sich zunächst die Frage über die enorme Stabilität des Katalysators unter den aggressiven Reaktionsbedingungen auf. Es ist aus der Literatur bekannt, dass $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ auf Titan als Elektrodenmaterial bei der elektrochemischen Darstellung von Chlor verwendet [12, 13, 83–86] und mittlerweile auch in der heterogen katalysierten Darstellung eingesetzt wird [15–18]. Jedoch stellt das Reaktionsmedium der HCl-Oxidation bezüglich der Korrosivität eine große Herausforderung dar. Der seit 1870 bekannte Deacon-Prozess fand als heterogen katalysierte Reaktion unter anderem deshalb keinen kommerziellen Einzug, da die Korrosivität des Reaktionsmediums den Austrag des CuOCl -Katalysators zur Folge hatte und bei den Reaktionsbedingungen nicht gut zu handhaben war.

In diesem Kapitel sollen die Erkenntnisse des Einfluss von Chlorwasserstoff auf die stöchiometrische $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche erläutert werden. Die Hauptfrage hierbei bezieht sich auf die außerordentliche Stabilität der Fläche gegenüber der aggressiven Umgebung. Bereits in den *Kapiteln 8.3.2* und *8.3.3* wurde die Stabilität der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche gegenüber oxidierbaren Gasen wie H_2 und CO behandelt. Es wurde gezeigt, dass das Oxid bei Temperaturen von 420 K vollständig reduziert wird, eine Temperatur, die auch für Methanol (400 K - 450 K) gefunden werden konnte [51]. Auch Chlorwasserstoff kann weiter zu Cl_2 oxidiert werden und sollte damit ebenfalls in der Lage sein das Oxid zu re-

duzieren. Jedoch scheint die Stabilität der Oxid-Fläche gegenüber HCl erhöht. Hauptverantwortlich für die Stabilität wird dabei der Einbau von Chloratomen in die Brückenpositionen gemacht. Die Triebkraft für diesen Austausch und das mechanistische Verständnis auf atomarer Ebene sollen im Folgenden verdeutlicht werden. Des Weiteren wird der Einfluss des Wechselspiels der Reaktanden mit der brückenchlorierten Oberfläche unter Reaktionsbedingungen am Beispiel der CO-Oxidation betrachtet werden. Hierbei wird sich zeigen, dass die Oberfläche eine dynamische und stete Wandlung bei der Adsorption von Reaktanden aus der Gasphase erfährt.

9.1 Die Wechselwirkung von $\text{RuO}_2(110)$ mit HCl

Die selektive Chlorierung mit HCl

Erste Untersuchungen der Wechselwirkung von Chlorwasserstoff mit Rutheniumdioxid wurden mit Hauptaugenmerk auf die unerwartet hohe Stabilität des Oxids unter HCl-Oxidationsbedingungen getätigt [87, 88]. Hierbei wurde das Adsorptionsverhalten von Chlorwasserstoff auf der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bei Raumtemperatur [88, 89] mittels TDS sowie bei tiefen Temperaturen (220 K) mittels HRCLS (*Abbildung 9.1*) untersucht [87].

Die Behandlung bei Raumtemperatur erfolgte schrittweise, wobei die Fläche zunächst jeweils mit HCl versetzt und im Anschluss daran ein TD-Spektrum bis 700 K für die Massen von H_2O ($m/e = 18$), O_2 ($m/e = 32$), HCl ($m/e = 36$) und Cl_2 ($m/e = 70$) aufgenommen wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die nächste Dosierung von HCl mit anschließender Aufnahme eines TD-Spektrums bis 700 K.

Auffällig hierbei war der anfangs stetige Anstieg an desorbierendem Chlorwasserstoff mit jedem Dosierungsschritt, gleichbedeutend mit einem immer geringer werdenden Verbrauch an Chlorwasserstoff bis zu einer Sättigung nach einer Gesamtdosis von ca. 5 L HCl. Wie die Ergebnisse von Voruntersuchungen zeigten, blieb die Desorption von molekularem Chlor oder Chlor-Sauerstoffverbindungen aus. Somit schien ein Teil des angebotenen Chlorwasserstoffs in Form irgendeiner noch unbekanntenen Chlor-Spezies am Katalysator selbst fest gebunden oder in ihn eingebaut zu werden. Die Sättigung ab einer Gesamtdosis von ca. 5 L HCl lässt eine Selbstlimitierung dieses Verbrauchs vermuten. Dass Chlor unter Reak-

tionsbedingungen auf der RuO₂-Oberfläche verbleiben kann, ist bereits aus der elektrochemischen Darstellung von molekularem Chlor aus wässriger Sole (NaCl) bekannt. Die bei der Chloralkali-Elektrolyse als dimensionsstabile Anoden (DAS) eingesetzten RuO₂-haltigen Elektroden wiesen nach dem Gebrauch mindestens zwei unterschiedliche Chlor-Spezies auf der Oberfläche auf [85, 86]. Die Autoren schlossen, dass dabei aufgrund der hohen Chlorbedeckung (nahe 1) die Bildung von löslichen Ruthenat-Komplexen unterbunden wird und dadurch eine Stabilisierung der Elektrode erfolgt.

Einen direkteren Beweis für den Verbleib einer Chlor-Spezies am Katalysator nach der Behandlung mit HCl liefern die in *Abbildung 9.1* gezeigten HRCL-Messungen [87]. Zu sehen sind hier die Cl 2p- bzw. O 1s-Spektren einer stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche vor und nach dem Dosieren von Chlorwasserstoff gefolgt von unterschiedlichen Heizschritten. Die Zuordnung der einzelnen Signale zur jeweiligen Oberflächenspezies basierte auf DFT-Rechnungen, wie sie *Tabelle 9.1* zeigt [90].

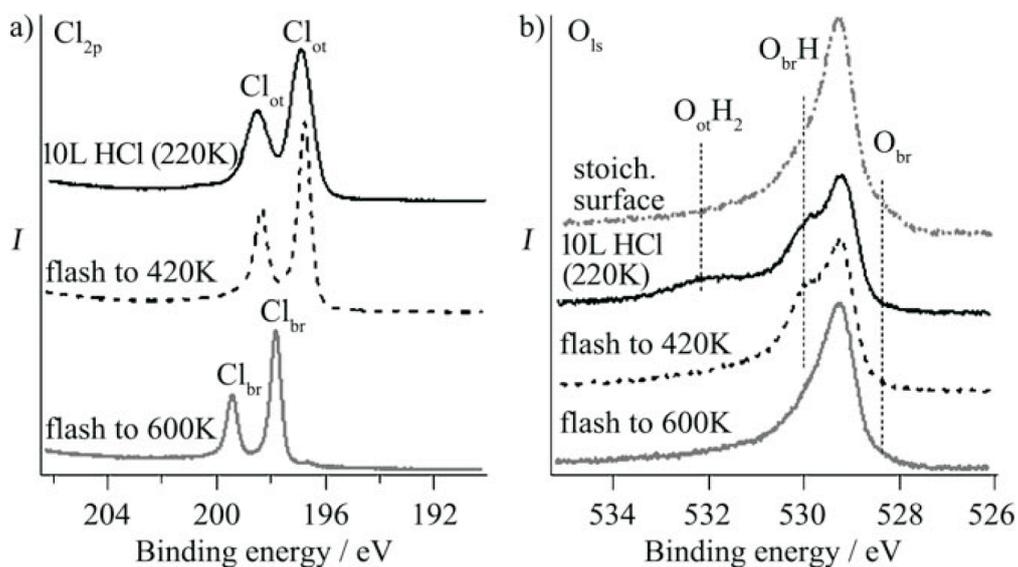


Abbildung 9.1: a) Cl 2p- und b) O 1s-HRCL-Spektren einer mit 10 L HCl bei 220 K behandelten stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche. Bei 220 K wurde die Fläche 10 L HCl ausgesetzt und im Anschluss daran auf 420 K bzw. 600 K geheizt. Abbildung aus [87].

Zuordnung	exp. BE [eV]	exp. shift [eV]	theor. shift [eV]	Oberflächenstruktur
O_{bulk}	529.2	Referenz	Referenz	
O_{br}	528.4	-0.8	-0.87 ^a	(1x1) O_{br}
$O_{br}\text{-H}$	530.4	1.2	1.46 ^a	(1x2) $O_{br}\text{-H} + O_{br}$
(1x1)-O, chemisorbiert	529.8	0.6	0.5 ^a	Ru(0001)-(1x1)-O
$O_{ot}\text{-H}_2$	531.9	2.7	2.96 ^a	(1x2) $2O_{br} + O_{ot} + O_{ot}\text{-H}_2$
$O_{br}\text{-H}$, H-Brücke zu O_{ot}	529.8	0.6	0.72 ^a	(1x2) $O_{ot} + O_{br}\text{-H}$
Cl_{ot} , neben O_{br}	196.0/197.6	-1.8	-1.76 ^b	(2x2) $4O_{br} + 1Cl_{ot}$
Cl_{ot} , H-Brücke von $O_{br}\text{-H}$	196.6/198.2	-1.4	-1.3 ^b	(2x2) $3O_{br} + 1O_{br}\text{-H} + 1Cl_{ot}$
Cl_{ot} , H-Brücke von $O_{br}\text{-H}_2$	197.5/199.1	-0.3	-0.31	(2x2) $3O_{br} + 1O_{br}\text{-H}_2 + 1Cl_{ot}$
Cl_{ot} , neben Cl_{br}	196.9/198.5	-1.6	-1.46	(2x2) $4Cl_{br} + 1Cl_{ot}$
Cl_{br}	197.8/199.4	Referenz	Referenz	(1x1) Cl_{br}
Cl_{br} neben Cl_{ot}	197.6/199.2	-0.2	-0.2	(2x2) $4Cl_{br} + 1Cl_{ot}$

Tabelle 9.1: Experimentell beobachtete Core-Level-Shift-Energien von O 1s und Cl 2p und deren Verschiebungen im Vergleich mit DFT-berechneten Verschiebungen. Abgesehen von der chemisorbierten (1x1)-O-Ru(0001)-Struktur beziehen sich alle Strukturen auf $\text{RuO}_2(110)$. Für die Spin-Bahn-gekoppelten Cl 2p-Doppelsignale sind jeweils beide Bindungsenergien angegeben. Erweiterte und abgeänderte Tabelle nach [90]. ^aDaten aus [73], ^bDaten aus [91].

Das Dosieren von 10 L HCl bei einer Temperatur von 200 K führte im Cl 2p-Spektrum zu einem relativ breiten Doppelsignal¹, das einer Wasserstoffbrücken-gebundenen Cl-Spezies auf on-top-Position zugeordnet werden konnte. Das zugehörige O 1s-Spektrum wies anstelle von unterkoordinierten Sauerstoffbrücken (O_{br}) der stöchiometrischen Fläche nun ein Signal für Wasserstoff-abgesättigte Sauerstoffbrücken (O_{br}H) auf. Zudem zeigte sich auch ein breites Signal, welches Wasser auf on-top-Position zuzuordnen ist. Nach dem Heizen auf 420 K verschwand dieses Wassersignal, was im Cl 2p-Spektrum zu einer Verschmälerung der Signal-Halbwertsbreite führte. Nach dem Heizen auf 600 K kam es zu einer Verschiebung des Cl 2p-Doppelsignals um 1.1 eV. Diese Verschiebung konnte nach DFT-Rechnungen der Ausbildung einer Chlor-Spezies in Brückenposition zugeordnet werden, die auf der Fläche zurückblieb. Auch das Signal, das im O 1s-Spektrum den Sauerstoffbrücken zuzuordnen ist, war im Vergleich mit der stöchiometrischen Oxid-Oberfläche deutlich zurückgegangen.

Zudem konnte bei STM-Untersuchungen gezeigt werden, dass eine zuvor stöchiometrische RuO₂(110)-Fläche nach der Behandlung mit HCl bei Raumtemperatur und anschließendem Heizen auf 620 K zusätzliche Merkmale in den Brückenreihen aufweist, wie *Abbildung 9.2 b*) zeigt. DFT-basiert konnten diese Merkmale Chloratomen in Brückenposition (Cl_{br}) zugeordnet werden [92].

Der Rückgang der Sauerstoffbrücken kann auch aus TPR-Experimenten geschlossen werden. Wie bereits im *Abschnitt 8.3.3* gezeigt wurde, reagiert auf on-top-Position adsorbiertes Kohlenmonoxid beim Hochheizen auf 400 K mit Brückensauerstoff zu Kohlendioxid. Dieses Reaktionsverhalten kann nun dazu verwendet werden, den nach der Chlorierungsreaktion noch vorhandenen Brückensauerstoff zu titrieren, um daraus im Umkehrschluss Informationen auf den Brückenchlorierungsgrad zu erhalten. Eine solche Titrationsreihe unterschiedlich brückenchlorierter RuO₂(110)-Oberflächen (fortan auch als RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche bezeichnet) ist in *Abbildung 9.3* zu sehen [89]. Zunächst wurde als Referenz das TPR-Spektrum einer stöchiometrischen RuO₂(110)-Fläche gemessen. Hierzu wurden 10 L CO bei einer Temperatur von 200 K der Fläche angeboten und im Anschluss daran ein TD-Spektrum bis 400 K mit einer Heizrate von 5 K/s für die

¹Aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungen kommt es zur Aufspaltung des Signals einer jeweiligen Chlor-Spezies zu einem Doppelsignal mit einem fixen Abstand von 1.6 eV und einem festen Flächenverhältnis im Spektrum von 1:2 für (Cl 2p_{1/2}) : (Cl 2p_{3/2}).

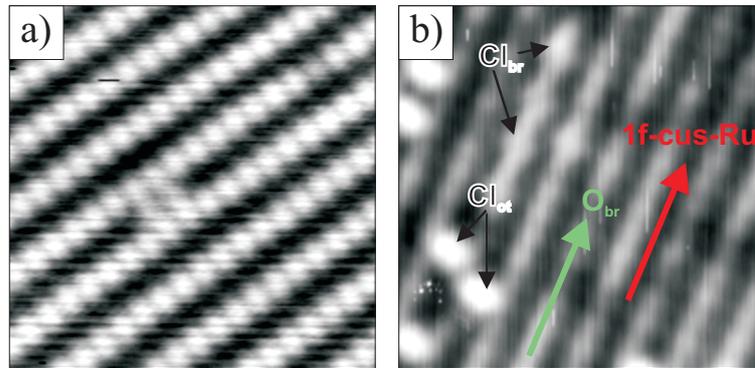


Abbildung 9.2: STM-Aufnahmen ($47 \text{ \AA} \times 47 \text{ \AA}$) einer *a*) stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, die *b*) mit HCl bei RT behandelt und anschließend auf 620 K geheizt wurde [93]. Die zusätzlichen Merkmale in den Brückenreihen konnten durch DFT-Simulationen den Chlorbrückenatomen zugeordnet werden [92].

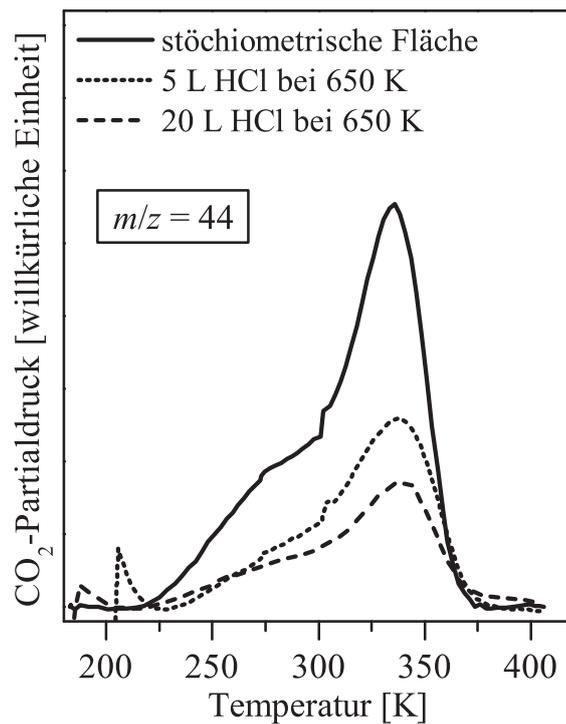


Abbildung 9.3: TPR-Experimente zur Titration von Rest-Sauerstoffbrücken unterschiedlich brückenchlorierter $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Flächen. Hierbei wurde den Flächen jeweils 10 L CO bei 220 K angeboten und im Anschluss das beim Heizen auf 400 K ($\beta = 5 \text{ K/s}$) desorbierende CO_2 ($m/e = 44$) detektiert. Geänderte Abbildung nach [89].

Masse von CO₂ ($m/e = 44$) aufgenommen. Auf die gleiche Weise wurden zuvor bei 650 K mit 5 L HCl bzw. 20 L HCl behandelte RuO₂(110)-Flächen untersucht. Es ist deutlich ein Rückgang im Kohlendioxid-Signal zu erkennen, was als Indiz für eine gestiegene Brückenchlorierung gewertet wurde.

Aus diesen Erkenntnissen wurde gefolgert, dass diese Chlorierung für die Stabilität des Rutheniumdioxid-Katalysators verantwortlich sein könnte. Ein Chloratom anstelle eines Sauerstoffatoms in Brückenposition stabilisiert das Oxid insofern, dass Chlor in dieser Position Valenz-gesättigt ist (also nicht unterkoordiniert ist und somit kein „Dangling Bond“ [66] besitzt). Sauerstoff hingegen liegt in dieser Position unterkoordiniert vor und ist somit in der Lage Wasserstoff zu abstrahieren (siehe auch *Kapitel 8.3.2*) oder mit on-top adsorbierten Molekülen wie Kohlenmonoxid zu reagieren (siehe *Kapitel 8.3.3*). Die dabei entstehenden Brücken-vakanzen werden bei der Reduktion des Oxids als entscheidend angesehen, da sie von Volumensauerstoff wieder besetzt werden um die Oberfläche zu stabilisieren. Dies hat zur Folge, dass durch sukzessives Abreagieren der Sauerstoffbrücken das Oxid an anderer Stelle komplett abgebaut wird (veranschaulicht in den STM-Bildern in den *Kapiteln 8.3.2 und 8.3.3*), was letztendlich zu einer Reduktion des gesamten Oxids zum Metall führen würde. Mit Chloratomen in Brückenposition wäre dies so zunächst nicht möglich.

Ein Kugel-Stab-Modell für eine brückenchlorierte RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche zeigt *Abbildung 9.4*.

Die Selbstlimitierung der Brückenchlorierung mit HCl

Wie zuvor beschrieben wies die stöchiometrische RuO₂-Fläche gegenüber HCl bei Raumtemperatur (gefolgt von anschließendem Heizen) mit zunehmender Gesamtdosis ein sättigendes Verhalten auf. Dies wurde in TD-Experimenten am konstant werdenden Desorptionssignal für HCl festgemacht. Die anfängliche Zunahme des Desorptionssignals von HCl pro Dosierungszyklus wurde als sinkender Verbrauch gedeutet. Dies wäre gleichzusetzen mit einer weniger effizienteren Chlorierung bzw. einem schwächer werdenden Reduktionsvermögen, also einem selbstlimitierenden Vorgang. Diese Selbstlimitierung wäre für eine hohe Stabilität der Fläche entscheidend, sofern sie wie zuvor beschrieben selektiv (also nur in Brückenposition) abläuft. Daher wurde diese Limitierung weitergehend untersucht. Hierzu

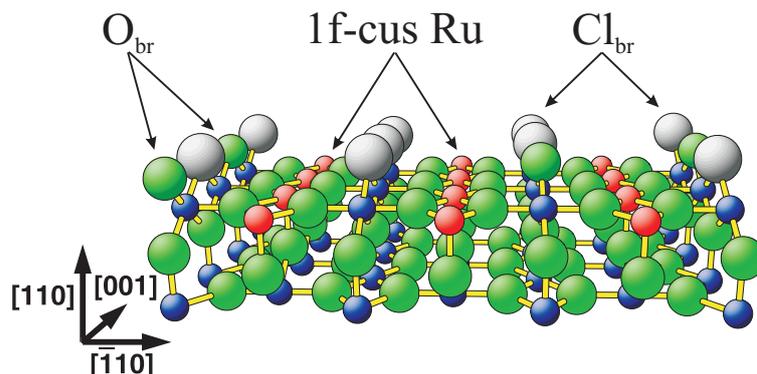


Abbildung 9.4: Kugel-Stab-Modell einer brückenchlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche. Die großen, grauen Kugeln repräsentieren die Chlor-Spezies, die grünen Kugeln die Sauerstoff-, die kleineren blauen und roten Kugeln die Rutheniumspezies. 1f-cus-Ru (rot) und O_{br} (dunkel grün) stellen dabei die reaktiven, einfach unterkoordinierten Rutheniumatome bzw. die einfach unterkoordinierten Brückensauerstoffatome dar.

wurden bei einer Temperatur von 700 K je Versuchsschritt 5 L HCl angeboten und mit HRCLS die elementspezifische Veränderung der Oberfläche (gleichbedeutend mit dem Brückenchlorierungsgrad) verfolgt. Den Verlauf des Cl 2p-Signals zeigt *Abbildung 9.5 a*). Es war eine Sättigung des Signals nach einer Gesamtdosis von 15 L HCl unter diesen Reaktionsbedingungen zu erkennen. Die Lage des Signals konnte der Chlor-Brückenspezies zugeordnet werden.

In *Abbildung 9.5 b*) dargestellt ist das weitere Behandeln der Fläche mit 5 L HCl, diesmal jedoch zunächst bei Raumtemperatur angeboten und erst im Anschluss auf eine Temperatur von 700 K geheizt. Es ist eindeutig eine Zunahme des Signals der Chlorbrückenspezies, gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Brückenchlorierungsgrades zu erkennen (hellgrau). Weiteres Dosieren von 5 L HCl bei einer Temperatur von 500 K und anschließendem Heizen auf 700 K (dunkelgrau) zeigte eine weitere Zunahme des Brückenchlorierungsgrades. Wurde anschließend jedoch wieder bei einer Temperatur von 700 K chloriert (schwarz), so zeigte sich eine Abnahme des Chlorbrückensignals; zusätzlich war eine Schulter bei niedrigeren Bindungsenergien zu erkennen, was auf eine on-top-Chlor-Spezies hindeutete.

Es zeigt sich also, dass der Chlorierungsgrad stark abhängig von der Chlorierungsweise ist, bei gleich bleibenden Chlorierungsbedingungen im (U)HV-Bereich jedoch sättigt. Dies lässt vermuten, dass die Chlorierung der Fläche selbstlimitie-

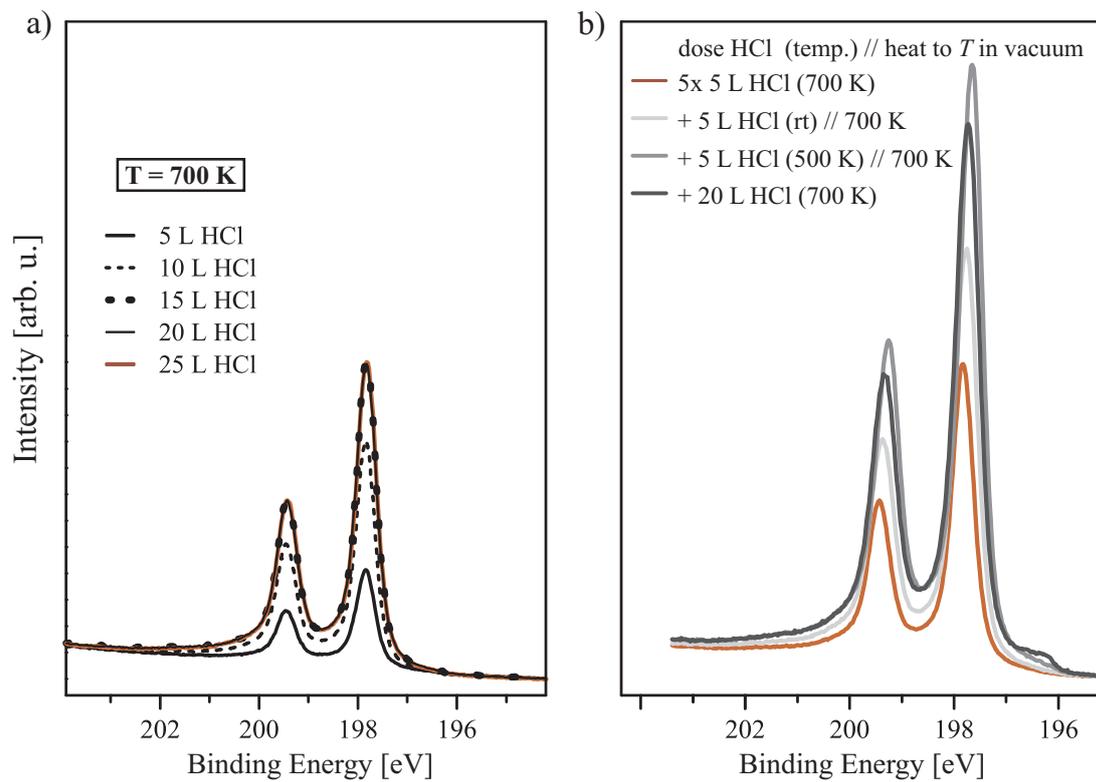


Abbildung 9.5: Cl 2p- HRCL-Spektren der selbstlimitierenden Chlorierung einer RuO₂(110)-Oberfläche. *a*) Schrittweise Chlorierung der Fläche mit je 5 L HCl bei 700 K. *b*) Weiteres Chlorieren der Fläche unter Variation der Chlorierungsbedingungen.

rend verläuft und spätestens dann abbricht, sobald alle Sauerstoffbrückenatome durch Chloratome ersetzt wurden.

9.2 Mechanistisches Konzept der Brückenchlorierung

Nachdem die Chlorierung der Brückenpositionen als Begründung für die außerordentliche Stabilität von RuO_2 unter HCl -Oxidationsbedingungen postuliert wurde, wurde im nächsten Schritt versucht ein Verständnis von diesem Prozess auf atomarer Ebene zu erhalten [90, 94, 95]. Hierzu wurden DFT-Studien in Kombination mit HRCLS-Experimenten eingesetzt, um eine Vorstellung der mechanistischen Vorgänge zu erlangen.

Im Vordergrund stand hierbei die Frage nach der Triebkraft hinter der Brückenchlorierung. Hofmann et al. fanden heraus, dass aus rein energetischer Sicht Sauerstoffatome in Brückenposition neben Chloratomen auf on-top-Position ($\text{O}_{br}/\text{Cl}_{ot}$) um 0.25 eV günstiger sind als Chloratome in Brückenposition neben Sauerstoffatomen auf on-top-Position ($\text{Cl}_{br}/\text{O}_{ot}$). Dies konnte auch anhand von HRCLS-Experimenten bestätigt werden. *Abbildung 9.6* (schwarz) zeigt Chlorierungsexperimente von $\text{RuO}_2(110)$ mit molekularem Chlor. Hierbei wurden einer stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche 10 L Cl_2 bei einer Temperatur von 500 K angeboten und im Anschluss daran auf 600 K und 700 K geheizt. Es zeigte sich im Cl 2p-Spektrum nur ein marginal kleiner Anteil an gebildeten Chlorbrücken. Bietet man jedoch zuerst 10 L CO bei einer Temperatur von 420 K an, so führt dies zu der Ausbildung von symmetrischen CO-Brücken [82]. Werden diese bei einer Temperatur von 420 K mit erneut 10 L Cl_2 versetzt und im Anschluss daran auf 700 K geheizt, so ist im Cl 2p-Spektrum das Signal der Chlorbrückenspezies erheblich größer.

Für das Verständnis der Prozesse bei der HCl -Oxidation wichtiger war jedoch die Aufklärung des Chlorierungsmechanismus im Falle der Brückenchlorierung durch Chlorwasserstoff. Aus der Erkenntnis der Chlorierung mit molekularem Chlor wurde ein Konzept entwickelt, welchem die Umwandlung von Sauerstoffbrücken in gute Abgangsgruppen zugrunde liegt. Beim Chlorierungsvorgang mit Kohlenmonoxid und Chlor wurde Kohlendioxid als solche Abgangsgruppe identi-

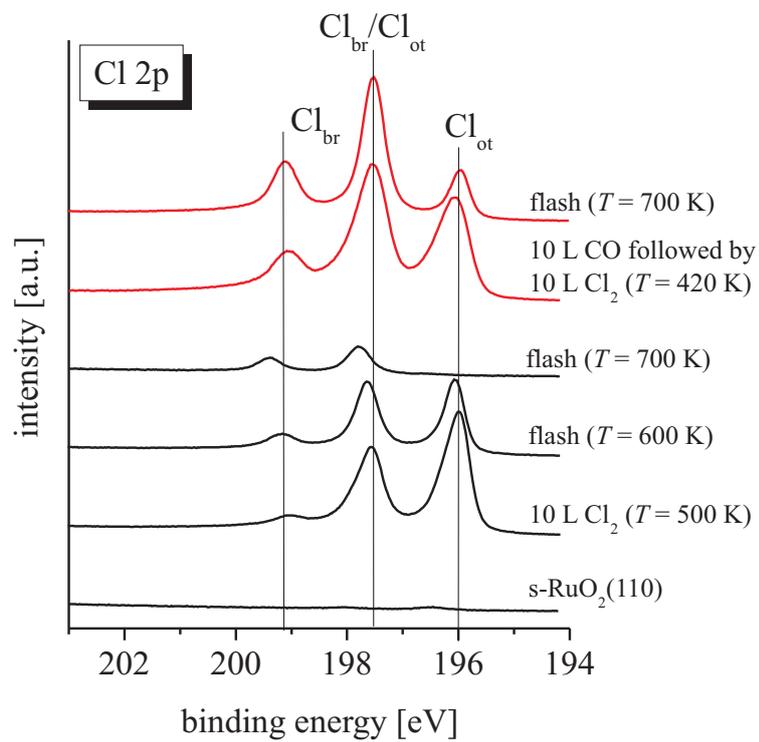


Abbildung 9.6: Brückenchlorierungsexperimente mit molekularem Chlor von stöchiometrischem $\text{RuO}_2(110)$ (schwarz) und zuvor durch CO mild-reduziertem $\text{RuO}_2(110)$ (rot). Abbildung aus [94].

fiziert. Im Falle der Brückenchlorierung mit Chlorwasserstoff richteten Hofmann et al. ihr Augenmerk auf die bereits von Crihan et al. bei der Untersuchung der Chlorwasserstoff-Adsorption auf $\text{RuO}_2(110)$ bei tiefen Temperaturen beobachteten Wasserstoff/Sauerstoff-Spezies (siehe *Abbildung 9.1*).

DFT-Rechnungen zeigten, dass bei der Adsorption von HCl auf $\text{RuO}_2(110)$ das Wasserstoffatom direkt auf das benachbarte Sauerstoffbrückenatom übertragen wird, während das Chloratom auf on-top-Position verweilt. Die Aktivierungsenergie für den Austausch der gebildeten HO_{br} -Spezies mit der Cl_{ot} -Spezies unter Ausbildung einer Chlorbrücke erwies sich als zu hoch, ebenso wie der direkte Austausch einer O_{br} -Spezies mit Cl_{ot} , sodass diese Prozesse von den Autoren als nicht relevant eingestuft wurden. Durch das Überführen einer HO_{br} -Spezies in einer Brückenwasser-Spezies (H_2O_{br}) fanden Hofmann et al. jedoch einen starken Rückgang der Aktivierungsenergie für den Austausch mit Cl_{ot} . Für die Erzeugung von Brückenwasser als Abgangsgruppe bei der Brückenchlorierung von $\text{RuO}_2(110)$ mit Chlorwasserstoff postulierte man die in *Abbildung 9.7* gezeigten mechanistisch relevanten Prozesse. Zum einen kann die Bildung von Brückenwasser durch das Adsorbieren von Chlorwasserstoff neben einer bereits zuvor gebildeten HO_{br} -Spezies erfolgen, wobei der Wasserstoff vom Chlor auf die HO-Brücke übertragen wird (*Abbildung 9.7 A*), zum anderen durch die Rekombination zweier HO_{br} -Spezies (*Abbildung 9.7 B*) durch den Transfer eines der Wasserstoffatome. Hofmann et al. fanden in TPR-Untersuchungen heraus, dass die Anwesenheit von Chlor auf on-top-Position den Wasserstofftransfer und damit die Rekombination zweier benachbarter HO-Brücken unterstützt (Chlor-vermittelter Wasserstofftransfer [94]).

Da für die Erzeugung je einer Chlorbrücke zwei Wasserstoffatome benötigt werden um eine Sauerstoffbrücke in eine gute Abgangsgruppe (H_2O_{br}) zu überführen, sollte aus Gründen der Stöchiometrie eine Zugabe von Wasserstoff die Brückenchlorierung promotieren. Ohne diese Zugabe sollten aus je zwei Chlorwasserstoffmolekülen maximal eine Wasserbrücke und nach Austausch eine Chlorbrücke entstehen. Zudem würde ein Chloratom in on-top-Position zurückbleiben. Dies kann unter Umständen zu einer Blockade bzw. Vergiftung der Oberfläche auf den *cus*-Ru-Reihen führen, sofern es nicht durch Rekombination mit einem weiteren Chloratom in on-top-Position die Fläche molekular als Chlor verlässt. Auch der Rücktransfer des Wasserstoffatoms von Brückenposition auf das Cl_{ot} , gefolgt von

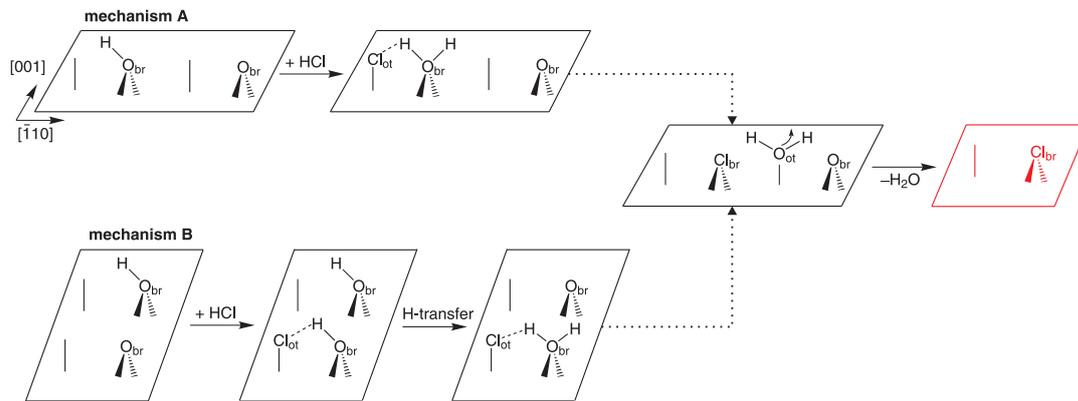


Abbildung 9.7: Vereinfachte Keil-Strich-Darstellung der relevanten Prozesse bei der Brückenchlorierung von RuO₂(110) mit Chlorwasserstoff (geänderte Abbildung aus [90]). Die Striche repräsentieren die ungesättigten cus-Ru-Atome (on-top-Position), die Keile die Brückenpositionen. **A:** Direkte Brückenwasserbildung durch die Wasserstoffübertragung von on-top adsorbiertem Chlorwasserstoff neben einer HO_{br}-Spezies. **B:** Bildung von Brückenwasser durch den Chlorvermittelten Wasserstofftransfer zweier benachbarter HO_{br}-Spezies. Jeweils im Anschluss an die Bildung von Brückenwasser als Abgangsgruppe kann der Austausch mit Cl_{ot} und die Bildung von RuO_{2-x}Cl_x(110) erfolgen.

der Desorption als HCl-Molekül, ist möglich.

Diese Überlegungen wurden anhand von HRCLS-Experimenten überprüft. In Anlehnung an das von Crihan et al. durchgeführte Experiment wurde eine stöchiometrische RuO₂(110)-Fläche zunächst mit 5 L HCl bei Raumtemperatur belegt und danach schrittweise auf 420 K, 520 K und für 15 Minuten auf 520 K erhitzt. In Abhängigkeit von der Temperatur wurden die Oberflächenspezies für Chlor (Cl 2p) und Sauerstoff (O 1s) untersucht (*Abbildung 9.8 a*). Im Anschluss daran wurde das gleiche Experiment erneut durchgeführt, nur wurde die Fläche zuvor mit 10 L H₂ bei Raumtemperatur vorbelegt (*Abbildung 9.8 b*). Im Falle der direkten Chlorierung (*Abbildung 9.8 a*) weist das zur Chlorbrückenspezies korrespondierende Signal im Cl 2p-Spektrum eine Chlorierung von rund 20 % bezogen auf das Chlorbrückensignal der maximal chlorierten RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche auf. Wird die stöchiometrische Fläche zunächst mit Wasserstoff bei Raumtemperatur belegt, was zu einer Absättigung der Sauerstoffbrücken zu HO_{br} führt (siehe *Kapitel 8.3.2*), und danach mit Chlorwasserstoff chloriert (*Abbildung 9.8 b*), so

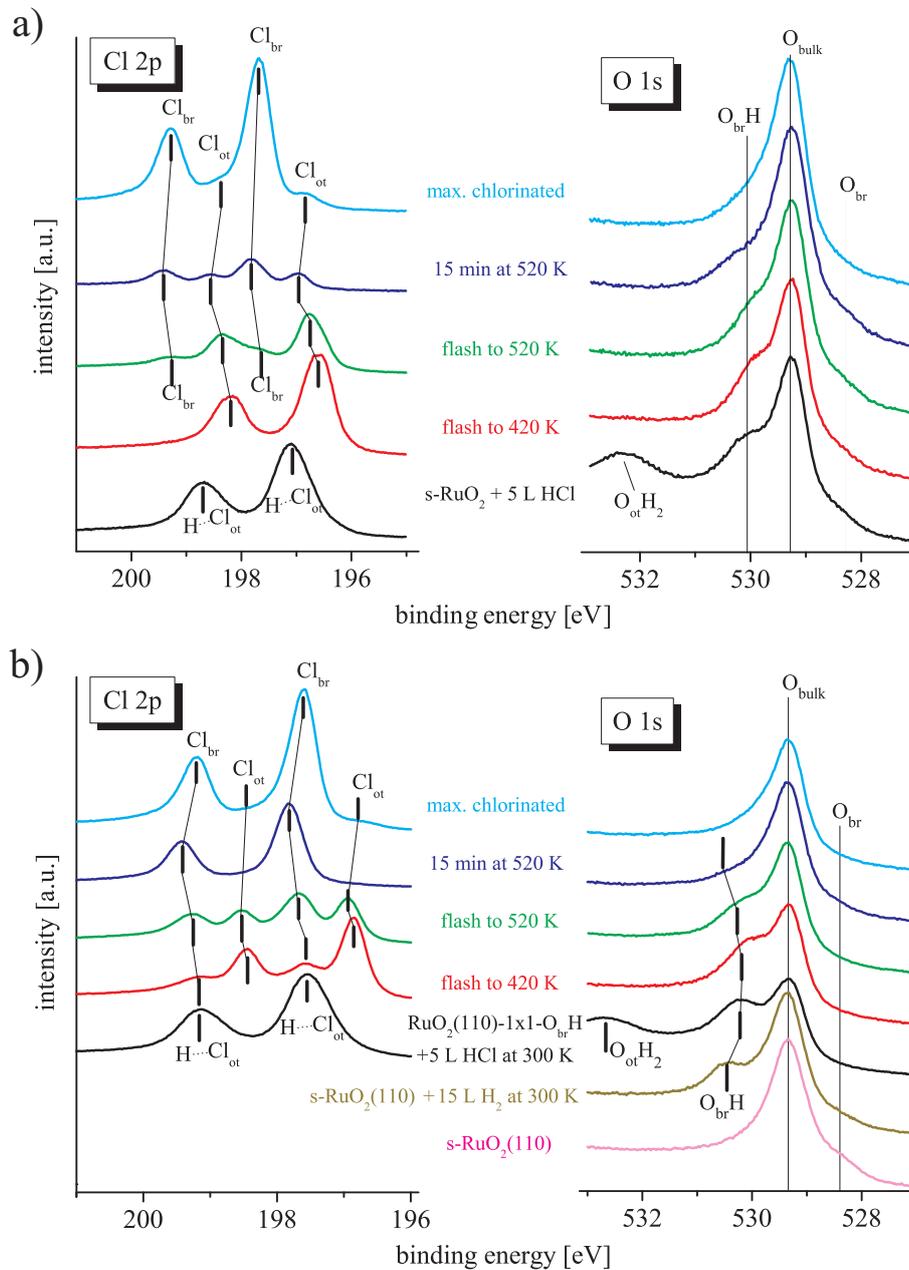


Abbildung 9.8: Einfluss der Wasserstoff-Promotion bei der Brückenchlorierung von $\text{RuO}_2(110)$ mit Chlorwasserstoff (geänderte Abbildung aus [94]). Gezeigt sind die Cl 2p- und O 1s-Spektren für a) die direkte Chlorierung mit HCl und b) die Wasserstoff-promotierte Chlorierung mit HCl. Jeweils im Anschluss an die Dosierung von 5 L HCl bei Raumtemperatur wurde die Fläche auf 420 K, 520 K und für 15 Minuten auf 520 K geheizt. Als Maß für die Effizienz der Brückenchlorierung dient als Referenz das Spektrum der im Anschluss an das Experiment präparierten, maximal chlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche.

entspricht der Chlorbrückenanteil rund 60 % der maximal chlorierten Fläche. Somit konnten die von Hofmann et al. postulierte Wasserstoff-Promotion bei der Chlorierung mit Chlorwasserstoff auch experimentell gezeigt und Wasser als Abgangsgruppe bestätigt werden.

9.3 Maximierung und Quantifizierung des Brückenchlorierungsgrades

Charakterisierung der maximal brückenchlorierten Fläche

In den zuvor beschriebenen Teilkapiteln wurde gezeigt, dass der Chlorierungsgrad der $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche entscheidend von der Vorbehandlung der Fläche und der Chlorierungstemperatur abhängt. Beispiele hierfür waren das Chlorieren mit molekularem Chlor, dessen Erfolg von der Vorbehandlung mit Kohlenmonoxid abhing, sowie das Vorbedecken der Fläche mit Wasserstoff bei der Chlorierung mit HCl.

Darauf basierend wurde eine Prozedur entwickelt den Chlorbrückengehalt einer $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche zu maximieren. Bietet man einer stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche zunächst bei Raumtemperatur 10 - 20 L H_2 an, so erzeugt man damit eine Vielzahl an HO_{br} -Gruppen. Heizt man diese Fläche nun in 5×10^{-8} mbar HCl auf eine Temperatur von 700 K ($\beta = 5$ K/s), so zeigt sich im Cl 2p-Spektrum ein Maximum im Signal, welches den Chlorbrückenatomen zugeordnet wird (siehe *Abbildung 9.8*). Um Informationen über den Chlorierungsgrad dieser Fläche zu erhalten, wurde sie über Adsorptions- und TPR-Experimente charakterisiert.

Hierzu wurde bei tiefen Temperaturen CO angeboten und die Entwicklung des resultierenden O 1s-Signals im HRCL-Spektrum untersucht. *Abbildung 9.9 a*) zeigt das entsprechende Experiment [95]. Hierbei wurde eine maximal chlorierte $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche (schwarz) mit 10 L CO bei 200 K versetzt (rot) und anschließend auf 450 K geheizt (grün). Man sieht eindeutig im O 1s-Spektrum das zu CO in Brückenposition korrespondierende Signal, zeitgleich aber keine Veränderung der Chlorbrückenspezies im Cl 2p-Signal. Somit konnte der Einbau entweder nur durch das Auffüllen von Brückenvakanzen oder durch die Substitution von Brückensauerstoff (nach Reaktion zu CO_2 und anschließendem Auffüllen der entstandenen Vakanz) erfolgen.

Um dies zu klären, wurde die Fläche mit der Methode der Sauerstoffbrückenti-

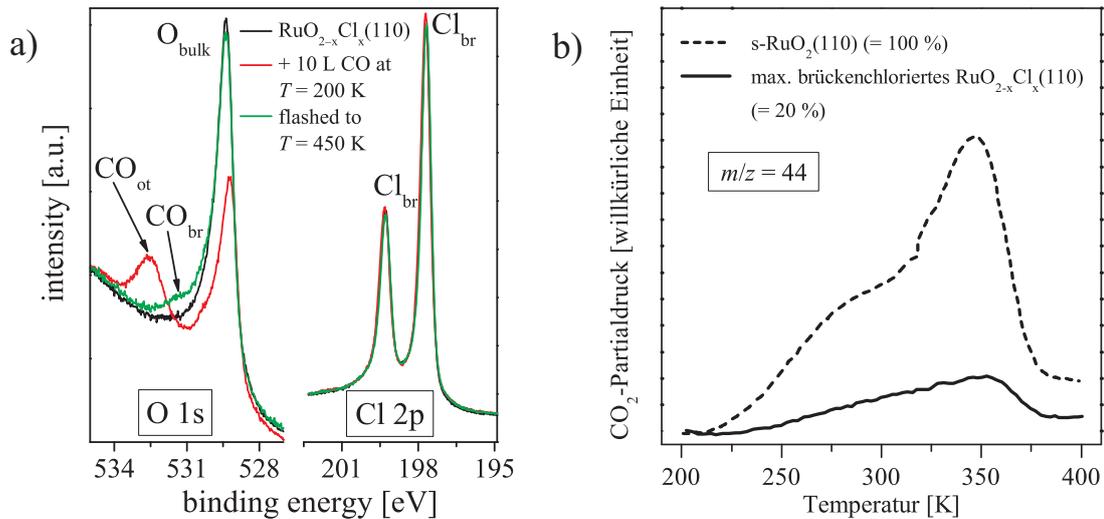


Abbildung 9.9: a) Adsorption von 10 L CO bei 200 K (grün) auf eine zuvor maximal chlorierte $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche (schwarz) gefolgt vom Heizen auf 450 K (rot) (Abbildung aus [95]). b) Sauerstoffbrückentitration mit CO einer stöchiometrischen bzw. einer maximal brückenchlorierten Fläche. Gezeigt sind die TD-Spektren ($\beta = 5$ K/s) für das aus Brückensauerstoff gebildete CO_2 ($m/e = 44$).

tration mit CO untersucht. Es zeigte sich, dass auf diese Weise CO_2 über die Reaktion mit verbliebenem Brückensauerstoff erzeugt werden konnte, jedoch erheblich weniger (20 %), als auf der stöchiometrischen Fläche (100 %), wie *Abbildung 9.9 b*) zeigt. Auch erweist sich aus DFT-Rechnungen eine alternierende Cl/O-Brückenstruktur als energetisch günstiger als die entsprechende Cl/Vakanz-Brückenstruktur, wie sie analog zur CO-Brückensituation (siehe *Abbildung 8.15* in *Kapitel 8.3.3*) ebenfalls hätte ausgebildet werden können [96]. Einen Hinweis auf eine asymmetrische und eine symmetrische Brückengeometrie, wie sie für die CO-Brückenspezies gefunden werden konnte, konnte für Chlorbrücken bislang nicht gefunden werden. Auch im Falle einer vollständig brückenchlorierten Fläche konvergieren die DFT-Strukturen in die symmetrische Brückengeometrie [96].

Betrachtet man den Energiegewinn pro Einheitszelle für unterschiedliche Chlorierungsgrade, so zeigt sich, dass eine alternierende (1×2) -Chlorbrückenstruktur energetisch gegenüber denen mit höherem $(3/4)$ als auch mit niedrigerem Chlorierungsgrad $(1/4)$ begünstigt ist. Bezieht man die Energie pro Einheitszelle für die unterschiedlichen Chlorierungsgrade $E(\theta = \frac{n}{m})$ auf die Energien resultierend aus der Linearkombination aus vollständig brückenchlorierter ($E_{\text{Cl-RuO}_2}$) und stö-

chiometrischer Flächen (E_{s-RuO_2}) nach

$$E_{res} = E \left(\theta = \frac{n}{m} \right) - \frac{(n \cdot E_{Cl-RuO_2} + (m - n) \cdot E_{s-RuO_2})}{m}, \quad (9.1)$$

so kann man den Energiegewinn pro Einheitszelle E_{res} berechnen. Hierbei resultierte für die alternierende (1×2)-Chlorbrückenstruktur mit dem Bedeckungsgrad von 1/2 ein Energiegewinn von 0.75 eV, für die Bedeckungsgrade von 1/4 bzw. 3/4 jedoch lediglich ein Gewinn von 0.39 eV bzw. 0.38 eV.

Schaut man sich zudem die freiwerdenden Adsorptionsenergien (gleichzusetzen mit den Bindungsenergien) für die Atome in Brückenposition an, so zeigt sich im Falle der alternierenden Brückenchlorierung, dass sowohl die Sauerstoffbrückenatome als auch die Chlorbrückenatome sehr ähnliche Adsorptionsenergien (ca. -2.6 eV gegenüber der Gasphase) besitzen und in dieser Struktur gegenüber den jeweiligen vollbedeckten Flächen s-RuO₂(110) bzw. (1×1)-brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(110) stabilisiert sind, was sich in höheren Adsorptionsenergien ausdrückt. Dies wäre ein Indiz dafür, dass bei dieser Struktur die Sauerstoffbrückenatome weniger reaktiv sein sollten als auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Fläche. Eine geringere Reaktivität der Brückenatome würde nach dem bisherigen Verständnis für eine Stabilisierung des Oxids stehen, dessen Reduktion nach derzeitigem Erkenntnisstand mit dem Verlust der Atome in Brückenposition beginnt.

Einen Hinweis für die Bevorzugung der alternierenden (1×2)-Chlorbrückenstruktur konnten auch STM-Untersuchungen liefern. Wird die zu Beginn des Kapitels beschriebene Prozedur der Maximalchlorierung (Vorbelegung der Sauerstoffbrücken mit Wasserstoff und anschließendem Heizen in HCl auf Temperaturen oberhalb von 650 K) auf eine RuO₂(110)-Fläche angewendet, so zeigte sich danach im STM-Bild eine über weite Strecken geordnete c(2×2)-Struktur, wie sie *Abbildung 9.10 b* zeigt. Die Natur dieser c(2×2)-Struktur ist bislang noch nicht restlos geklärt; ihr Ursprung wird jedoch durch die hohen, repulsiven Kräfte zwischen den Chloratomen sowie in der begünstigten (1×2)-Geometrie entlang der Brückenreihen (alternierende Chlor/Sauerstoffbrücken) liegen. Die hellen Merkmale konnten durch DFT-Simulationen den Chlorbrückenatomen (*Abbildung 9.10 b*) zugeordnet werden [92].

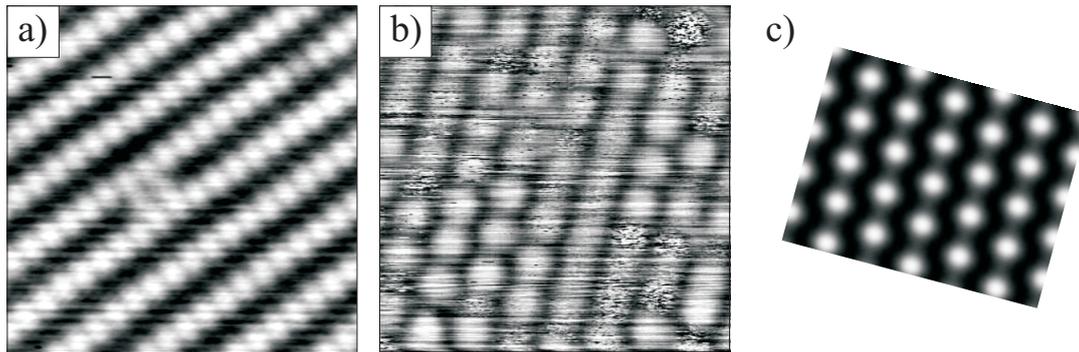


Abbildung 9.10: STM-Aufnahmen einer *a)* stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche ($47 \text{ \AA} \times 47 \text{ \AA}$) die *b)* durch Behandlung mit H_2 bei RT und anschließendem Heizen in HCl maximal brückenchloriert wurde ($56 \text{ \AA} \times 56 \text{ \AA}$) [93]. Die zusätzlichen Merkmale in den Brückenreihen konnten durch *c)* DFT-Simulationen den Chlorbrückenatomen zugeordnet werden [92].

Quantifizierung des Brückenchlorierungsgrades

Um den Chlorierungsgrad der Brückenpositionen quantifizieren zu können, wurde die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) verwendet. Um jedoch quantitative Aussagen über die Chlorbedeckung machen zu können, musste das Chlorsignal zunächst mittels einer bekannten Chlor-Ruthenium-Struktur kalibriert werden. Hierzu wurde sich der literaturbekannten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl-Ru}(0001)$ -Struktur bedient [97]. Diese wurde zunächst sauber präpariert und quantitativ analysiert. In Vorexperimenten zeigte sich, dass für das Erzeugen der wohlgeordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl-Ru}(0001)$ -Struktur das Dosieren von molekularem Chlor bei einer Temperatur von 200 K am besten geeignet ist. Für die Bestimmung der benötigten Gesamtdosis wurde die Intensität eines LEED-Reflexes der Überstruktur während des Dosierens von Chlor über die Zeit verfolgt. Es zeigte sich zunächst eine Zunahme der Intensität, die jedoch bei Überschreitung eines Grenzwertes zunächst wieder sank. Zeitgleich konnte im LEED-Bild das Ausbilden neuer, gemischter Strukturen beobachtet werden [98]. Das Maximum dieser $I(t)$ -Kurve entspricht der optimierten Überstruktur. Weiteres Dosieren führt unter den Bedingungen zu höheren Bedeckungsgraden und anderen Überstrukturen.

Abbildung 9.11 zeigt die quantitative LEED- $I(V)$ -Strukturanalyse der im Maximum der $I(t)$ -Kurve erzeugten Struktur. Diese ergab eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Cl-Ru}(0001)$ -Struktur, adsorbiert in fcc-Position (*face centered cubic* = kubisch flächenzentriert) mit einem Pendryfaktor $r_p = 0.19$ und einem über DFT-Analyse

bestimmten Bedeckungsgrad von $1/3$ [98].

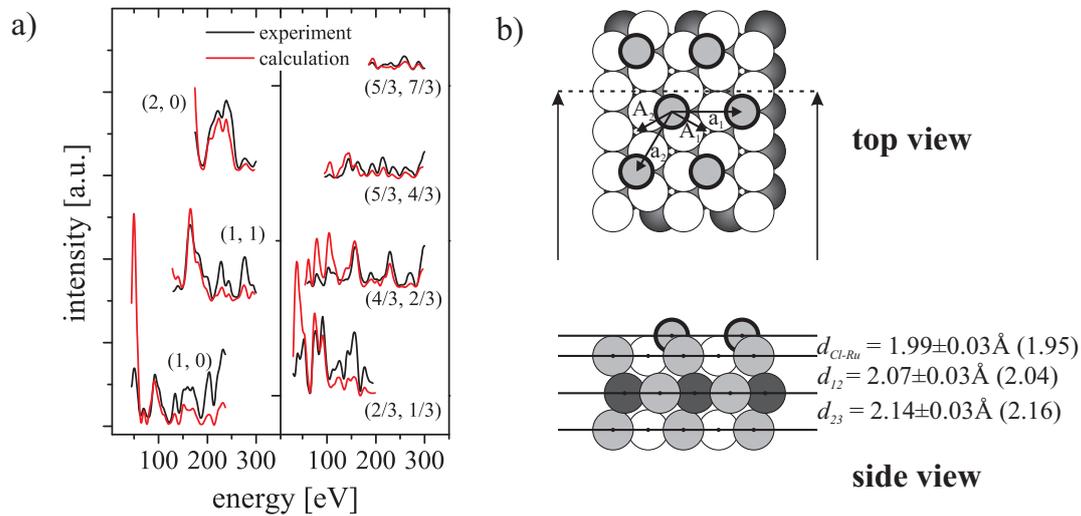


Abbildung 9.11: Quantitative LEED- $I(V)$ -Strukturanalyse *a*) der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-1/3\text{Cl-Ru}(0001)\text{-fcc}$ -Struktur *b*). Zusammengesetzte Abbildung nach [98].

Für die AES-Kalibrierung wurde der Ru(0001)-Kristall für 20 Minuten bei einer Temperatur von 670 K gesputtert ($p(\text{Ar}) = 2 \times 10^{-6}$ mbar; $I_{em} = 20$ mA; $E = 1$ kV) und mit LEED überprüft (Abbildung 9.12 *a*). Danach wurde während des Dosierens von 1×10^{-8} mbar Cl_2 die Intensität der Überstrukturreflexe verfolgt (Abbildung 9.12 *b*). Sobald sich ein Maximum eingestellt hatte, wurde das Dosieren abgebrochen und die erhaltene Struktur (Abbildung 9.12 *c*) mit AES quantifiziert. Auf diese Weise konnte die Bedeckung der Cl-Überstruktur reproduzierbar ($\pm 10\%$) bestimmt werden.

Um nun den Chlorierungsgrad für die maximal brückenchlorierte $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche aus dem AE-Spektrum abschätzen zu können, mussten die Intensitäten der Chlorsignale auf die unterschiedlichen Atomdichten von Oxid und Metall korrigiert werden. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-1/3\text{Cl-Ru}(0001)\text{-fcc}$ -Struktur entspricht einer Chloratomdichte von 0.052 Cl-Atomen pro Å^2 (die Fläche der Einheitszelle beträgt $2.71 \text{Å} \cdot 2.71 \text{Å} \cdot \sin(60^\circ) = 6.36 \text{Å}^2$). Eine mit 1 ML Chlor bedeckte $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche, wie sie bei einem Brückenchlorierungsgrad von 100 % vorliegen würde, entspricht einer Chloratomdichte von 0.050 Cl Atomen pro Å^2 (die Fläche der Einheitszelle von $\text{RuO}_2(110)$ beträgt hierbei $6.38 \text{Å} \cdot 3.11 \text{Å} =$

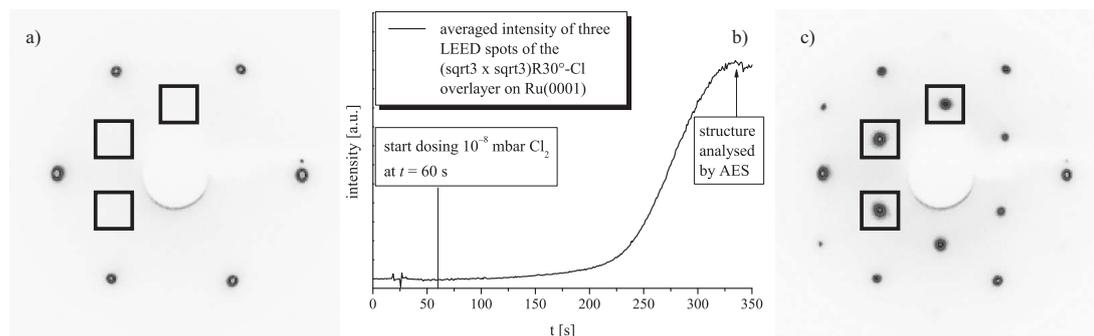


Abbildung 9.12: Experimentelle Darstellung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-1/3\text{Cl-Ru}(0001)$ -fcc-Struktur. a) LEED-Aufnahme der sauberen Ru(0001)-Fläche (75 eV). b) Verlauf der Intensitäten der Überstrukturreflexe (schwarze Kästchen) bei 200 K und 1×10^{-8} mbar Cl_2 . c) LEED-Aufnahme der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-1/3\text{Cl-Ru}(0001)$ -fcc-Struktur im Maximum der LEED- $I(t)$ -Kurve. Abbildung aus [98].

19.84 \AA^2). Somit ergibt sich ein Kalibrierungsfaktor von 1.04 für die Intensitäten der Chlorsignale. Betrachtet man unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse nun die Intensitäten der maximal brückenchlorierten Fläche, so erhält man einen Brückenchlorierungsgrad von ca. 75 %, wobei der Fehler auf ± 10 % geschätzt wurde. Zudem lässt sich hierbei nicht ganz ausschließen, ob sich ein Teil der Chloratome auch noch auf on-top-Position befinden.

9.4 Stabilität der $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche

Thermische Desorption im UHV

Um ein Gefühl für die Stabilität der Chlorbrücken und deren stabilisierenden Effekt auf die Oxid-Oberfläche zu erhalten, wurde sich im ersten Schritt die thermische Zersetzung der brückenchlorierten Fläche unter UHV-Bedingungen angeschaut. *Abbildung 9.13* zeigt die TD-Spektren einer maximal brückenchlorierten Fläche die mit Sauerstoff (O_{ot}) vorbelegt wurde. Im Anschluss daran wurde die Fläche bis auf eine Temperatur von 1200 K geheizt ($\beta = 5 \text{ K/s}$) und dabei für die Massen von O_2 ($m/e = 32$), HCl ($m/e = 36$) und Cl_2 ($m/e = 70$) TD-Spektren aufgenommen [95]. Es zeigte sich, dass sich die Desorptionstemperaturen für Sauerstoff nicht von denen der stöchiometrischen Fläche (siehe *Abbildung 8.5* in *Kapitel 8.3.1*) unterschieden. Das Desorptionssignal für Chlor mit einem Maximum um 690 K wurde durch die Rekombination zweier Chlor-Atome auf on-top-

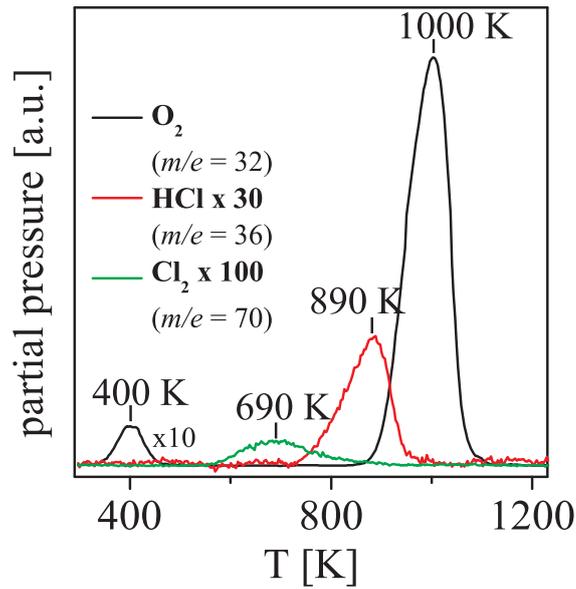


Abbildung 9.13: Thermische Dekomposition einer brückenchlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche. Die zuvor maximal brückenchlorierte Fläche wurde zunächst mit Sauerstoff behandelt und im Anschluss daran das gezeigte TD-Spektrum aufgenommen ($\beta = 5 \text{ K/s}$). Geänderte Abbildung nach [95].

Position unter der Bildung eines Chlormoleküls bedingt. Das Desorptionssignal mit dem Maximum um 890 K, welches mit dem Desorptionssignal des oxidischen Sauerstoffs zusammenfiel, kann der Desorption der Chlorbrücken zugeordnet werden. Auffällig hierbei ist jedoch, dass diese Chlorspezies als Chlorwasserstoff mit $m/e = 36$ am Massenspektrometer detektiert wurde. Dies war zunächst nicht zu erwarten und wurde daraufhin unter Berücksichtigung von energetischen Aspekten betrachtet.

Um allgemein die Frage zu beantworten, ob eine Spezies die Oberfläche atomar oder molekular verlässt kann man den Energieunterschied zwischen der atomaren und der molekularen Desorptionsenergie betrachten [98]. Für die atomare Desorptionsenergie einer Spezies A von einem Substrat Sub gilt

$$E_{des}(A) = |E_b(A - Sub)|, \quad (9.2)$$

mit $E_b(A - Sub)$ als Bindungsenergie.

Für eine nicht aktivierte Dissoziation (aufgrund der Mikroreversibilität gleichbedeutend mit einer nicht aktivierten Assoziation) gilt für die Desorptionsenergie

eines Moleküls $E_{des}(A_2)$

$$E_{des}(A_2) = 2|E_b(A - \text{Sub})| - |E_b(A - A)|, \quad (9.3)$$

mit $E_b(A - A)$ als Bindungsenergie des Moleküls.

Wird nun der Energieunterschied zwischen atomarer und molekularer Desorption nach

$$E_{des}(A) - E_{des}(A_2) = |E_b(A - A)| - |E_b(A - \text{Sub})| \quad (9.4)$$

betrachtet, so zeigt sich, dass bei negativem Wert die atomare, bei positivem die molekulare Desorption bevorzugt wird.

Schaut man sich den energetischen Sachverhalt aus DFT-Rechnungen [91] sowohl für die stöchiometrischen als auch für die brückenchlorierten Flächen an, so erhält man dort für die Desorption von Chlor aus on-top-Position immer eine Präferenz der molekularen Desorption, wie sie auch im Experiment in *Abbildung 9.13* zu sehen ist. Für die Desorption von Chlor aus Brückenposition sowie bei der Desorption von geringen Chlorbedeckung auf $\text{Ru}(0001)$ [98], wie es bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-}1/3\text{Cl-Ru}(0001)\text{-fcc}$ -Struktur der Fall ist, ist sie atomar begünstigt. Dies spiegelt sich ebenfalls im gezeigten Experiment wider, obwohl diese Spezies im Massenspektrometer als HCl ($m/e = 36$) und nicht als atomares Chlor ($m/e = 35$) detektiert wurde. Dies könnte jedoch von Filamentreaktionen des Massenspektrometers herrühren, da dort der Wasserstoffpartialdruck aufgrund des Spaltens von Wasser am heißen Filament stark erhöht ist.

Thermische Stabilität bei 700 K

Wie im vorherigen Kapitel zu sehen war, hat eine stark brückenchlorierte Fläche im Desorptionssignal, welches den Chlorbrücken ($m/e = 36$; $T_{max} = 890$ K) zugeordnet wird, einen weiten Ausläufer hin zu niedrigen Desorptionstemperaturen (bis zu 680 K). Dies ist zunächst nicht weiter verwunderlich, ist das Bestreben der maximal brückenchlorierten Fläche doch das Erzeugen einer alternierenden Chlor/Sauerstoff-Brückenstruktur, welche energetisch am günstigsten ist.

Daher wurde die Stabilität einer „überchlorierten“ Fläche (also einem Chlorbrückenanteil größer 0.5) bei einer Temperatur von 700 K im UHV mittels HR-CLS verfolgt. Bei dieser Temperatur sollte Chlor die Fläche einzig durch Rekom-

bination zweier benachbarter on-top-Atome als Cl_2 -Molekül verlassen können, da sowohl die Rekombination zwischen zwei Cl_{br} -Atomen als auch die Cl_{ot} - Cl_{br} -Rekombination nach DFT-Berechnungen bei dieser Temperatur noch nicht ablaufen sollten. *Abbildung 9.14* zeigt den Verlauf dieses Experiments [90].

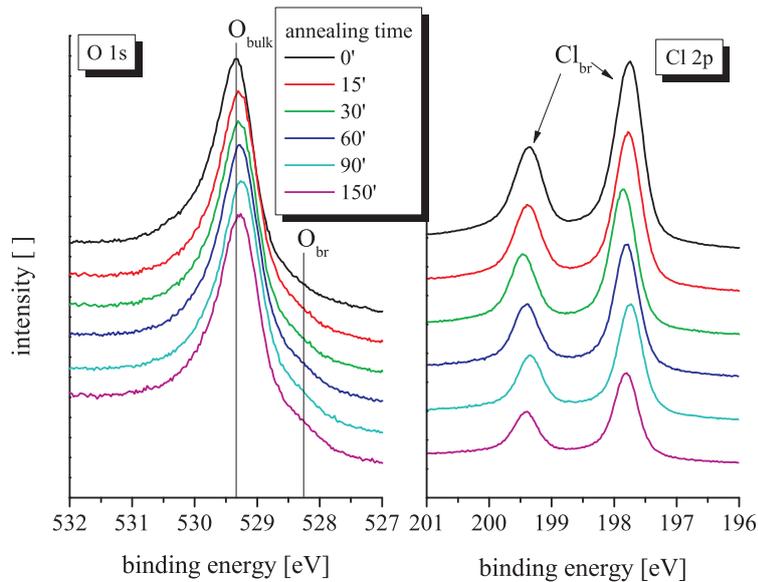


Abbildung 9.14: Thermische Stabilität einer maximal brückenchlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche (schwarz) bei einer Temperatur von 700 K im UHV. Gezeigt sind die O 1s- bzw. Cl 2p-Spektren nach der jeweiligen Gesamtheizdauer. Abbildung aus [90].

Gezeigt sind die O 1s- und Cl 2p-Spektren nach der jeweiligen Gesamtheizdauer bei 700 K. Es zeigte sich ein deutlicher Rückgang des Signals, welches der Cl-Spezies in Brückenposition zugeordnet wird. Zeitgleich war im korrespondierenden Sauerstoffsignal im Bereich niedrigerer Bindungsenergien das Herauswachsen einer Schulter erkennbar. Diese konnte nach DFT-Berechnungen (siehe *Tabelle 9.1*) der Sauerstoffbrückenspezies zugeordnet werden. Da bei diesem Experiment kein zusätzlicher Sauerstoff aus der Gasphase zur Verfügung stand, musste dieser vom Oxid selbst (genauer aus dem Volumen) stammen. Ob dieser oxidische Sauerstoff jedoch die Chloratome von Brückenposition auf on-top-Position getrieben hatte (konzertierter Prozess) oder zunächst der Wechsel der Chloratome von Brücken- nach on-top-Position erfolgte und im Anschluss lediglich die Vakanz durch Sauerstoff aus dem Volumen ausgeheilt wurde (analog zu *Kapitel 8.3.3* und

8.3.2), konnte bislang nicht geklärt werden.

Dieses Experiment zeigt jedoch klar, dass die Stabilisierung der Fläche durch Chlorbrücken (und damit auch der strukturelle Unterschied gegenüber der stöchiometrischen Fläche) spätestens bei Temperaturen von 700 K (gegenüber Vakuum) verloren geht und das Verhalten der Fläche bei Temperaturen darüber hinaus dem der stöchiometrischen Fläche wieder gleichen sollte.

Stabilität gegenüber HCl im mbar-Bereich

Spricht man von der unerwartet hohen Stabilität von $\text{RuO}_2(110)$ unter HCl-Oxidationsbedingungen, so gilt dies im Besonderen der enormen Stabilität gegenüber Chlorwasserstoff. In HRCL-Experimenten konnte zuvor bereits gezeigt werden, dass die Oberfläche gegenüber reinem Chlor kaum Veränderungen aufweist. Gegenüber Chlorwasserstoff hingegen konnte eine viel stärkere Wechselwirkung mit der Oberfläche beobachtet werden, welche selektiv und selbstlimitierend bei der Brückenchlorierung ablief. Diese Erkenntnisse basierten zunächst jedoch nur auf UHV-Experimenten. Diese sind für Stabilitätsfragen jedoch nicht zwangsläufig geeignet, bedeutet eine nicht wahrnehmbare Veränderung in diesem Druckbereich nicht, dass eine Veränderung nicht dennoch bei höherem Druck (pressure gap) oder nach längerer Zeit eintreten könnte. Auch gilt es zu beachten, dass die Zustände, die sich bei UHV-Experimenten einstellen, fern vom thermodynamischen Gleichgewicht liegen und somit eine gesonderte Stellung einnehmen.

Um das Problem der Expositionsdauer und die Notwendigkeit von Hochdruckexperimenten zu verdeutlichen soll folgendes Gedankenexperiment dienen. Spricht man unter (U)HV-Bedingungen von Stabilität so bedeutet dies meist das Ausbleiben erkennbarer Veränderungen bei Drücken von maximal 1×10^{-6} mbar für eine Dauer von 100 Minuten. Unter Berücksichtigung, dass die Dosis als das Produkt aus Zeit und Druck definiert ist, entspräche dies bei einem Stabilitätsexperiment im Druckbereich von 1 mbar einer Dauer von lediglich 0.06 msec. Wollte man also im (U)HV-Bereich ein Experiment durchführen, das dem von 1 Sekunde bei 1 mbar Druck entspräche, so würde das Experiment grob 2 Jahre dauern.

Um die Stabilität der Fläche gegenüber HCl zu untersuchen, wurde das Stabilitätsexperiment der stöchiometrischen Fläche gegenüber 1 mbar Chlorwas-

serstoff unter Batch-artigen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Reaktordesign siehe *Kapitel 4.2*). Dies bedeutet, dass die Reaktion in einem abgeschlossenen, mit 1 mbar HCl versehenen Reaktor durchgeführt wurde, in dem sich jedoch im Gegensatz zu einem Experiment im Fluss die Zusammensetzung der Gasphase mit der Reaktionsfortdauer stetig ändert. Von einem klassischen Batchreaktor wäre dann die Rede, wenn Gasphasen- und Proben temperatur übereinstimmen würden. In diesem Experiment wurde die Probe mit einer zuvor präparierten $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche auf die entsprechende Temperatur in HCl-Atmosphäre geheizt, die Reaktionskammer und das darin befindliche Gas blieben jedoch näherungsweise auf Raumtemperatur. Um das Einsetzen der Reduktion zum Metall verfolgen zu können, wurden die Änderung der Oxid-Fläche mittels Oberflächenröntgenbeugung (SXRD) in-situ verfolgt.

Abbildung 9.15 a) zeigt eine schematische Darstellung der in-plane-Beugungsreflexe (für l -Werte nahe null) für das Substrat $\text{Ru}(0001)$ (helle Scheiben) und das aufgewachsene $\text{RuO}_2(110)$ mit seinen drei Rotationsdomänen (schwarze Punkte). Die Hochsymmetrierichtungen für $\text{Ru}(0001)$ im reziproken Raum werden hier mit H und K bezeichnet, die reziproken Gittervektoren h und k für $\text{RuO}_2(110)$ werden in Einheiten der Substratgittervektoren H und $H+K$ angegeben. In *Abbildung 9.15 b)* dargestellt ist jeweils ein Scan der Beugungsreflexe in h -Richtung (im Folgenden als h -Scan bezeichnet) für $k = 0$ und $l = 1.3$ für die saubere $\text{Ru}(0001)$ -Fläche, als auch für eine darauf aufgewachsene $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche [99]. Im Stabilitätsexperiment der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche gegenüber reinem Chlorwasserstoff wurde zunächst ein Oxid bei hohen Temperaturen (770 K) präpariert. Dies hatte zur Folge, dass die Schichtdicke des Oxids größer war als bei den normalerweise verwendeten, geringeren Präparationstemperaturen von 670 K (siehe auch *Kapitel 8.2*). Aus der Halbwertsbreite (FWHM = *full width at half maximum*) des l -Scans von 0.14 für das aufgewachsene Oxid ($h = 0.73$ und $k = 0$) ergab sich nach der Gesetzmäßigkeit aus Referenz [71] eine Schichtdicke von 10.4 Lagen. Zu dieser Fläche wurde nun bei Raumtemperatur in der abgeschlossenen Reaktionskammer (Batch-artige Reaktionsbedingungen) 1 mbar HCl hinzugegeben. Im Anschluss daran wurde die Temperatur schrittweise erhöht und nach einer Zeitspanne von ca. 5 Minuten bei gegebener Temperatur sowohl ein h -Scan (bei $k = 0$ und $l = 1.3$) als auch ein l -Scan (bei $h = 0.73$ und $k = 0$) gefahren. Die Änderung dieser Scans (und damit auch der Fläche) als Maß für die

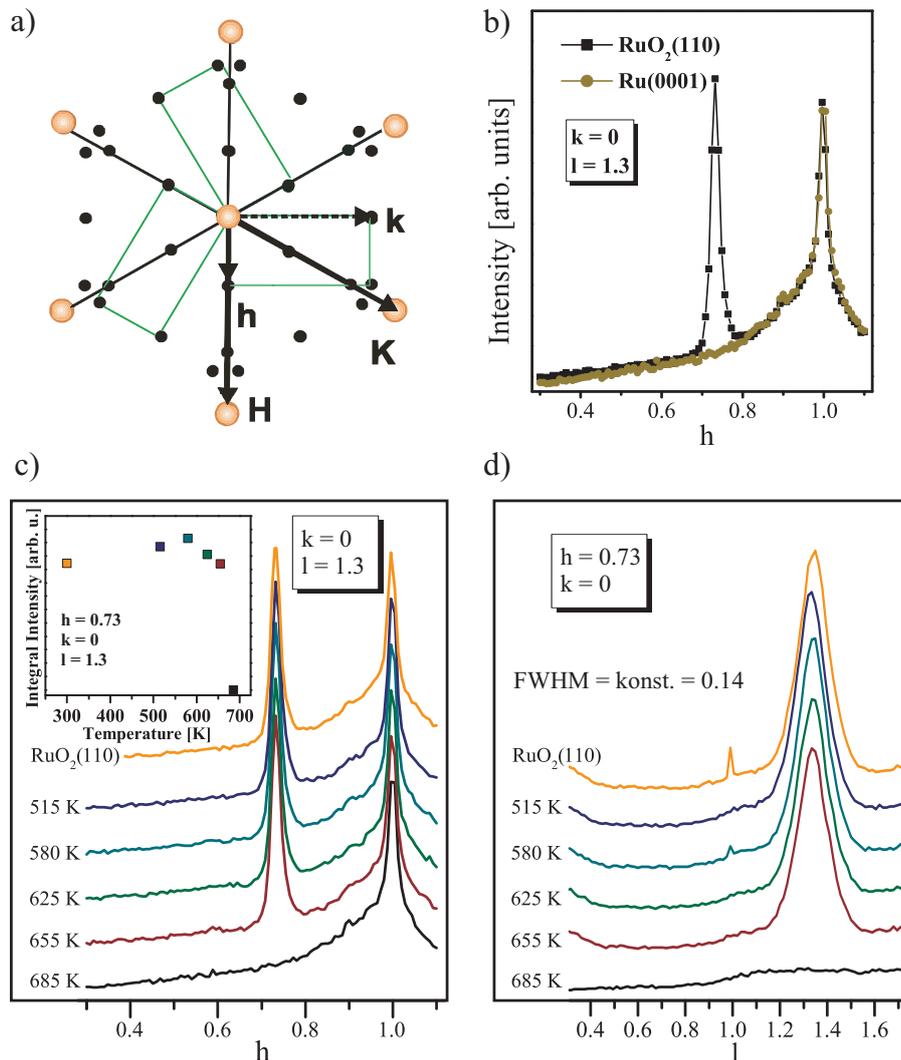


Abbildung 9.15: *a)* Schematische Darstellung der in-plane-Beugungsreflexe für $\text{Ru}(0001)$ (helle Scheiben) und $\text{RuO}_2(110)$ mit seinen drei Rotationsdomänen (schwarze Punkte). Die Hochsymmetrierichtungen für $\text{Ru}(0001)$ im reziproken Raum sind mit H und K bezeichnet, die reziproken Gittervektoren h und k für $\text{RuO}_2(110)$ sind in Einheiten der Substratgittervektoren H und $H+K$ angegeben. *b)* h -Scan ($k=0, l=1.3$) für die saubere $\text{Ru}(0001)$ -Fläche als auch für eine darauf aufgewachsene $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. *c)* Verfolgung der Stabilität einer dicken $\text{RuO}_2(110)$ -Oxidschicht in 1 mbar HCl (Batch-artige Bedingungen) unter Variation der Temperatur. Gezeigt sind die h -Scans (normiert auf das Substrat-Kristallgittersignal bei 1.0) bei der jeweiligen Temperatur zusammen mit den Integralen für den Oxidbeugungsreflex bei $(h, k, l) = (0.73, 0, 1.3)$ im Inset links oben. *d)* l -Scans und deren Halbwertsbreiten (FWHM) für die in *c)* gezeigten Zustände für $h=0.73$ und $k=0$. Erweiterte Abbildung nach [99].

Stabilität der Fläche bei gegebener Temperatur ist in *Abbildung 9.15 c)* und *d)* gezeigt. Die h-Scans wurden gemäß des Debye-Waller-Verhaltens (Änderung der Intensität der gebeugten Strahlung in Abhängigkeit der Temperatur des Kristalls) durch Normierung auf das Substrat-Kristallgittersignal bei $(h, k, l) = (1.0, 0, 1.3)$ korrigiert. Es zeigte sich unter diesen Reduktionsbedingungen eine Stabilität der Fläche bis zu einer Temperatur von 655 K. Der strukturelle Verlust des Oxids erfolgte erst zwischen 655 K und 685 K. Aus den konstanten Halbwertsbreiten ($\text{FWHM} = 0.14$) der l-Scans des Oxid-Signals bei $h = 0.73$ und $k = 0$ war zu erkennen, dass bis 655 K keine Veränderung in der Oxiddicke auftrat. Vergleicht man dieses Ergebnis nun mit den Reduktionsexperimenten mit Kohlenmonoxid (*Kapitel 8.3.3*) und Wasserstoff (*Kapitel 8.3.2*), so zeigt sich eine stark erhöhte Stabilität der Fläche gegenüber Chlorwasserstoff. Wird die stöchiometrische $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche in diesen Fällen bereits bei Drücken von 1×10^{-5} mbar und einer Temperatur von 420 K reduziert, so ist die Reduktionstemperatur gegenüber Chlorwasserstoff um über 200 K auf mindestens 655 K erhöht. Will man diesen Effekt erklären, so muss man sich die bei der Reduktion entstehenden Produktspezies anschauen und miteinander vergleichen. Im Falle von Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden bei der Reduktion Kohlendioxid bzw. Wasser gebildet. Schaut man sich hierbei den Reduktionsvorgang auf atomarer Ebene an, so beginnt er zunächst mit der Reaktion der Reduktionsspezies mit dem Brückensauerstoff. Bereits bei Raumtemperatur können sowohl Kohlenmonoxid als auch Wasserstoff die jeweiligen Reduktionsprodukte bilden. Deren Desorption erfolgt bereits bei einer Temperatur von 420 K. Bei dieser Temperatur können auch bereits die entstehenden Brückenvakanzen durch Volumensauerstoff ersetzt werden, der seinerseits wieder reduziert werden kann. Dies führt zur vollständigen Reduktion des Oxids. Im Falle der Reduktion mit HCl wird zunächst ebenfalls Wasser als Reduktionsprodukt gebildet. Zeitgleich wird jedoch als weiteres Reduktionsprodukt Chlor auf on-top-Position gebildet. Wie bereits zuvor gezeigt, kann solch ein Chloratom nun bei der Reduktion eines Brückensauerstoffatoms dessen Platz einnehmen. Zeitgleich bleibt jedoch aus Stöchiometriegründen¹ ein zweites Chloratom auf on-top-Position sitzen. Dieses führt bei Temperaturen unterhalb von 600 K zu einer Blockade der cus-Ru-Atome und somit zu einer Unterbindung des Fortlaufs der Reduktion. Ab einer Temperatur von ca. 600 K (minimale Desorptionstempe-

¹Pro überführtem Sauerstoffbrückenatom in ein Wassermolekül werden zwei Wasserstoffatome und damit zwei Chlorwasserstoffmoleküle benötigt.

ratur für Cl_2 , die aus den bestehenden experimentellen Daten bestimmt werden konnte) kann Chlor von on-top-Position molekular desorbieren und somit die Blockade der Adsorptionsplätze wieder aufheben.

Die beobachtete Reduktionstemperatur lag jedoch oberhalb von 655 K. Diese Diskrepanz kann jedoch über die beobachtete thermische Stabilität der Chlorbrücken selbst erklärt werden. Chlorwasserstoff ist nur dann in der Lage auf RuO_2 (110) zu adsorbieren, wenn es seinen Wasserstoff abgeben kann. Chlor in Brückenposition ist jedoch Valenz-gesättigt und kann keinen Wasserstoff aufnehmen. Unter den Reduktionsbedingungen wird sich somit zunächst ein Zustand einstellen, in dem die Fläche maximal chloriert ist. So wird zunächst eine Resubstitution der Chlorbrücken durch Sauerstoff benötigt, bevor die weitere Adsorption von Chlorwasserstoff stattfinden kann. Da die Reduktion zwischen 655 K und 685 K erfolgte, entspricht diese Reduktionstemperatur der Stabilität der Chlorbrückenatome unter diesen Bedingungen. Denn erst wenn Chlor aus Brückenposition auf on-top-Position diffundieren oder direkt aus Brückenposition atomar desorbieren kann, kann der weitere Fortlauf der Reduktion des Oxids erfolgen.

Betrachtet man die Stabilität des brückenchlorierten Oxids nun gegenüber den anderen Reaktanden der HCl-Oxidation, so könnte Wasser durch Wasserstoffübertragung unter Bildung von Chlorwasserstoff zur Dechlorierung der Fläche (also der Rückreaktion der Brückenchlorierung) führen. Da bislang nichts über die Stabilität der stöchiometrischen Oxidfläche gegenüber Wasser bekannt ist, lässt sich jedoch keine Aussage dazu treffen, ob eine Dechlorierung der Fläche im Anschluss zu einer Reduktion des Oxids durch Wasser führen würde.

Wasser in Koexistenz mit Chlorwasserstoff in der Gasphase sollte nicht in der Lage sein, sämtliche Chlorbrücken in Chlorwasserstoff zurück zu überführen, stellt dies doch die Rückreaktion des eigentlichen Chlorierungsprozesses dar, dessen Gewichtung auf Seiten der Chlorbrücken zu finden ist.

Die Verdrängung von Chlor aus Brückenposition durch Chloratome in on-top-Position unter Bildung von molekularem Chlor besitzt eine höhere Aktivierungsbarriere als die $\text{Cl}_{ot}\text{-Cl}_{ot}$ -Rekombination. Daher ist sie erst oberhalb der Grenze der thermischen Stabilität der Chlorbrücken zu erwarten und stellt somit keinen limitierenden Faktor für die Stabilität der Chlorbrücken unter Reaktionsbedingungen dar.

Die Stabilität der Chlorbrücken gegenüber Sauerstoff lässt sich hingegen nicht

ohne weiteres abschätzen und wurde daher im Folgenden genauer betrachtet.

Wechselwirkung von $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ mit Sauerstoff

Wie in diesem Kapitel zuvor gezeigt wurde, ist die treibende Kraft bei der Chlorierung der Brückenpositionen von $\text{RuO}_2(110)$ das Bilden einer guten Abgangsgruppe. Die Chlorierung der Fläche mit molekularem Chlor mit Sauerstoff als Abgangsgruppe erwies sich als stark erschwert. Folglich galt es im Umkehrschluss zu überprüfen, ob die Dechlorierung mit molekularem Sauerstoff als komplementäre Reaktion hingegen entsprechend leicht vonstatten geht.

Im ersten Schritt bei der Untersuchung der Stabilität der Chlorbrücken gegenüber Sauerstoff wurde das Verhalten der maximal brückenchlorierten Fläche unter Restaurationsbedingungen untersucht. In Abhängigkeit des Desorptionssignals von Sauerstoff wurde geschaut, ob beim Heizen in Sauerstoff bis Temperaturen unterhalb der Desorptionstemperatur von Chlor, durch die Verdrängung von Cl_{br} nach Cl_{ot} , dieses auf der Oberfläche angereichert werden kann. Diese Prozedur wurde wiederholt und das Sauerstoffsignal als Maß dafür genommen, wie viele (paarweise) freie Adsorptionsplätze nach einer solchen Prozedur für Sauerstoff bei der Adsorption bei Raumtemperatur noch zur Verfügung standen.

Hierzu wurde zunächst eine stöchiometrische über die in *Kapitel 8.3.1* beschriebene Prozedur der Restauration charakterisiert. Hierbei wurde sie in 1×10^{-8} mbar O_2 von Raumtemperatur bis 600 K geheizt und wieder abgekühlt (oxygen-annealing step). Danach wurde die Sauerstoffzufuhr unterbunden und im Vakuum auf 600 K mit einer Heizrate von 5 K/s geheizt. Dabei wurde ein TD-Spektrum für die Massen von Sauerstoff ($m/e = 32$) und Chlor ($m/e = 70$) aufgenommen. Danach wurde die Fläche wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und ein Restaurationszyklus war beendet. Das maximale Integral des Desorptionssignals von Sauerstoff diente hierbei als Maß für die maximale Anzahl an aktiven, 1f-cus-Ru-Plätzen. Dieser Wert wurde in *Abbildung 9.16* als Referenz genommen und als 100 % gesetzt. Danach wurde die stöchiometrische Fläche nach der in diesem Kapitel zuvor beschriebenen Methode der maximalen Brückenchlorierung zweifach chloriert. Hierzu wurde sie zunächst mit 10-15 L H_2 bei Raumtemperatur vorbelegt und im Anschluss in 5×10^{-8} mbar HCl auf 700 K geheizt. Diese Prozedur wurde wiederholt, um von einem hohen Chlorierungsgrad aus zu starten. Diese maxi-

mal brückenchlorierte Fläche wurde im Anschluss mehrfach restauriert und die Änderung des Sauerstoffsignals verfolgt (gezeigt in *Abbildung 9.16*). Zeitgleich wurde über das Chlorsignal gegengeprüft, dass dieses nicht von der Fläche desorbierte. Es zeigte sich, dass mit jedem weiteren Restaurationszyklus das Signal

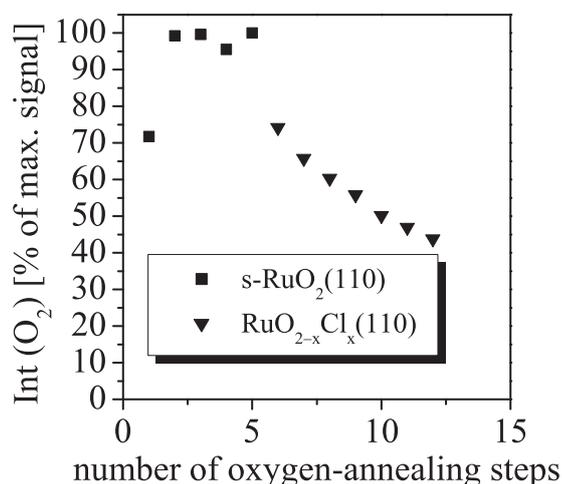


Abbildung 9.16: Dechlorierungsexperimente einer maximal brückenchlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x$ (110)-Oberfläche mit Sauerstoff unter Restaurationsbedingungen. Als Maß für die Anzahl an freien Adsorptionsplätzen wurde das Integral des Desorptionssignals für Sauerstoff genommen, wobei das maximale Desorptionssignal der stöchiometrischen Fläche als 100 % gesetzt wurde. Abbildung aus [95].

für Sauerstoff abnahm. Die Änderung in der Abnahme zwischen zwei Restaurationszyklen wurde jedoch mit steigender Anzahl geringer, wobei keine Sättigung im Experiment erreicht wurde. Dieser Verlauf ließe sich dadurch erklären, dass sich zuerst die aus energetischer Sicht günstigere, alternierende Chlor/Sauerstoff-Brückenstruktur ausbildet, was eine Verminderung der Chlorbrückenbedeckung zu 0.5 zur Folge hätte. Danach sollte das Bestreben der Fläche sein, möglichst große Teile der alternierenden Struktur zu erhalten, da in dieser sowohl Sauerstoff- als auch Chlorbrückenatome stärker gebunden sind. Zeitgleich wird durch die Blockade der on-top-Plätze durch bereits verdrängtes Chlor die Anzahl der Adsorptionsplätze für Sauerstoff abnehmen, was zu einer weniger hohen Bedeckung an Sauerstoff, gleichbedeutend mit einer weniger effizienten Dechlorierung, führen würde.

Aus dem Experiment ließ sich jedoch keine quantitative Aussage über die tatsächliche Bedeckung von Cl_{ot} an der Oberfläche treffen, da Chloratome aufgrund ihrer

hohen Repulsion dazu neigen eine direkte Nachbarschaft zu vermeiden. Sollte diese Repulsion beim Abkühlen in Sauerstoff nicht überwunden werden können, so sind vereinzelt freie Adsorptionsplätze in on-top-Position zwischen zwei Chlor-Atomen denkbar, auf denen Sauerstoff jedoch nicht adsorbieren kann, da für die dissoziative Adsorption zwei benachbarte Plätze benötigt werden. Somit würde das Integral des Sauerstoffdesorptionssignals nicht der tatsächliche Anzahl an freien Adsorptionsplätzen, sondern lediglich der paarweise freien Plätze entsprechen.

Um die thermische Stabilität der maximal brückenchlorierten Fläche gegenüber Sauerstoff erfassen zu können, wurden Untersuchungen mit HRCLS durchgeführt [95]. Hierbei wurde die Veränderung des Cl 2p-Signals, welches den Chlorbrückenatomen zugeordnet wurde, nach der Behandlung einer solchen maximal brückenchlorierten Fläche mit Sauerstoff bei diversen Temperaturen verfolgt. Hierzu wurden einer solchen Fläche nacheinander jeweils 10 L O_2 bei Tempe-

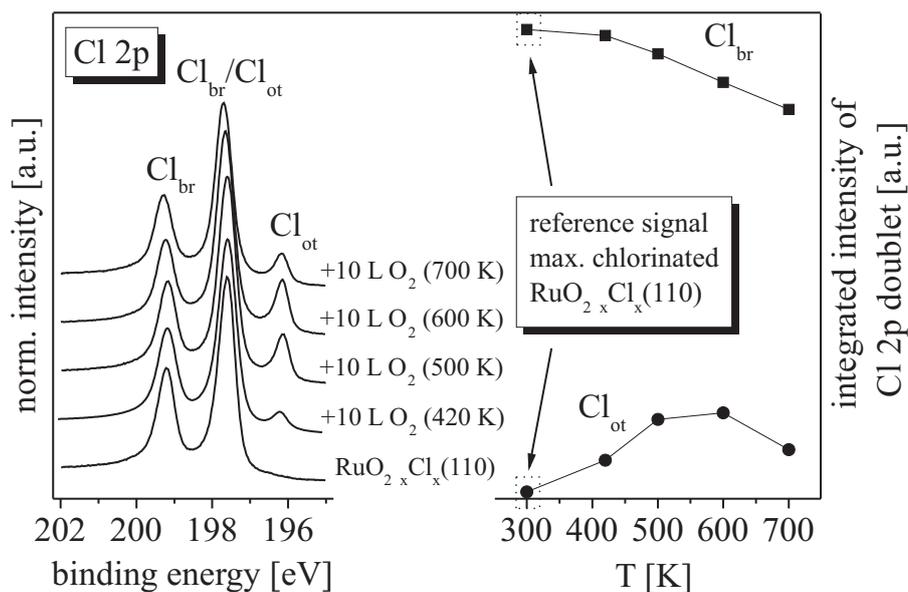


Abbildung 9.17: Dechlorierungsexperimente einer maximal brückenchlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche mit Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen. Abbildung aus [95].

raturen von 420 K, 500 K, 600 K und 700 K angeboten. Die Entwicklung des Cl 2p-Signals ist in *Abbildung 9.17 links* dargestellt. Zusätzlich wurde die integrale Intensität der Signale für die Cl_{br} - und die Cl_{ot} -Spezies gegen die Temperatur bei der Dosierung aufgetragen (*Abbildung 9.17 rechts*). Es zeigt sich, dass

Sauerstoff bereits bei einer Temperatur von 420 K in der Lage war Chloratome von Brückenposition auf on-top-Position zu treiben. Ab einer Temperatur von 500 K hatte jede Sauerstoffbehandlung eine stetige, nahezu lineare Abnahme der Chlorbrückenintensität zur Folge. Zugleich stieg die Intensität für Chlor auf on-top-Position lediglich bis zur Behandlungstemperatur bei 500 K an. Dies lässt sich dadurch erklären, dass ab einer Temperatur von 600 K durch den Austausch mit Sauerstoff gebildete Cl_{ot} -Atome bereits assoziativ von der Fläche als Cl_2 -Molekül desorbieren können.

9.5 Dynamisches Verhalten von $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ unter CO-Oxidationsbedingungen

Zusammen mit den Chlorierungsexperimenten mit Chlorwasserstoff zeigt das zuvor beschriebene Experiment, dass unter HCl-Oxidationsbedingungen nicht eindeutig vorherzusagen ist, ob die aktive Fläche nun chloriert oder dechloriert wird. Befand sich jeweils nur eines der Edukte in der Gasphase (reine Chlorwasserstoff- bzw. reine Sauerstoffatmosphäre), so konnte gezeigt werden, dass sich der Brückenchlorierungsgrad der $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche änderte. Daher stellte sich die Frage nach dem Zustand der Fläche unter Reaktionsbedingungen, welche sowohl eine Chlorierung als auch eine Dechlorierung der Fläche erlaubten.

Bei solch einer Untersuchung wurde von Hofmann et al. zunächst auf die bereits gut verstandene CO-Oxidation zurückgegriffen, diesmal jedoch über einer maximal chlorierten $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche [95]. Wie zuvor gezeigt werden konnte, ist Sauerstoff in der Lage die Chlorbrücken zu ersetzen, während sich die Sauerstoffbrücken mit Hilfe von CO mit Chlor chlorieren lassen. Unter typischen CO-Oxidationsbedingungen (Temperaturen unter 450 K) kann nach derzeitiger Erkenntnislage ein Verlust von Chlor nicht zustande kommen. Somit steht unter diesen Bedingungen die Dechlorierung durch Sauerstoff in ständiger Konkurrenz zur CO-vermittelten Chlorierung mit Cl_{ot} .

Um den Einfluss von Kohlenmonoxid auf die Chlorbrücken einschätzen zu können, wurde in einem Vorexperiment das Reduktionsverhalten einer chlorierten Fläche mit dem einer stöchiometrischen Fläche verglichen. Hierzu wurde über SXRD der Intensitätsverlust für den Beugungsreflex des Oxids ($h = k = 0.884$, $l = 1.3$) in situ in einer CO-Atmosphäre von 1×10^{-5} mbar bei einer Temperatur von 440 K

verfolgt. Wie für die stöchiometrische Fläche bereits zuvor bekannt war, zeigte sich unter diesen Bedingungen ein fortschreitender Verlust des Oxids [71]. Für die chlorierte Fläche erhielt man im gleichen Reduktionszeitraum von einer Stunde keine Veränderung in den Beugungsreflexen des chlorierten Oxids [95]. Somit konnte davon ausgegangen werden, dass die Verdrängung von Chlorbrücken unter CO-Oxidationsbedingungen einzig durch Sauerstoff, eine Rechlorierung von Sauerstoffbrücken hingegen nur mit Hilfe von CO erfolgen würde.

Diesen Zusammenhang kann man auch in der Energetik wiederfinden, wie sie im Falle einer Koadsorption von CO, O und Cl auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche vorliegt (siehe *Abbildung 9.18*) [95]. Für die Konstellationen O/Cl auf der Fläche ist rein

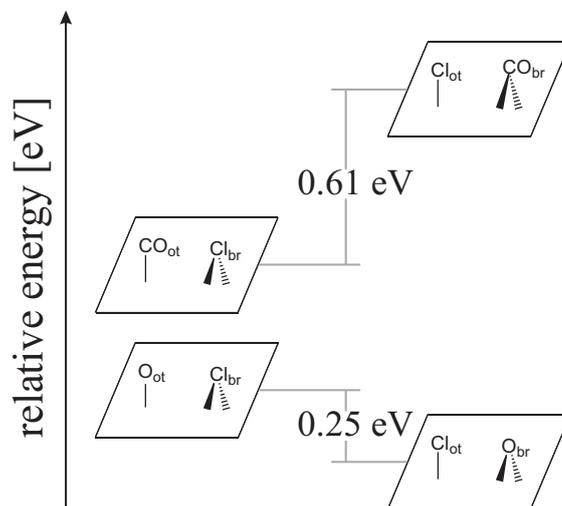


Abbildung 9.18: Energetik im Falle einer Koadsorption von CO, O und Cl auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche. Abbildung aus [95].

energetisch $\text{O}_{br}/\text{Cl}_{ot}$ gegenüber $\text{Cl}_{br}/\text{O}_{ot}$ um 0.25 eV günstiger und somit bevorzugt. Für die Konstellationen CO/Cl zeigt sich die Konfiguration $\text{Cl}_{br}/\text{CO}_{ot}$ um 0.61 eV günstiger als die komplementäre $\text{CO}_{br}/\text{Cl}_{ot}$ -Konfiguration, was in Einklang mit den HRCL-Experimenten ist. Bei der Konstellation O/CO kommt es unabhängig von der Position (Brücke oder on-top) anstelle einer Austauschreaktion zu einer Reaktion zu CO_2 . Die entstandene Vakanz in Brückenposition kann dann sowohl von O als auch von Cl oder CO wieder besetzt werden.

Eine Interaktion benachbarter Adsorbate in on-top-Position findet lediglich zwischen CO und O statt. Für die Reaktion von Cl_{ot} mit O_{ot} unter Bildung von Oxochlor-Spezies sowie CO_{ot} mit Cl_{ot} als Phosgen-Precusoren wurden bisher kei-

nerlei Hinweise gefunden.

Zur experimentellen Untersuchung der möglichen Veränderung einer maximal chlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche wurde in-situ mittels RAIRS-Messungen (= *Reflektions-Absorptionsinfrarotspektroskopie*) durchgeführt [90, 95]. Hierbei wurde CO als Sondenmolekül genutzt, da dessen interne Schwingung stark von der chemischen Umgebung beeinflusst wird. Dieses Verfahren zur in-situ-Verfolgung von Oberflächenreaktionen wie der CO-Oxidation auf s- $\text{RuO}_2(110)$ wurde von Farkas et al. erprobt [100, 101].

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich in *Abbildung 9.19* wieder [95]. Spektrum (a) zeigt das Referenzspektrum einer mit CO gesättigten, brückenchloro-

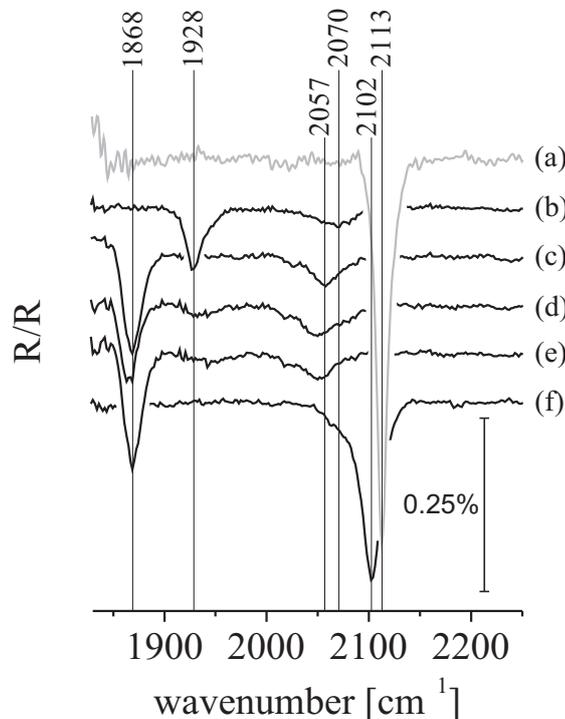


Abbildung 9.19: In-situ-Verfolgung der Dynamik der maximal brückenchlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche unter CO-Oxidationsbedingungen mit RAIRS. Die Spektren wurden nach jeweils 30 Minuten unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen aufgenommen. Eine genauere Beschreibung befindet sich im Text. Abbildung aus [95].

rierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche, welche durch Behandeln der Fläche mit CO bei Temperaturen unterhalb von 230 K erhalten wurde. Es wies nur eine Schwin-

gungsbande auf, welche der Konfiguration $\text{Cl}_{br}/\text{CO}_{ot}$ zugeordnet wurde. Zunächst wurde vor Reaktionsbeginn ein Hintergrunddruck von 2×10^{-6} mbar CO bei einer Temperatur von 400 K eingestellt (Spektrum (b)). Es zeigten sich zwei charakteristische Banden, die für Bereiche mit der Konfiguration $(\text{CO}_{br} + \text{Cl}_{br})/\text{CO}_{ot}$ und für Bereiche ohne adsorbiertes CO auf on-top-Position mit der Konfiguration $(\text{CO}_{br} + \text{Cl}_{br})/(-)_{ot}$. Spektrum (c) wurde nach 30 Minuten unter CO-Oxidationsbedingungen von 2×10^{-6} mbar CO und 1×10^{-6} mbar O_2 aufgenommen. Das Signal, welches der Konfiguration mit freien on-top-Plätzen $(\text{CO}_{br} + \text{Cl}_{br})/(-)_{ot}$ zugeordnet wurde, war verschwunden und eine neue Absorptionsbande war statt ihrer erschienen. Farkas et al. schrieben (für die CO-Oxidation auf der stöchiometrischen Fläche) dieses Signal einer symmetrischen CO_{br} -Spezies zu (siehe Kapitel 8.3.3), in deren Nachbarschaft weder CO noch O-Spezies (in Brücke oder auf on-top-Position) aufzufinden waren [101]. Diese Phase koexistierte allerdings immer mit Regionen mit sehr dicht gepackten $\text{CO}_{br}/\text{CO}_{ot}$ -Inseln. Diese Konfigurationen tauchten auf s- $\text{RuO}_2(110)$ unter reduktiven Bedingungen auf und verhinderten in diesen Bereichen die Adsorption von Sauerstoff und waren daher in der CO-Oxidation inaktiv.

Die Veränderung der Gaszusammensetzung auf pures CO (Spektrum (d)) beziehungsweise auf pures O_2 (Spektrum (e)) für die $\text{Cl-RuO}_2(110)$ -Fläche zeigte keine Änderung dieses Signals.

Einzig das Heizen in Vakuum auf 503 K und anschließendem Bedecken der Fläche mit 6 L CO bei Temperaturen unterhalb von 230 K führte zum Verschwinden der Spezies (Spektrum (f)). Hierbei wurde eine Absorptionsbande erhalten, die charakteristisch für eine Fläche mit Chlor in Brücken- als auch auf on-top-Position sowie CO in Brücken- und auf on-top-Position $(\text{CO}_{br} + \text{Cl}_{br})/(\text{CO}_{ot} + \text{Cl}_{ot})$ ist.

Es wird vermutet, dass die Stabilität dieser CO-Insel-Konfigurationen aus Spektrum (e) durch eine Abschirmung von Chlor auf on-top-Position bedingt ist. Der Abbau dieser Inseln kann nur durch Nachbarschaft mit Sauerstoff und Bildung von CO_2 erfolgen. Sitzt an dieser Oxidationsfront jedoch Chlor, so kann es zu keiner Reaktion mit Sauerstoff kommen und die CO-Inseln sind selbst gegenüber reiner Sauerstoff-Atmosphäre über einen langen Zeitraum geschützt. Zeitgleich bedeutet die Konfiguration von symmetrischer CO-Brücke ohne Nachbarschaft zu anderen Spezies, dass die zuvor brückenchlorierte Fläche sich in diesen Regionen so geändert hat, dass sie Merkmale der stöchiometrischen Fläche unter CO-Oxidationsbedingungen aufweist. Dementsprechend muss es auch andere Be-

reiche geben, in denen die totale Chlorbedeckung (sowohl auf on-top- als auch in Brückenposition) größer ist als bei der maximal brückenchlorierten Fläche. Unter der Annahme, dass die von Farkas et al. gezeigten Simulationen für das Verhalten der CO-Inseln auf der stöchiometrischen Fläche [101] auch auf der chlorierten Fläche Gültigkeit besitzen, sind diese Inseln nicht lokal fixiert, sondern können dynamisch überall auf der Fläche auf und wieder abgebaut werden. Damit wären auch die Regionen mit Brückenchlorierung dynamisch und würden, je nach Oberflächenzustand in der betrachteten Region, ebenfalls auf der Fläche entstehen und wieder verschwinden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit diesem Experiment gezeigt werden konnte, dass die chlorierte Oberfläche gerade unter Bedingungen von Oxidationsreaktionen kein starres Konstrukt ist, sondern eine gewisse Dynamik besitzt. Erste Hinweise für ein solch dynamisches Verhalten von Atomen in Brückenposition konnte man schon in *Kapitel 8.3.1* bei den Isotopen-Experimenten mit Sauerstoff beobachten. Diese Dynamik sollte sich permanent auf der Oberfläche wieder finden, wobei der mittlere Zustand (also der Chlorierungsgrad) abhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen sein wird. Bei hoher Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff in on-top-Position wird die Anzahl der Chlorbrücken vergleichsweise gering sein, bei geringen Bedeckungen sollte die Anzahl der Chlorbrücken hingegen hoch sein. Unter HCl-Oxidationsbedingungen, die auf die Chlorproduktion optimiert sind, sollte sich aufgrund der hohen Cl_{ot} - und geringen O_{ot} -Bedeckungen (siehe die folgenden Kapitel) als stationärer Zustand in Brückenposition der energetisch günstigste Zustand ausbilden. Dies wäre die alternierende Chlor/Sauerstoff-Brückenstruktur mit einem mittleren Chlorierungsgrad von 0.5.

Kapitel 10

HCl-Oxidation über RuO₂(110)

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Stabilität der RuO₂(110)-Fläche gegenüber den Edukten der HCl-Oxidation im Vordergrund stand, wird sich im Folgenden mit der HCl-Oxidation an sich beschäftigt. Zunächst wird das Hauptaugenmerk auf der Stabilität der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen liegen. Hierbei wird in-situ die Erhaltung oder Veränderung der Struktur mittels Oberflächenröntgenbeugung (SXR) verfolgt und zeitgleich über die Massenspektrometrie die Veränderung der Gasphasenzusammensetzung mit laufendem Reaktionsfortschritt bestimmt. Somit ist man in der Lage Stabilität und Reaktivität zu korrelieren.

Im zweiten Teil des Kapitels wird ein detaillierter Einblick der Vorgänge auf atomarer Ebene vorgestellt. Hierbei werden unter UHV-Bedingungen erzeugte Ko-adsorbatzustände auf der Oberfläche mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS bzw. HRCLS) untersucht und die Reaktionsabläufe in Abhängigkeit von der Temperatur in TPR-Experimenten (*Temperatur-programmierte Reaktionen*) verfolgt. Untermuert mit DFT-Rechnungen über Aktivierungsbarrieren und Adsorptionsenergien resultieren die Ergebnisse dieses Teilkapitels in einem in sich geschlossenen Katalysezyklus für die HCl-Oxidation über RuO₂(110). Diese Erkenntnisse legen den Grundstein, um im nächsten Kapitel die auf einer weiteren dominanten Oxidfläche, der (100)-Oberfläche, erhaltenen Ergebnissen vergleichend zu beschreiben und zu diskutieren.

10.1 Stabilität unter Reaktionsbedingungen

Hat man unter reinen HCl-Bedingungen eine Stabilität der RuO₂(110)-Fläche bis zu einer Temperatur von mindestens 655 K festgestellt, so stellt sich nun die Frage der Stabilität der Fläche unter HCl-Oxidationsbedingungen. Unter Reaktionsbedingungen liegt die Reaktionstemperatur im Bereich der zuvor beobachteten Reduktionstemperatur. Zwar befindet sich dabei in der Gasphase Sauerstoff, der in der Lage wäre eine vermeintliche lokal stattfindende Reduktion wieder auszuheilen, jedoch sagen die Gasphasenzusammensetzungen zunächst nichts über die Zustände und Bedeckungsgrade der Reaktionsspezies auf der Oberfläche selbst aus. Betrachtet man beispielsweise die Desorption von Sauerstoff von einer stöchiometrischen oder chlorierten Fläche, so liegt das Desorptionsmaximum für die assoziative Desorption von on-top-Sauerstoff bei ca. 420 K und bei Temperaturen von 650 K im UHV ist Sauerstoff bereits vollständig von der Fläche desorbiert. Neben der Reduktion der Oberfläche besteht zudem die Möglichkeit, dass es unter stark oxidativen Reaktionsbedingungen (Überschuss von Sauerstoff in der Gasphase) zu einem Fortschreiten des Oxidwachstums kommen kann. Dies könnte zu einer Tiefenoxidation (Schichtdickenwachstum) oder in einer Rekonstruktion der Oberfläche (pyramidale Facettierung siehe *Kapitel 8.2*) führen. Für die CO-Oxidation konnte gezeigt werden, dass ein solches Oxid weniger bzw. nicht aktiv ist (siehe *Kapitel 7*).

Um ein Gefühl für die strukturelle Stabilität der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen zu erhalten wurde die Methode der in-situ Oberflächenröntgenbeugung (SXRD) angewendet. Hierbei wurde analog zu den Stabilitätsexperimenten in reinem Chlorwasserstoff (siehe *Kapitel 9.4*) die Stabilität der Oberfläche nun unter HCl-Oxidationsbedingungen bei Batch-artiger Reaktionsführung verfolgt (Reaktordesign siehe *Kapitel 4.2*) [99]. Zunächst wurde die Reaktion unter stark oxidativen Bedingungen gefahren und die Entwicklung der Oxidschichtdicke über die Bestimmung der Halbwertsbreiten (FWHM) der l-scans für den Oxidreflex bei $(h, k, l) = (0.73, 0, 1.3)$ verfolgt.

Ausgehend von einem, bei 2×10^{-3} mbar O₂ und einer Temperatur von 730 K aufgewachsenen, 7.9-lagigen Oxid (aus FWHM = 0.185, nach Referenz [71]) wurde ein Reaktionsgemisch von 4 mbar O₂, 1 mbar HCl und 2 mbar Ar in den abgeschlossenen Reaktor eingelassen (Batch-artige Reaktionsführung) und die Oberfläche auf eine Temperatur von 685 K geheizt. *Abbildung 10.1 (Raute)* zeigt

die Änderung der Halbwertsbreiten des Oxids unter diesen oxidativen Reaktionsbedingungen. Es zeigte sich deutlich eine Abnahme der Halbwertsbreiten unter

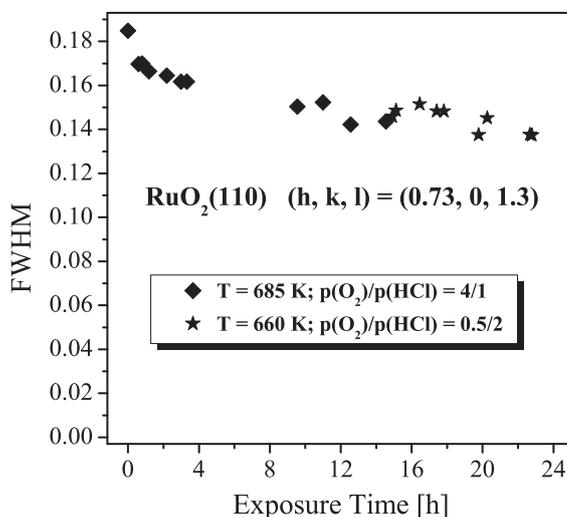


Abbildung 10.1: Verfolgung der strukturellen Änderung einer RuO₂(110)-Oxidschicht unter HCl-Oxidationsbedingungen (Batch-artige Reaktionsführung). Gezeigt sind die Halbwertsbreiten (FWHM) der l-Scans für die nach einer Gesamtreaktionsdauer erhaltenen Zustände für $h = 0.73$ und $k = 0$. Die als Rauten dargestellten Datenpunkte wurden unter oxidativen Reaktionsbedingungen (4 mbar O₂, 1 mbar HCl, 2 mbar Ar) bei einer Temperatur von 685 K erhalten. Die sternförmigen Datenpunkte wurden nach Neubefüllen des Reaktors unter quasi-stöchiometrischen Reaktionsbedingungen (0.5 mbar O₂, 2 mbar HCl, 1 mbar Ar) bei einer Temperatur von 660 K erhalten. Erweiterte Abbildung nach [99].

diesen Reaktionsbedingungen (von 0.185 auf 0.145), gleichbedeutend mit einer Zunahme der Schichtdicke des Oxids von 7.9 auf 10.1 Lagen.

Dieses nach einer Reaktionszeit von ca. 14.5 Stunden erhaltene Oxid wurde im nächsten Schritt unter quasi-stöchiometrischen Reaktionsbedingungen auf seine Stabilität hin untersucht. Hierzu wurde die Reaktionskammer zunächst bei kalter Probe (nahe Raumtemperatur) evakuiert und im Anschluss im abgeschlossenen Reaktor (Batch-artig) mit 0.5 mbar O₂, 2 mbar HCl und 1 mbar Ar befüllt. Danach wurde die Probe auf eine Reaktionstemperatur von 660 K geheizt und die Stabilität über die Halbwertsbreiten (FWHM) der l-Scans (siehe *Abbildung 10.1 sternförmig*) für den Oxidreflex bei $(h, k, l) = (0.73, 0, 1.3)$ sowie über h-Scans für $k = 0$ und $l = 1.3$ verfolgt (siehe *Abbildung 10.2*). In den Halbwertsbreiten der l-Scans zeigte sich ein weitgehend stabiler Zustand mit einer Halbwertsbreite von 0.14, die einem ca. 10-lagigen Oxid entspricht. Auch die h-Scans des Oxidreflexes

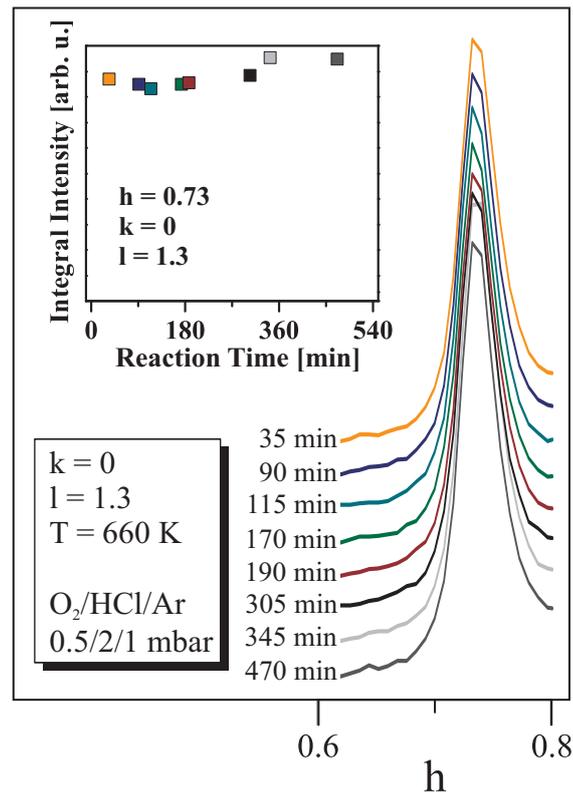


Abbildung 10.2: Verfolgung der strukturellen Änderung einer RuO₂(110)-Oxidschicht unter quasi-stöchiometrischen HCl-Oxidationsbedingungen (Batch-artige Bedingungen; 0.5 mbar O₂, 2 mbar HCl, 1 mbar Ar; $T = 660$ K). Gezeigt sind die h -Scans für die nach einer Gesamtreaktionsdauer erhaltenen Zustände für $k = 0$ und $l = 1.3$. Zur Verdeutlichung sind die Integrale für den Oxidbeugungsreflex bei $(h, k, l) = (0.73, 0, 1.3)$ im Inset links oben dargestellt. Erweiterte Abbildung nach [99].

in *Abbildung 10.2* wiesen keine nennenswerten Veränderungen auf, wie die Darstellung deren Integrale gegenüber der Reaktionsdauer im Inset der Abbildung zeigt.

Diese Experimente konnten somit zeigen, dass die Oxidoberfläche zumindest im mbar-Bereich unter HCl-Oxidationsbedingungen zwischen Temperaturen von 660 K und 685 K sowie in einem Stöchiometrie-Bereich für O_2/HCl von 4:1 bis 1:4 nahezu unverändert bleibt. Sehr oxidative Reaktionsbedingungen bei hohen Reaktionstemperaturen führten lediglich zu einem Schichtdickenwachstum des Oxids, welches sich unter den Reaktionsbedingungen jedoch zu sättigen schien. Die Reduktion zum Metall, wie sie in reiner Chlorwasserstoff-Atmosphäre beobachtet wurde, konnte unter keiner dieser Bedingungen beobachtet werden.

10.2 Reaktivität

Verfolgung der HCl-Oxidation im Fluss bei kleinen Drücken:

Erste Versuche wurden unternommen die Reaktivität der HCl-Oxidation zunächst bei kleinen Drücken im (U)HV-Bereich (1×10^{-7} mbar) im Fluss mittels Massenspektrometrie zu verfolgen. Ziel war es, durch das Verändern der Eduktverhältnisse die Auswirkung auf das Produktsignal zu verfolgen, um somit auf ein optimales Eduktverhältnis bei gegebener Temperatur schließen zu können. Dieses sollte dann mit Erkenntnissen aus „realistischeren“ Reaktionsbedingungen (hohe Drücke, Pulverkatalysatoren) abgeglichen werden, um damit Hinweise über das Vorhandensein einer Druck- oder Materiallücke erhalten zu können. Diese Experimente litten jedoch unter bislang unüberwindbaren Problemen, auf welche im Folgenden kurz eingegangen werden soll.

Zunächst wurde bei diesen Experimenten bei tiefen Temperaturen (110 K) ein Partialdruck von HCl, danach der für O_2 über die jeweiligen Leak-Ventile eingestellt. Die Entwicklung der Edukt- und Produkt-Signale ($m/e = 18$ für Wasser, $m/e = 32$ für Sauerstoff, $m/e = 36$ für Chlorwasserstoff und $m/e = 70$ für Chlor) wurde hierbei mit einem Standard-Restgasanalysator der Firma Pfeiffer verfolgt. Der Einlass der Reaktandgase musste in dieser Reihenfolge geschehen, da gerade der konstante Einlass von HCl über das Leak-Ventil aufgrund der starken Wech-

selwirkungen des Gases ein Problem darstellte. So fiel der zunächst eingestellte Partialdruck über einen Zeitraum von ca. 30 min asymptotisch ab.

Es wurde daher solange gewartet bis sich konstante Signale für die Edukte eingestellt hatten. Danach wurde eine Temperaturrempe von 5 K/s bis zur gewünschten Reaktionstemperatur (ca. 650 K) gefahren. Hierbei wurde jedoch der zeitgleiche Anstieg aller Signale beobachtet.

Dies könnte dadurch erklärt werden, dass bei dem Kammerdesign für die Massenspektrometrie die Gasmoleküle über eine Tülle in das Massenspektrometer eingelassen werden. Dies führt dazu, dass bei kalter Probe lediglich diejenigen Moleküle detektiert werden, die aus dem Restgas durch die schmale Blende der Tülle eintreten können. Sobald die Probe aber geheizt wird, wird zusätzlich noch der von der Probe desorbierende, gerichtete Gasstrom detektiert. Dessen Einfluss auf das Messsignal ist aufgrund der geometrischen Anordnung weitaus höher gewichtet als der des Restgas (ein bei TPR-Experimenten durchaus erwünschter und bewusst angestrebter Effekt).

Der Anstieg der Signale der Produktmoleküle bei diesen Experimenten war jedoch sehr gering. Besonders das Signal für Chlor erfuhr keine Zunahme, die über das eigene Rauschen hinaus reichte. Zudem fielen die Signale nach dem Abkühlen der Probe nicht wieder auf ihr ursprüngliches Niveau ab. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Moleküle nicht schnell genug aus der MS-Kammer entfernt werden können. Dies geschieht in der Regel durch differenzielles Pumpen der Spektrometerkammer (in diesem Fall durch seitliche Schlitze in der Tülle über die Hauptkammer selbst). Geschieht dies nicht effektiv genug (schlechtes Abpumpverhalten der Gase aufgrund der starken Wechselwirkung mit den Kammerwänden), so wird die Ionisierungswahrscheinlichkeit für jedes einzelne Molekül aufgrund der hohen Verweildauer erhöht. Zeitgleich führt dies zu einer Verringerung der zeitlichen Auflösung durch Signalverbreiterung und zu einer längeren Reaktionszeit des Detektorsystems. Dies zeigt sich vor allem in den, wenn überhaupt, stattfindenden, marginalen Veränderungen der Produktsignale mit oder ohne Probe vor der Blende der Tülle.

Zudem zeigt sich eine sehr starke Korrelation zwischen den Signalen für HCl und Cl₂ auch bei Temperaturen unterhalb der minimalen Reaktionstemperatur. Daher scheinen neben dem zu langsamen Abpumpverhalten auch noch Reaktionen am MS-Filament die Produktsignale zu beeinflussen. Dies zeigte sich besonders deutlich an einem Chlorsignal, welches auch ohne das Dosieren von Sauerstoff

auftrat.

Um diese Probleme zu umgehen, wurde das in *Kapitel 3* beschriebene Massenspektrometer mit Kryokühlung und empfindlicher, gepulster Ionenzähltechnik an der Kammer installiert. Hierbei sollten Filamentströme und damit auch die Temperatur des Filaments so weit erniedrigt werden, dass dort stattfindende Reaktionen weitestgehend unterdrückt werden würden. Mit der Kühlung der MS-Kammerwände sollten zudem alle Moleküle ausgeblendet werden, die nicht senkrecht von der Probe desorbierten. Jedoch konnten auch mit diesem Aufbau keine nennenswerten Ergebnisse erzielt werden. Hauptsächlich lag dies daran, dass die Kammerwände zu schnell sättigten, um die Reaktion über einen längeren Zeitraum (mehr als 1-2 Stunden) verfolgen zu können. Auch war die Abpumpgeschwindigkeit der Kryopumpe nicht ausreichend, denn es zeigte sich keinerlei bis kaum eine Änderung der Signale mit oder ohne Probe vor der Blende.

Ob die „Nicht-Detektierbarkeit“ des Produktsignals in der zu ungenauen Messmethodik begründet ist, lässt sich aus diesen Ergebnissen nicht erschließen. Sie könnte lediglich dadurch bedingt sein, dass die Reaktion viel zu langsam abläuft, um im „Fluss“ bei so niedrigen Drücken und so einer kleinen Oberfläche detektiert werden zu können. Zudem können sich die Oberflächenbedeckungen, wie bereits zuvor erwähnt, bei solch geringen Drücken von denen bei höheren Drücken unterscheiden. Dies ist vor allem in Hinblick auf die um 200 K höhere Reaktionstemperatur gegenüber der Desorptionstemperatur von Sauerstoff ($T_{max} = 420$ K) kritisch zu betrachten (für den Vergleich der O_{ot} -Bedeckung bei einem Partialdruck von Sauerstoff von 1×10^{-8} mbar und 1×10^{-2} mbar in Abhängigkeit der Temperatur siehe [102]). Berechnet man die Sauerstoffbedeckung ohne Chlorwasserstoff für eine Temperatur von 650 K und 1×10^{-7} mbar O_2 , so erhält man aus der Langmuir-Isotherme lediglich einen Bedeckungsgrad von 0.001 [96].

In-situ-Verfolgung der HCl-Oxidation im Batchreaktor:

Aufgrund dieser Problematiken wurden Experimente unter Batch-artigen Reaktionsbedingungen im abgeschlossenen Reaktor durchgeführt. Die höheren Drücke und die fortwährenden Änderungen der Partialdrücke sollten bei dieser Art der Reaktionsführung in einer besseren Detektierbarkeit der Reaktionsprodukte mit dem Massenspektrometer resultieren, auch wenn das generelle Problem der

schlechten quantitativen Detektierbarkeit für Chlorwasserstoff und Chlor bestehen blieb. Jedoch konnte unter Batch-artigen Reaktionsbedingungen die Änderung des besser detektierbaren Sauerstoffsignals als Messgröße für den Reaktionsfortschritt verfolgt werden. Unter Reaktionsbedingungen, bei denen Sauerstoff nur durch die Reaktion alleine verbraucht wird, lässt sich somit auf die Menge an gebildetem Chlor zurückschließen. Damit könnte man Aussagen über die Geschwindigkeit der Reaktion (resultierend in einer TOF, *turn over frequency*) treffen.

Erste Messungen dieser Art wurden in dem am ESRF befindlichen Reaktor an der Beamline ID03 durchgeführt (siehe *Kapitel 4.2*). Neben der on-line Massenspektrometrie wurden hierbei strukturelle Informationen über die Oberfläche mittels in-situ SXRD gewonnen. Die strukturellen Änderungen wurden bereits in *Kapitel 10.1* beschrieben.

Um die Veränderung der Zusammensetzung der Gasphase zu verfolgen, wurde von Zeit zu Zeit über ein Leak-Ventil ein kleiner Teil des Reaktionsgemisches in die MS-Kammer überführt und die Signale der Edukte und Produkte ($m/e = 18$ für Wasser, $m/e = 32$ für Sauerstoff, $m/e = 36$ für Chlorwasserstoff und $m/e = 70$ für Chlor) sowie für Argon ($m/e = 40$) als Kalibriergas verfolgt (siehe *Abbildung 10.3*). Da das Reaktionsgemisch jedoch ein schlechtes Abpumpverhalten aufwies und die Überführung über ein Leak-Ventil zeitlich instabil verlief, wurde auf eine kontinuierliche Abnahme verzichtet. Somit sollten auch Veränderungen des Filaments durch das aggressive Reaktionsmedium unterdrückt werden. Um eine gleichmäßige Entnahme und damit vergleichbare „Ionenströme“ der Messsignale zu erhalten, wurde Argon als Referenzgas mit in das Reaktionsgemisch gegeben. Sein Partialdruck sollte sich während der Reaktion nicht ändern und wurde daher bei der Auswertung als konstant angesehen. Damit konnte man die sich ändernden Ionenströme für die Reaktandgase auf das Argon-Signal kalibrieren. Für die Umrechnung des Ionenstroms für Sauerstoff in dessen Partialdruck wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Partialdruck angenommen und der gemessene Ionenstrom zu Beginn der Reaktion als eingelassener Druck an Sauerstoff (also 4 mbar bzw. 0.5 mbar) gesetzt.

Schaute man sich zunächst den Reaktionsfortschritt unter oxidativen Reaktionsbedingungen (4 mbar O₂, 1 mbar HCl, 2 mbar Ar) in *Abbildung 10.4 Raute*), also die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks mit der Reaktionszeit $d(p_{O_2})/dt$,

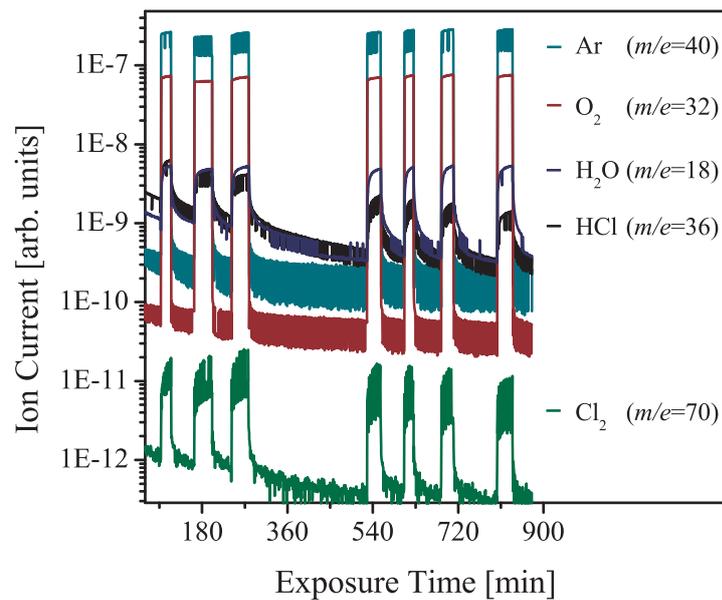


Abbildung 10.3: Typisches MS-Signal während der Verfolgung einer Reaktionsmessung der HCl-Oxidation über RuO₂(110) unter HCl-Oxidationsbedingungen (Batch-artige Reaktionsführung). Gezeigt sind die Signale der Edukte und Produkte ($m/e = 18$ für Wasser, $m/e = 32$ für Sauerstoff, $m/e = 36$ für Chlorwasserstoff und $m/e = 70$ für Chlor) sowie für Argon ($m/e = 40$) als Kalibriergas, wobei zur Verfolgung der Veränderung der Zusammensetzung der Gasphase von Zeit zu Zeit über ein Leak-Ventil ein Teil des Reaktionsgemisches in die MS-Kammer überführt wurde.

an, so stellte sich heraus, dass die zu beobachtende Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks von 4 mbar auf 3.7 mbar aus rein stöchiometrischen Gründen eine Änderung des Chlorwasserstoffpartialdrucks von 1 mbar auf -0.2 mbar zur Folge gehabt haben müsste. Da jedoch schon aus *Abbildung 10.1* erkennbar war, dass

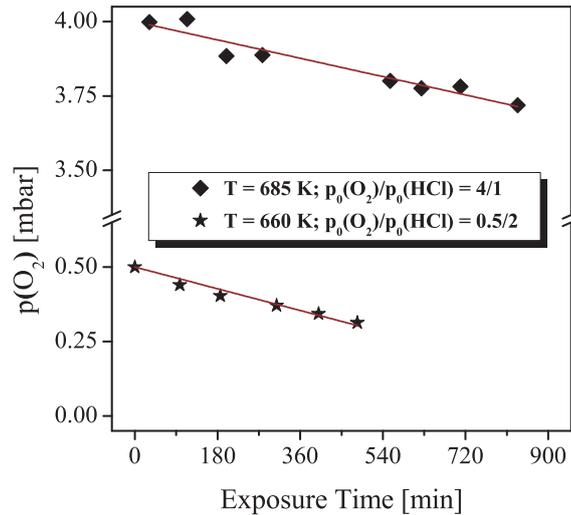


Abbildung 10.4: Verfolgung der Reaktivität einer RuO₂(110)-Fläche unter HCl-Oxidationsbedingungen (Batch-artige Bedingungen). Gezeigt sind die Sauerstoffpartialdrücke in Abhängigkeit der Gesamtreaktionsdauer. Die als Rauten dargestellten Datenpunkte wurden unter oxidativen Reaktionsbedingungen (4 mbar O₂, 1 mbar HCl, 2 mbar Ar) bei einer Temperatur von 685 K erhalten. Die sternförmigen Datenpunkte wurden nach Neubefüllen des Reaktors unter quasi-stöchiometrischen Reaktionsbedingungen (0.5 mbar O₂, 2 mbar HCl, 2 mbar Ar) bei einer Temperatur von 660 K erhalten. Erweiterte Abbildung nach [99].

während der Reaktion zeitgleich das Schichtdickenwachstum des Oxids auftrat, kann die zu starke Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks auch daher rühren. Auch sind die Partialdruckänderungen von Sauerstoff aufgrund des hohen Überschusses sehr gering und daher mit größeren Fehlern behaftet.

Für die Reaktivität der Oberfläche unter quasi-stöchiometrischen Bedingungen (0.5 mbar O₂, 2 mbar HCl, 2 mbar Ar) zeigte sich nach *Abbildung 10.4* (sternförmig) eine Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks während der Reaktion von 0.5 mbar auf 0.3 mbar.

Aus der in *Anhang A* hergeleiteten *Formel A.4* für die Berechnung der TOF nach

$$TOF = -2 \cdot \frac{V \cdot L}{\#Kat \cdot RT} \cdot \frac{d(p_{O_2})}{dt} \quad (10.1)$$

ergab sich für diese Reaktionsbedingungen eine mittlere TOF von 0.6 s^{-1} . Hierbei gilt es zu beachten, dass die TOF selbst druckabhängig ist und sich daher mit dem Reaktionsfortlauf ändern kann. Im Vergleich zu anderen Reaktionen wie der CO-Oxidation über $\text{RuO}_2(110)$ mit TOFs von bis zu 2000 s^{-1} [103, 104] ist die HCl-Oxidation eine eher langsame Reaktion, bei der eine Massentransportlimitierung aufgrund der niedrigen TOF ausgeschlossen werden kann.

Dieser Wert für die TOF von 0.6 s^{-1} ist jedoch mehr als Richtwert zu sehen. Er unterliegt diversen Ungenauigkeiten und Unklarheiten, die bislang nicht eliminiert werden konnten. Hierzu zählen beispielsweise Wechselwirkungen der Gasphase mit den Reaktorkammerwänden, welche durch Messen einer Blindreaktion abgeschätzt werden könnten. Hierzu müssten die gleichen Reaktionsparameter gewählt werden, einzig der Katalysator sollte auf eine Temperatur abgekühlt werden, in der er nicht aktiv ist oder durch eine heizbare aber inaktive Probe ersetzt werden. Im Idealfall sollte die zeitliche Änderung der Reaktanden hierbei null betragen; es sollte keine Reaktion stattfinden. Dies ließ sich jedoch im Rahmen einer zeitlich sehr eingeschränkten Messzeit am Synchrotron nicht bewerkstelligen. Zudem gilt es, die Genauigkeit der Massenspektrometrie als Messmethodik zu überprüfen. Filamentreaktionen gilt es abzuschätzen und bei genaueren Messungen auszuschließen.

Aus diesen Gründen wurde beschlossen einen Batch-Reaktor in der eigenen Arbeitsgruppe zu installieren. Hierbei soll auf die Massenspektrometrie als Messmethodik verzichtet werden und an deren Stelle die bereits in Flussreaktoren bewährte UV/Vis-Spektroskopie eingesetzt werden. Diese lässt sich zuverlässig verwenden, um das Produktsignal von Chlor zu detektieren. Vorteil hierbei ist, dass die Detektion vom Reaktionsmedium entkoppelt abläuft, somit direkte Veränderungen durch Reaktionen an Filamenten unterbunden werden. Auch erhöht dies die Stabilität des Messsignals.

Das Reaktordesign soll Metall-frei sein, ein erstes Reaktordesign aus Edelstahl wies zu starke Wechselwirkungen der Reaktandgase mit den Kammerwänden auf

bis hin zu Korrosionserscheinungen an den heißen Komponenten des Probenheizers. Daher wurde ein Design aus Quarzglas gewählt, welches über einen Heizblock aus Messing den Katalysator und die Gasphase von außen über Wärmestrahlung heizen soll. Aufgrund dieses Heizkonzeptes hätte man auch einen Batch-Reaktor im klassischen Sinne, wo die Reaktandgase und der Katalysator die gleiche Temperatur besitzen. Als Katalysatorprobe sollen Einkristalle dienen. Mit diesem Aufbau erhofft man sich genaue TOF-Werte sowie zuverlässige Aussagen über die Reaktionsordnungen der Edukte zu erhalten. Für eine Abschätzung, ob es bei der HCl-Oxidation über RuO₂(110) um eine schnelle oder langsame Reaktion handelt, ist der in dieser Arbeit erhaltene Wert jedoch durchaus belastbar.

10.3 Reaktionsmechanismus der HCl-Oxidation

Erste Experimente zeigten wie bereits in *Kapitel 9* beschrieben, dass die Wechselwirkung der RuO₂(110)-Oberfläche mit Chlorwasserstoff unter HCl-Oxidationsbedingungen zu einer selektiven Chlorierung der Brückenpositionen der Oberfläche führt. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurden daher unter UHV-Bedingungen erfolgende Koadsorptionsexperimente von Sauerstoff und Chlorwasserstoff zur Untersuchung der HCl-Oxidation in der Regel auf zuvor brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(110)-Oberflächen durchgeführt [87–89]. *Abbildung 10.5* zeigt TD- und TPR-Experimente von koadsorbiertem Sauerstoff und Chlorwasserstoff. Hierbei wurden 0.1 L O₂ und 1.3 L HCl einer zuvor brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche bei 100 K angeboten. Danach wurde die Fläche bis auf 800 K mit einer Heizrate von 5 K/s geheizt und die Desorption der Produkte Wasser und Chlor sowie nicht umgesetztes Chlorwasserstoff mit dem Massenspektrometer in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt (*Abbildung 10.5 a*). Es zeigte sich, dass die RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche in der Lage war Chlorwasserstoff katalytisch zu Chlor umzusetzen. Zudem lässt sich aus dem in *Abbildung 10.5 b* gezeigten analogen Experiment ohne Sauerstoffdosierung schließen, dass für die Entwicklung von Chlor zwingend Sauerstoff der brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche angeboten werden muss.

Von D. Crihan im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführte, systematische TPR-Untersuchungen, wie sie in *Abbildung 10.6* zu sehen sind, zeigten den Trend der

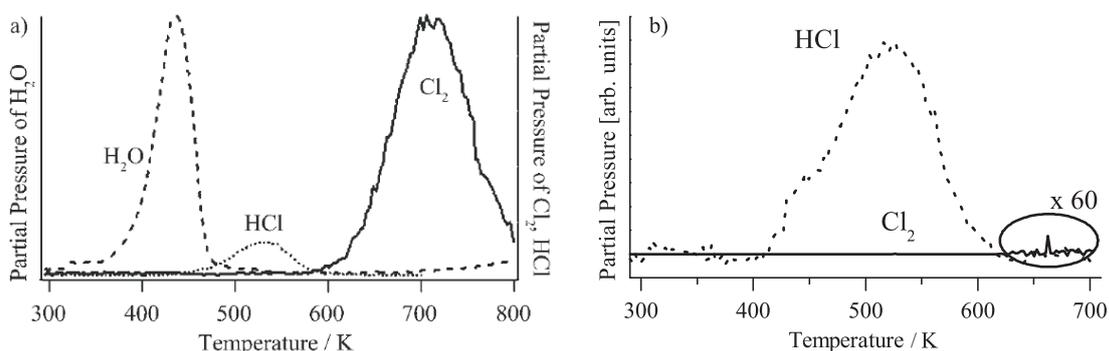


Abbildung 10.5: Experimente zur HCl-Oxidation auf brückenchloriertem $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ [87]. *a*) Koadsorptionsexperiment von 0.1 L O_2 und 1.3 L HCl angeboten bei 100 K. Im Anschluss wurde beim Heizen auf 800 K ($\beta = 5 \text{ K/s}$) die Desorption von H_2O ($m/e = 18$), HCl ($m/e = 36$) und Cl_2 ($m/e = 70$) detektiert. *b*) Analoges Blindexperiment ohne die Zugabe von Sauerstoff. Der für die Chlorentwicklung relevante Temperaturbereich wurde im Chlordesorptionssignal 60-fach vergrößert. Geänderte Abbildung nach [87].

Entwicklung der Produkte Wasser und Chlor in Abhängigkeit von der angebotenen HCl-Dosis. Eine brückenchlorierte $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche wurde jeweils mit 0.1 L O_2 bei Raumtemperatur vorbelegt und anschließend mit unterschiedlichen Dosen an HCl ebenfalls bei Raumtemperatur versetzt [88]. Danach wurde die Desorption der Produktmoleküle beim Heizen auf 800 K ($\beta = 5 \text{ K/s}$) mit dem Massenspektrometer verfolgt. Es zeigte sich, dass das Desorptionssignal von gebildetem Wasser mit höherer Dosis an HCl zunahm, die Lage des Signalmaximums davon aber unabhängig war. Hieraus wurde geschlossen, dass somit nicht die Bildung des Wassermoleküls geschwindigkeitsbestimmend sei, sondern die Trennung der Bindung zum Substrat (in diesem Fall die Bindung zum *cus*-Ru-Atom). Dies wäre gleichbedeutend mit einer Desorptionskinetik erster Ordnung (siehe *Kapitel 3*).

Das Desorptionssignal von Chlor nahm ebenfalls mit höherer HCl-Dosis zu, wies aber eine Verschiebung der Lage des Signalmaximums bei höherer Chlorentwicklung zu niedrigeren Temperaturen auf. Diese Verschiebung deutete auf eine Desorptionskinetik zweiter Ordnung für Chlor hin. Hierbei wäre die Rekombination zweier Cl-Atome von *on-top*-Position bei der assoziativen Desorption als Cl_2 -Molekül der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Desorption.

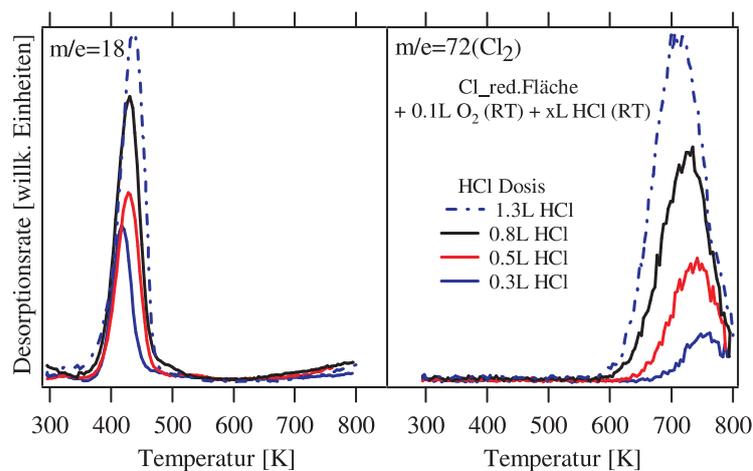


Abbildung 10.6: Systematische TPR-Experimente zur HCl-Oxidation auf brückenchloriertem RuO_{2-x}Cl_x(110). Hierzu wurde die Fläche mit 0.1 L O₂ bei Raumtemperatur vorbelegt und anschließend mit unterschiedlichen Dosen an HCl bei Raumtemperatur versetzt. Im Anschluss wurde beim Heizen auf 800 K ($\beta = 5$ K/s) die Desorption von H₂O ($m/e = 18$) und Cl₂ ($m/e = 70$) detektiert. Abbildung aus [88].

Koadsorptionsexperimente: HRCLS

Um detaillierte Informationen über die Entwicklung der Oberflächenzustände der einzelnen Reaktionsspezies bei der HCl-Oxidation zu erhalten, wurde die Koadsorption von HCl und O₂ in einem HRCL-Experiment untersucht. Hierzu wurden ähnlich wie bei einem TPR-Experiment zunächst die Edukte nacheinander bei Temperaturen unterhalb deren Reaktions- und Desorptionstemperaturen einer maximal brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(110)-Oberfläche angeboten. Im Anschluss wurden schrittweise charakteristische Temperaturen des Koadsorption-Reaktionsprofils angefahren, welche aus dem entsprechenden TPR-Spektrum erhalten wurden. Die Änderungen der über DFT-Rechnungen zugeordneten Oberflächenspezies von Cl und O auf RuO_{2-x}Cl_x(110) (siehe *Tabelle 9.1*) wurden mittels HRCL-Spektroskopie über die Entwicklung des Cl 2p- bzw. O 1s-Signals verfolgt. Ein solches Koadsorptionsexperiment ist in *Abbildung 10.7* dargestellt. Neben den HRCL-Spektren in *Abbildung 10.7 a* [105] sind zudem noch die Änderungen der integralen Intensitäten der Cl 2p-Spektren zur Verdeutlichung (*Abbildung 10.7 b*) sowie ein entsprechendes TPR-Experiment unter gleichen Reaktionsbedingungen (*Abbildung 10.7 c*) mit einer Heizrampe von 5 K/s gezeigt. Hierbei wurde einer maximal brückenchlorierten Fläche (rot) 1 L HCl bei 420 K

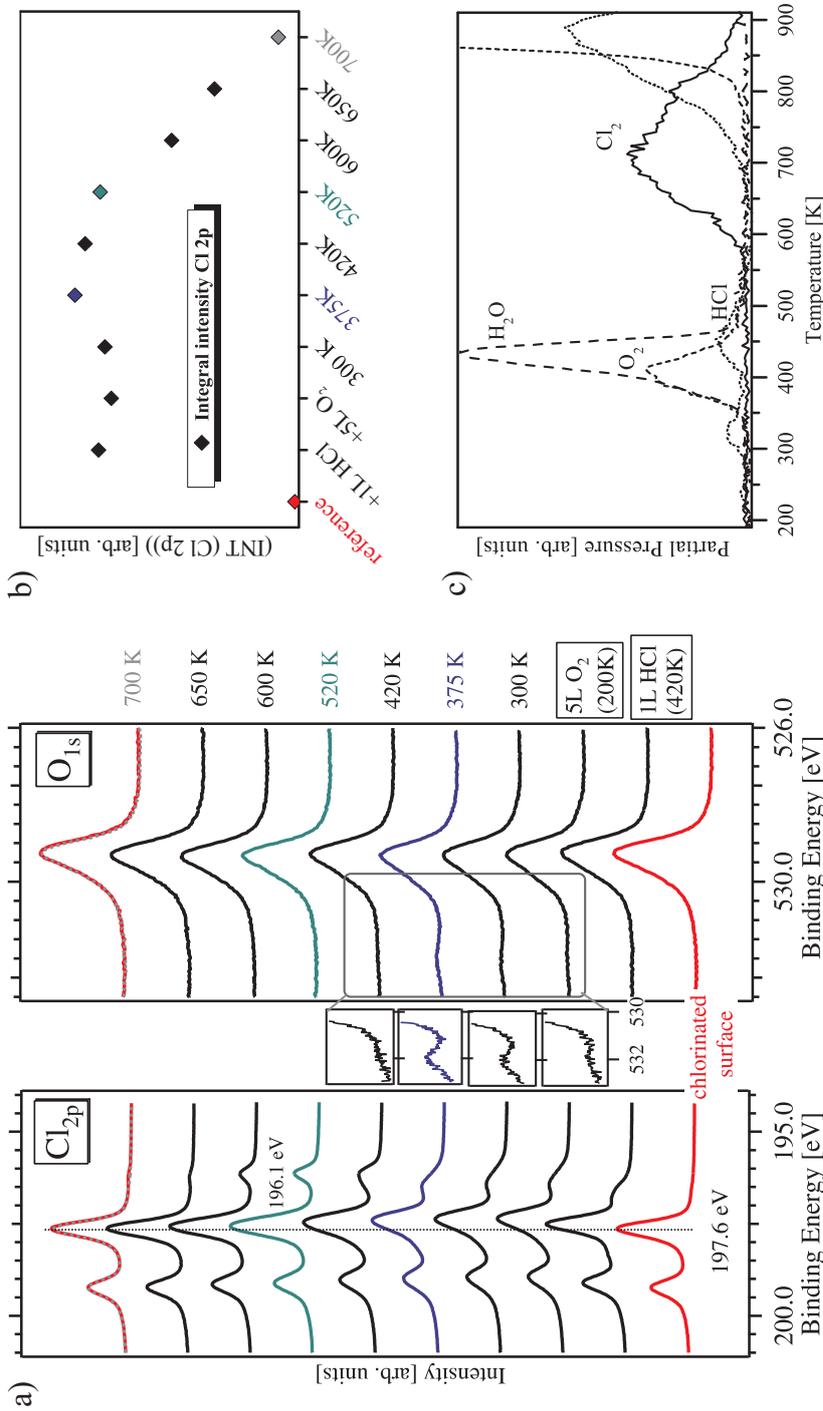


Abbildung 10.7: Verfolgung eines HCl/O₂-Koadsorptionsexperiments auf der maximal brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche mit HRCLS und TPR (geänderte Abbildung nach [105]). Gezeigt sind *a*) die Cl 2p- und O 1s-Spektren für die Entwicklung der Chlor- und Sauerstoffspezies auf einer maximal brückenchlorierten Fläche nach der Koadsorption von 1 L HCl bei 420 K und 5 L O₂ bei 200 K und anschließendem Heizen auf die gezeigten Temperaturen. *b*) zeigt die Entwicklung der integralen Intensitäten der in *a*) gezeigten Cl 2p-Spektren. Als Referenz wurde das Integral der maximal brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche (rot) gewählt. In *c*) gezeigt ist das zugehörige TPR-Experiment, welches auf die gleiche Weise wie das HRCL-Experiment durchgeführt wurde ($\beta = 5 \text{ K/s}$).

angeboten und im Anschluss die Oberfläche bei 200 K mit 5 L Sauerstoff bedeckt. Im Cl 2p-Spektrum führte dies zum Auftreten eines zweiten Dubletts, welches bezüglich des Signals für Chlorbrücken (Cl 2p_{3/2} = 197.6 eV) zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben war und nach der Adsorption von Sauerstoff noch weiter verschob. Dieses wurde der adsorbierten Cl_{ot}-Spezies zugeordnet, welche über eine Wasserstoffbrückenbindung zu einer HO_{br}-Spezies verbunden war. Auch führte die Adsorption von HCl zu einer leichten Verschiebung des Chlorbrückensignals, was mit DFT über die Wechselwirkung zwischen benachbarten Cl_{ot}- und Cl_{br}-Spezies erklärt wurde.

Im O 1s-Spektrum führte die Adsorption von HCl zu einer leichten Änderung der Flanke auf der höher energetischen Seite des Signals für Volumensauerstoff (O 1s_{bulk} = 529 eV), die aus einer Zunahme des Signals, welches der HO_{br}-Spezies zugeordnet wird, herrührte. Dies lässt darauf schließen, dass Chlorwasserstoff auf der Fläche dissoziativ adsorbiert, eine Tatsache die durch DFT-Berechnungen bestätigt werden kann. Zudem weist das O 1s-Spektrum ein zusätzliches Signal bei 532 eV auf, welches über DFT-Rechnungen einer H₂O-Spezies in on-top-Position zugeordnet wurde.

Das schrittweise Heizen der Probe bis zu einer Temperatur von 375 K (blau) führte im O 1s-Spektrum zur weiteren Ausbildung des sehr breiten Signals der Wasser-on-top-Spezies (der entsprechende Energiebereich wurde noch einmal vergrößert im Inset dargestellt). Im Cl 2p-Spektrum führte das Heizen zu keiner nennenswerten Veränderung. Aus dem TPR-Experiment (*Abbildung 10.7 c*) konnte bis zu dieser Temperatur einzig der Beginn der Desorption für Sauerstoff und Wasser sowie das Signal einer frühen, aber sehr geringen HCl-Desorption beobachtet werden. Diese ließ sich im HRCL-Experiment nicht wiederfinden.

Weiteres Heizen auf eine Temperatur von 420 K führte zu einer Verminderung des Wasser-Signals im O 1s-Spektrum, zeitgleich trat eine Verschiebung des Signals für die Cl_{ot}-Spezies im Cl 2p-Spektrum zu niedrigeren Bindungsenergien (Cl 2p_{3/2} = 196.1 eV) auf. Diese Verschiebung kam nach dem Heizen auf 520 K (grün) noch deutlicher zum Vorschein, zeitgleich führte die Desorption von Wasser zu einer Verschmälerung des Chlor-Signals. Das zugehörige O 1s-Signal wies nun die gleiche Gestalt wie das der Ausgangsstruktur auf und veränderte sich beim Heizen bis 700 K (grau gestrichelt) nicht weiter. Im Cl 2p-Spektrum zeigte sich nach dem Heizen lediglich die Abnahme des Signals der Cl_{ot}-Spezies (*Abbildung 10.7 b*), welches beim Heizen auf 700 K nahezu vollkommen verschwunden

war. Das Übereinanderlegen dieses Spektrums mit dem der Ausgangsfläche (rot) zeigte, dass der ursprüngliche Flächenzustand wieder hergestellt werden konnte und ein kompletter katalytischer Zyklus durchlaufen worden war.

Dieses Verhalten ließ sich gut mit dem TPR-Experiment (*Abbildung 10.7 c*) korrelieren. Heizen bis Raumtemperatur führte hierbei nicht zur Desorption der beteiligten Oberflächenspezies. Die sich bildende Wasserspezies desorbierte bis zu Temperaturen von 520 K mit einem Maximum bei 420 K. Zudem desorbierten bis zu dieser Temperatur nicht umgesetzter Sauerstoff und Chlorwasserstoff. Im O 1s-Spektrum führte dies zum entsprechenden Verlust des H_2O_{ot} -Signals, zeitgleich trat eine Verringerung der Halbwertsbreite des Cl_{ot} -Signals im Cl 2p-Spektrum auf. Die zuvor vorliegende Verbreiterung des Signals lässt sich durch Wasserstoffbrückenbindungen beschreiben, wie DFT-Untersuchungen zeigten. Im Anschluss daran desorbierte mit einem Maximum bei 700 K das auf der Oberfläche erzeugte Chlor assoziativ als Cl_2 . Bei den Signalen oberhalb von 700 K handelte es sich um die thermische Zersetzung der $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche (siehe *Kapitel 9.4*).

Betrachtet man die Lagen der Desorptionsmaxima der einzelnen Spezies des Ko-adsorptionsexperiments, so weisen sie die typischen Lagen der Desorptionsmaxima für Sauerstoff, Wasser und Chlor auf, wie sie auch in anderen Adsorptionsexperimenten gefunden werden konnten. Einzig die Lage des HCl-Desorptionssignals erscheint bei geringerer Temperatur (450 K anstelle von 520 K), zudem ließ sich ein Doppelsignal finden. Aus den in *Kapitel 9* erläuterten DFT-Kalkulationen lässt sich diese verfrühte Desorption über die Stabilisierung der Sauerstoffbrücken in einer alternierenden (1×2) -Chlor/Sauerstoff-Brückenstruktur erklären. Diese Stabilisierung führt zu einer schwächeren Wechselwirkung mit dem Wasserstoff des „HCl“-Moleküls, welches dissoziiert auf der Oberfläche vorliegt. Somit ist die Aktivierungsenergie für den Wasserstoffrücktransfer vom Sauerstoffbrückenatom zum Chlor-on-top-Atom geringer als auf der stöchiometrischen Fläche, folglich kann die Desorption als HCl-Molekül bereits bei niedrigeren Temperaturen stattfinden. Die Natur des Doppelsignals könnte über die starken repulsiven Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten HCl-Molekülen und anderen Chlorspezies auf der Oberfläche erklärt werden.

Die geringe Intensität der on-top-Chlor-Spezies innerhalb der Experimente lässt sich durch das Adsorptionsverhalten des Chlorwasserstoffmoleküls erklären. Diese Adsorption ist als intaktes HCl-Molekül nur sehr schwach exotherm. Kann die

Dissoziation des HCl-Moleküls direkt im Anschluss nicht stattfinden, so desorbiert es wieder von der Fläche. Aufgrund des hohen Chlorierungsgrades der Fläche in Brückenposition und der erst im Anschluss an die HCl-Dosierung erfolgten Adsorption von Sauerstoff auf on-top-Position, könnte bei diesem Experiment der Anteil an dissoziiertem HCl recht gering gewesen sein. Zudem kann der Streuquerschnitt für das Auslösen von Photoelektronen von Chlor in on-top-Position sich von dem in Brückenposition unterscheiden. Dies würde zu einem weniger intensiven Signal im Cl 2p-Spektrum führen.

Koadsorptionsexperimente: Vergleich mit DFT

Vor der theoretischen Betrachtung der HCl-Oxidation sollen zuvor noch einmal die aus den experimentellen Daten gewonnenen Hauptaussagen zusammengefasst werden.

Zunächst konnte gezeigt werden, dass für die Erzeugung von Chlor zwingend Sauerstoff auf on-top-Position benötigt wird. Im Experiment ohne Sauerstoffangebot zeigte sich einzig die Desorption von nicht umgesetzten Chlorwasserstoff. Zudem konnte gezeigt werden, dass ohne das Angebot von Sauerstoff in der Gasphase das Oxid ab einer Temperatur von 655 K zum Metall reduziert wird. Aus den Maxima der Desorptionstemperaturen der einzelnen Reaktionsspezies lässt sich erkennen, dass die Desorption für Chlor dem Reaktionsschritt mit der größten energetischen Barriere entspricht, da hierfür die höchste Temperatur (Maximum bei 700 K) benötigt wird. Die Desorption erfolgt assoziativ, Chlor verlässt die Oberfläche von on-top-Position im Temperaturbereich unterhalb der Brückendesorption nur als Cl₂-Molekül oder in Form von HCl. Die Desorption von nicht umgesetztem Sauerstoff erfolgt knapp oberhalb von 400 K, die von nicht umgesetzten HCl von der chlorierten Fläche in einem Doppelsignal zwischen 300 K und 500 K, von der stöchiometrischen Fläche mit einem Maximum um 520 K. Das bei der Reaktion erzeugte Wasser verlässt die Fläche mit einem Maximum um 420 K.

Zusammenfassend kann aus diesen Erkenntnissen die Reaktion mit einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben werden. Hierbei müssen zunächst beide Edukte aus der Gasphase auf der Oberfläche adsorbieren. Danach kann die Reaktion zu den entsprechenden Produktmolekülen stattfinden. Die assoziative Desorption zweier benachbarter Chloratome aus on-top-Position stellt hierbei

den energetisch am höchsten aktivierten Reaktionsschritt dar und könnte somit geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion sein. Die Oberflächenzustände vor und nach einem komplett durchlaufenen Katalysezyklus unter UHV-Bedingungen sind gleich. Unter Reaktionsbedingungen im mbar-Bereich findet bei hohem Sauerstoffüberschuss jedoch ein Schichtdickenwachstum statt.

Im Folgenden soll nun die Entwicklung des Reaktionsprofils der HCl-Oxidation über einen theoretischen Ansatz mittels DFT (aus energetischer Sicht betrachtet) beleuchtet werden und die zuvor beschriebenen, experimentellen Beobachtungen verifiziert und ergänzt werden. Hierbei soll insbesondere auf Aktivierungsbarrieren und das Energieprofil der Reaktion eingegangen werden.

Bislang wurden bezüglich des Brückenchlorierungsgrades hierzu zwei Extrema untersucht, die im Folgenden beschrieben werden. Dabei handelt es sich zum einen um die mikroskopischen Einblicke auf einer vollständig brückenchlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche mit einem Brückenchlorierungsgrad von 100 % [105, 106]. Zum anderen um die einzelnen Reaktionsschritte und deren Energien auf der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche (Brückenchlorierungsgrad von 0 %) [107], mit deren Betrachtung auch begonnen werden soll.

In *Abbildung 10.8* dargestellt ist der Reaktionspfad für einen kompletten Katalysezyklus auf $\text{RuO}_2(110)$ [107]. Als Referenz ($E = 0$ eV) diene die mildreduzierte $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche ohne Brückenatome. Zunächst adsorbieren zwei HCl-Moleküle dissoziativ auf der Oberfläche, wobei der Wasserstoff jeweils auf ein benachbartes Sauerstoffbrückenatom übertragen wird. Aufgrund der starken Repulsion zwischen den Chloratomen ist die Adsorptionsenergie für den zweiten Adsorptionsschritt deutlich niedriger als für den Ersten. Im nächsten Schritt können diese benachbarten Chloratome assoziativ von der Fläche desorbieren, was in diesem Energieschema den Schritt mit der höchsten Energiebarriere darstellt. Dabei wird davon ausgegangen, dass diese Desorption ohne zusätzliche Aktivierungsbarriere abläuft. Danach adsorbiert ein Sauerstoffmolekül dissoziativ neben den HO_{br} -Spezies und bildet über den Prozess der Wasserstofftransferreaktion (siehe auch *Kapitel 8.3.2*) Wasser auf on-top-Position. Nach dessen Desorption bleibt auf der Fläche ein Sauerstoffatom in on-top-Position zurück, in dessen direkte Nachbarschaft zwei weitere HCl-Moleküle dissoziativ adsorbieren können, wobei der Wasserstoff in diesem Fall direkt auf die O_{ot} -Spezies übertragen und dabei

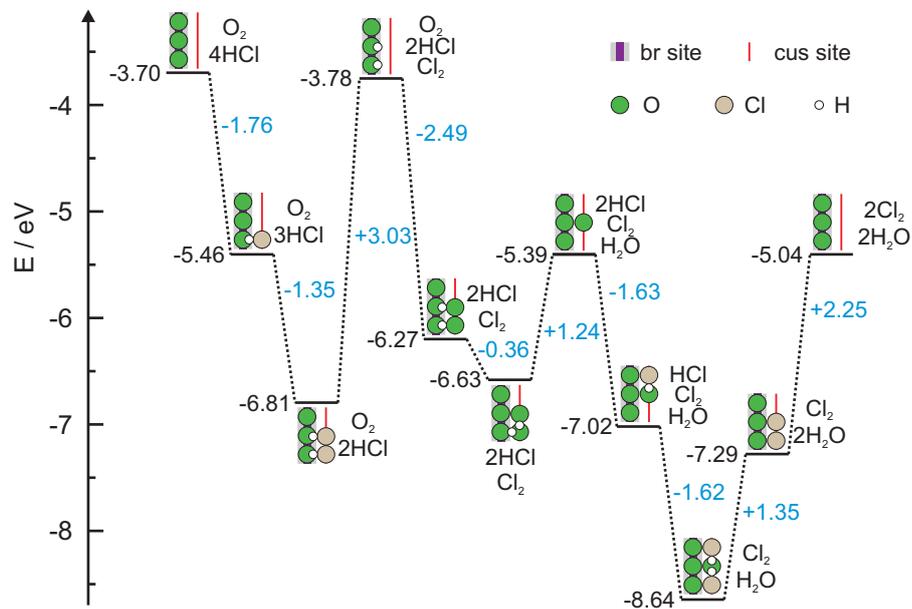


Abbildung 10.8: Reaktionspfad auf der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Gezeigt sind die Oberflächenzustände (Kugeln), die Moleküle in der Gasphase sowie die Gesamtenergien (schwarz) und Energiedifferenzen zwischen zwei Zuständen (blau) in eV. Als Referenz ($E = 0$ eV) diente die mildreduzierte Fläche ohne Brückenatome. Abbildung aus [107].

direkt Wasser auf on-top-Position gebildet wurde. Nachdem dieses von der Fläche desorbiert ist, können im letzten Schritt die beiden verbliebenen Chlor-Atome in on-top-Position assoziativ desorbieren. Die resultierende Fläche entspricht wieder der Ausgangsfläche und ein in sich geschlossener Katalysezyklus wurde durchlaufen. Hierbei wurden vier Chlorwasserstoffmoleküle und ein Sauerstoffmolekül zu zwei Chlormolekülen und zwei Wassermolekülen umgesetzt und eine Energie von 1.34 eV (also 0.67 eV pro Chlormolekül) freigesetzt. Den Schritt mit der höchsten Energiebarriere stellt jeweils die assoziative Desorption von Cl_2 dar, was mit den Ergebnissen aus den TPR-Experimenten übereinstimmt.

Diese Art der Darstellung des Reaktionsmechanismus stellt jedoch nur eine grobe und sehr spezielle Variante des „tatsächlichen“ Reaktionsmechanismus dar. Der Ablauf der Reaktion wird nur quasi-eindimensional entlang einer einzelnen on-top- sowie Brücken-Reihe betrachtet. Über die Sauerstoffatome in den Brückenreihen können jedoch die 1f-cus-Ru-Reihen miteinander „kommunizieren“, was die Beschreibung von Wasserstofftransferreaktionen enorm erschwert. Zudem werden bereits in diesem einfachen Modell zwei unterschiedliche Arten der Darstellung von Chlor beschrieben, die jeweils unterschiedlich aktiviert sind und deren Gewichtung bei den real ablaufenden Reaktionsschritten nicht auf diese Weise abschätzbar ist. Auch werden hierbei jegliche Arten von benötigten Diffusionsprozessen entlang der on-top-Reihen vernachlässigt. Zudem wird der in *Kapitel 9* beschriebene Prozess der Brückenchlorierung auch vollkommen außer Acht gelassen.

Eine Möglichkeit der Berücksichtigung und genaueren Beschreibung aller denkbaren Kombinationen und die Gewichtung der einzelnen Prozesse stellt die Methode der kinetischen Monte-Carlo-Simulation dar. Hierbei werden alle berücksichtigten Reaktions-, Diffusions-, und Adsorptions/Desorptionsprozesse auf Basis ihrer Energien über die Reaktionsgeschwindigkeiten jedes einzelnen Reaktionsschritts gewichtet. Somit lassen sich Reaktionen auf Oberflächen simulieren und diese Simulationen machen Reaktionsdaten wie TOFs, Reaktionsordnungen, Oberflächenzustände, Vergiftungserscheinungen etc. zugänglich [108].

Auch wenn diese Energieschemata eine nur ungenaue und sehr vereinfachte Art der Darstellung einer Reaktion sind, so zeigen sie doch meist eine ausreichende, im Idealfall gemittelte Beschreibung der energetischen und mechanistischen Abläufe während einer Reaktion. Daher soll im Folgenden der Katalysezyklus der

HCl-Oxidation über einer vollständig brückenchlorierten Fläche erläutert werden. Diese stellt den anderen Extremfall bezüglich des Brückenchlorierungsgrades dar. In *Abbildung 10.9* dargestellt ist der Katalysezyklus der HCl-Oxidation auf der vollständig brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(110)-Oberfläche. Zu sehen ist der Reaktionsmechanismus mit den Intermediaten auf der Oberfläche und deren Aktivierungsenergien nach DFT-Kalkulationen [105, 106]. Als Referenzstruktur ($E = 0$ kJ/mol) diene die vollständig brückenchlorierte Fläche selbst. Zunächst adsorbieren ein Sauerstoffatom ($1/2$ O₂) und danach zwei Chlorwasserstoffmoleküle ohne bemerkenswerte Aktivierungsbarriere auf den 1f-cus-Ru-Reihen. Direkt im Anschluss werden die Wasserstoffatome aufgrund der dissoziativen Adsorption von HCl auf das Sauerstoffatom übertragen. Dieser Prozess ist mit 29 kJ/mol schwach aktiviert. Das so in on-top-Position gebildete Wasser kann die Fläche mit einer Aktivierungsenergie von 109 kJ/mol verlassen, was der Adsorptionsenergie von Wasser ohne zusätzliche Aktivierung entspricht. Im letzten Schritt können die beiden verbliebenen Chlor-Atome in on-top-Position assoziativ desorbieren. Dieser Prozess ist mit 2×114 kJ/mol aktiviert und entspricht ebenfalls der Adsorptionsenergien der beiden Chloratome ohne zusätzliche Aktivierung. Die resultierende Fläche entspricht wieder der Ausgangsfläche und ein in sich geschlossener Katalysezyklus wurde durchlaufen. Hierbei wurden zwei Chlorwasserstoffmoleküle und ein halbes Sauerstoffmolekül zu einem Chlormolekül und einem Wassermolekül umgesetzt und eine Energie von 67 kJ/mol freigesetzt. Auch hier stellt die assoziative Desorption von Cl₂ den Schritt mit der höchsten Energiebarriere dar, was mit den Ergebnissen für die stöchiometrische Fläche und denen aus den TPR-Experimenten übereinstimmt.

10.4 Dimensionalitätsproblematik

In diesem letzten Teilabschnitt soll ein Problem beschrieben werden, dass bei formalkinetischen Betrachtungsweisen nicht beschrieben bzw. außer Acht gelassen wird. Unter speziellen Bedingungen können sich Oberflächenzustände einstellen, die sich selbst blockieren und damit die Oberfläche vergiften. Diese können daher unter Reaktionsbedingungen auch relevant sein, setzen sie doch die Anzahl der aktiven Katalysatorplätze mitunter stark herab.

Hierzu werden im Folgenden noch einmal Koadsorptionsexperimente betrachtet, diesmal jedoch nicht auf einer brückenchlorierten Oberfläche, sondern ausgehend von einer stöchiometrischen Fläche¹. Hierbei wurde die stöchiometrische RuO₂(110)-Oberfläche zunächst bei 420 K mit Chlorwasserstoff vorbelegt und im Anschluss beim Abkühlen auf Raumtemperatur mit Sauerstoff vollbedeckt. Danach wurde die Probe vor dem Massenspektrometer mit einer Heizrampe von 5 K/s auf 800 K geheizt und dabei die Desorption der Massen für Sauerstoff ($m/e = 32$) und für Chlor ($m/e = 70$) verfolgt. Nach dem Abkühlen wurde dieses Experiment mit der nächst höheren Dosis an HCl wiederholt. Diese TPR-Spektren sind in *Abbildung 10.10* dargestellt. Bei der Betrachtung des Desorptionssignal

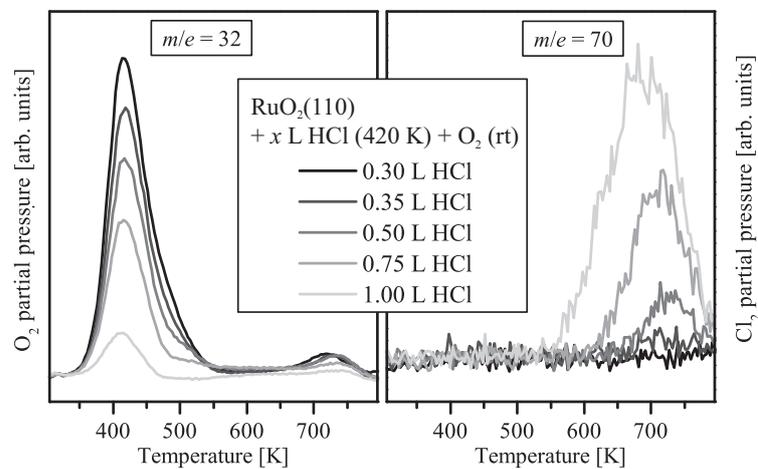


Abbildung 10.10: Aufeinander folgende TPR-Experimente zur HCl-Oxidation auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche. Hierzu wurde die Fläche mit HCl bei 420 K vorbelegt und anschließend mit O₂ beim Abkühlen auf Raumtemperatur vollbedeckt. Im Anschluss wurde beim Heizen auf 800 K ($\beta = 5$ K/s) die Desorption von O₂ ($m/e = 32$) und Cl₂ ($m/e = 70$) detektiert. Nach dem Abkühlen wurde dieses Experiment mit der nächst höheren Dosis an HCl wiederholt.

des Sauerstoffs bis zu einer Temperatur von 600 K an, zeigte sich nichts Unerwartetes. Sowohl der Trend dieses Signals als auch das Desorptionssignal für Chlor passten gut mit den bislang gefundenen Ergebnissen für die teilchlorierte RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche zusammen. Je größer die adsorbierte Menge an HCl zwischen 0.3 L und 1 L war, desto mehr Sauerstoff wurde verbraucht und desto mehr Chlor wurde gebildet. Bei Betrachtung des Bereichs oberhalb von 600 K

¹Die im Folgenden dargestellten Experimente entstanden in Zusammenarbeit mit Philipp P. T. Krause im Rahmen der Betreuung seiner B.Sc.-Thesis [22].

war im Sauerstoff-TD-Spektrum eine weitere Sauerstoffspezies erkennbar, deren Signal um 300 K gegenüber der bekannten Lage für die assoziative Desorption von Sauerstoff aus on-top-Position verschoben lag und sich noch weit vor der thermischen Zersetzung des Oxids selbst wiederfand.

Um die Natur dieses Signals zu verstehen, soll die in *Abbildung 10.11* gezeigte, vereinfachte, schematische Darstellung der Adsorption von Sauerstoff und Chlorwasserstoff auf den 1f-cus-Ru-Atomen der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche als Modell dienen [109]. Sauerstoff kann auf den 1f-cus-Ru-Atomen nur dissoziativ

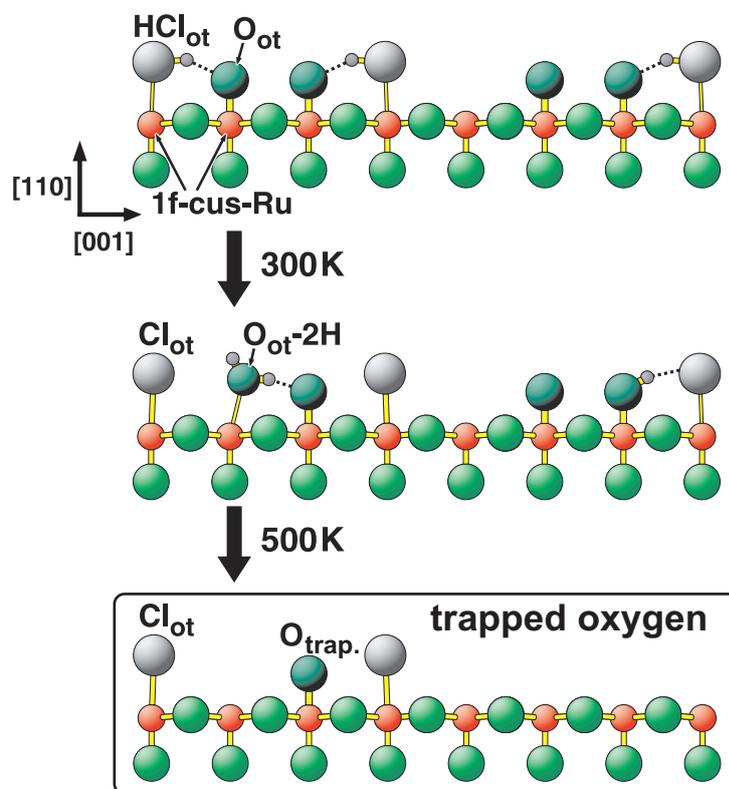


Abbildung 10.11: Schematische Darstellung der Natur des verspäteten Sauerstoffdesorptionssignals bei HCl/O_2 -Koadsorptionsexperimenten auf der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Zur besseren Veranschaulichung ist nur eine 1f-cus-Ru-Reihe dargestellt. Grüne Kugeln stellen die Sauerstoffatome, graue Kugeln die Chloratome und weiße Kugeln die Wasserstoffatome dar. Geänderte Abbildung nach [109].

adsorbieren und belegt jeweils zwei benachbarte Adsorptionsplätze. Über Wasserstofftransferreaktionen wird der von zuvor dissoziativ adsorbierten Chlorwasserstoffs stammende Wasserstoff auf eines der beiden Sauerstoffatome übertragen.

Das auf diese Weise gebildete Wasser kann zusammen mit nicht umgesetztem, paarweise auf der Fläche befindlichem Sauerstoff sowie überschüssigem Chlorwasserstoff bei Temperaturen bis zu 500 K von der Fläche desorbieren. Zurück bleiben jedoch vereinzelte, zwischen zwei Chloratomen befindliche, Sauerstoffatome ($O_{trap.}$). Diese können zunächst nicht von der Fläche desorbieren. Erst bei Temperaturen, bei denen entweder die Rekombination mit einem $O_{br.}$ -Atom möglich ist, oder die $Cl_{ot.}$ -Spezies assoziativ von der Fläche desorbieren und zwei zuvor isolierte $O_{trap.}$ -Atome sich dadurch in direkter Nachbarschaft befinden, kann diese Spezies die Fläche verlassen.

Aus dem verspäteten Desorptionssignal in *Abbildung 10.10* ließ sich zunächst kein klarer Trend erkennen, es stellte sich jedoch bei der anschließenden thermischen Desorption des gesamten Oxids heraus, dass sich die Oberfläche unter den zuvor herrschenden TPR-Bedingungen verändert hatte und anstelle der stöchiometrischen Fläche eine brückenchlorierte RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche desorbierte.

Um diese Nebenreaktion zu unterbinden oder zumindest zu minimieren, wurde in einer systematischen Untersuchung dieses Phänomens jeweils von einer neu-präparierten, stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche gestartet. *Abbildung 10.12* zeigt die TPR-Spektren von drei dieser Experimente [109]. Hierbei wurde analog zu den zuvor beschriebenen Experimenten die stöchiometrische RuO₂(110)-Oberfläche zunächst bei 420 K mit Chlorwasserstoff vorbelegt und im Anschluss beim Abkühlen von 350 K auf Raumtemperatur mit Sauerstoff vollbedeckt. Danach wurde die Probe vor dem Massenspektrometer mit einer Heizrampe von 5 K/s auf 800 K geheizt und dabei die Desorption der Massen für Sauerstoff ($m/e = 32$) und für Chlor ($m/e = 70$) verfolgt. Neben des zuvor schon beobachtbaren Trends für die bekannten Desorptionsspezies konnte nun auch ein Trend innerhalb des verspäteten Sauerstoffdesorptionssignals beobachtet werden. Als Erklärungsansatz für dessen Entwicklungstrends in *Abbildung 10.12* sollen die unter den TPR-Spektren befindlichen, schematisch gezeichneten Darstellungen dienen. Gezeigt sind hierbei jeweils nur die besetzten 1f-cus-Ru-Reihen. Die grünen Kugeln stellen die Sauerstoffatome, graue Kugeln die Chloratome und weiße Kugeln die Wasserstoffatome dar. Das nach der Adsorption dissoziiert vorliegende HCl-Molekül ist zur besseren Unterscheidung von den reinen $Cl_{ot.}$ -Atomen zusammen mit dem Wasserstoff der benachbarten $HO_{br.}$ -Spezies dargestellt.

Wurde das TPR-Experiment im Sauerstoffüberschuss gefahren, so zeigte sich in

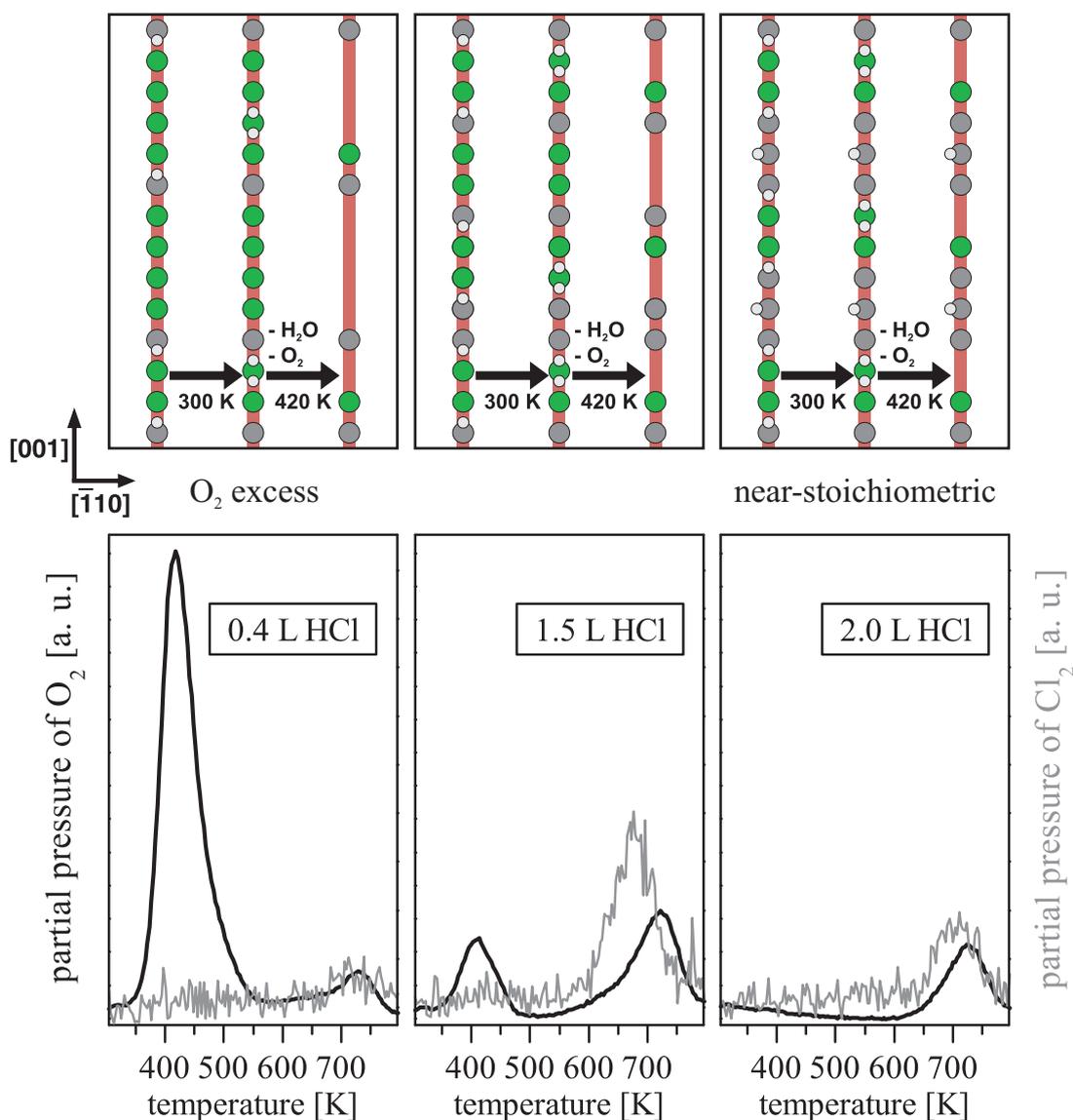


Abbildung 10.12: Systematische TPR-Experimente zur HCl-Oxidation auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche. Hierzu wurde die Fläche mit HCl bei 420 K vorbelegt und anschließend mit O₂ beim Abkühlen von 350 K auf Raumtemperatur vollbedeckt. Im Anschluss wurde beim Heizen auf 800 K ($\beta = 5$ K/s) die Desorption von O₂ ($m/e = 32$) und Cl₂ ($m/e = 70$) detektiert. Oberhalb der jeweiligen TPR-Experimente gezeigt sind schematisch gezeichnete Darstellungen der Oberflächenzustände. Zur besseren Veranschaulichung sind nur die besetzten 1f-cus-Ru-Reihen dargestellt. Grüne Kugeln stellen die Sauerstoffatome, graue Kugeln die Chloratome und weiße Kugeln die Wasserstoffatome dar. Das nach der Adsorption dissoziiert vorliegende HCl-Molekül ist zur besseren Unterscheidung von den reinen Cl_{ot}-Atomen zusammen mit dem Wasserstoff der benachbarten HO_{br}-Spezies dargestellt. Erweiterte Abbildung nach [109].

den TD-Spektren hauptsächlich ein großes Signal für die Desorption nicht umgesetzten Sauerstoffs (Maximum bei 420 K). Zusätzlich waren noch ein kleines Chlor-, sowie ein zweites, ebenfalls kleines Sauerstoffdesorptionssignal mit einem Maximum jeweils knapp oberhalb von 700 K zu erkennen.

Wurde das Experiment jedoch so gefahren, dass sich auf der Oberfläche eine Bedeckung von „HCl_{ot}“ zu O_{ot} nahe 1:1 einstellte, so wurde das erste Desorptionssignal für Sauerstoff sehr gering, das zweite nahezu maximal. Das Chlor-Desorptionssignal wurde ebenfalls maximal; die Desorption war der des zweiten Sauerstoffsignals vorgelagert.

Unter quasi-stöchiometrischen Bedingungen, wo die Bedeckung von „HCl_{ot}“ größer als die von O_{ot} war, trat die Sauerstoffdesorption bei 420 K nicht mehr auf, die Desorptionssignale für Chlor sowie die zweite Sauerstoffspezies waren wieder vermindert.

Ob das verspätete Sauerstoffdesorptionssignal über die Rekombination mit einem Sauerstoffbrückenatom oder nach zuvor stattgefundenener Chlordesorption über Rekombination zweier on-top-Sauerstoffatome herrührte, konnte bislang nicht klar diskriminiert werden. Beide Reaktionspfade laufen innerhalb eines sehr ähnlichen Temperaturbereichs ab, daher wird eine Überlagerung beider Effekte am wahrscheinlichsten sein.

Dass diese Spezies bei den bisher in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten nicht beobachtet werden konnten, kann über das Fehlen von Chlorbrückenatomen bei diesem Experiment erklärt werden. Werden Koadsorptionsexperimente auf brückenchlorierten Flächen durchgeführt, so ist der gefangene Sauerstoff in der Lage das Chloratom in Brückenposition nach on-top-Position zu verdrängen und selbst die Brückenposition einzunehmen (siehe *Kapitel 9.4*). Daher ließ sich bei dem in *Abbildung 10.10* gezeigten Experiment auch kein klarer Trend für die Erzeugung des zweiten Desorptionssignals erkennen, da die Fläche innerhalb dieser Untersuchungsreihe zunehmend stärker brückenchloriert wurde.

Ob diese Spezies in Experimenten und Simulationen unter kontinuierlichen HCl-Oxidationsbedingungen bei höheren Drücken relevant sein wird, gilt es noch zu zeigen. Hierzu bietet sich der Einsatz der zuvor schon erwähnten Methode der kinetischen Monte-Carlo-Simulationen an, mit der man direkt Oberflächenzustände und auch solche Vergiftungseffekte sehen könnte. Erste Ergebnisse finden sich ebenfalls in [109].

Kapitel 11

HCl-Oxidation über $\text{RuO}_2(100)$

Um die Ergebnisse der HCl-Oxidation auf der $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche interpretieren oder zumindest ausreichend beschreiben zu können, sollen in diesem Kapitel zunächst ein paar grundlegende, zum Teil literaturbekannte Dinge über diese Oberflächenorientierung des Oxids zusammengefasst werden. Diese werden zudem mit in dieser Arbeit erlangten Erkenntnissen und Experimenten ergänzt und unterstützt. Es wird im Folgenden gezeigt werden, wie komplex und durchaus auch grundlegend unterschiedlich das Verhalten dieser Fläche im Vergleich mit der (110)-Oberflächenorientierung des Oxids sein kann. Dies wird bereits im Wachstumsverhalten beim Züchten des Oxids an der Oberfläche des Ru(10-10)-Kristalls deutlich. Es zeigt sich, dass eine mehrfache Vorbehandlung (Konditionierung) des Kristalls mit Sauerstoff benötigt wird, um ein erfolgreiches, reproduzierbares Oxidieren gewährleisten zu können. Danach werden Adsorption und Desorption sowie die Bildung von Sauerstoff und Wasser auf der Fläche gezeigt, deren Beschreibung essentiell für die anschließend folgenden Untersuchungen der HCl-Oxidation ist. Hier werden, basierend auf den Erkenntnissen über die Vorgänge auf der (110)-Orientierung, Erklärungsansätze entwickelt und Rückschlüsse gezogen, um ein erstes Bild über die Vorgänge auf der (100)-Oberflächenorientierung des Oxids zu erhalten. Dabei werden die Wechselwirkung mit Chlorwasserstoff und die dabei stattfindende selektive Chlorierung der Fläche auf deren stabilisierenden Effekt hin untersucht und beschrieben. Im letzten Teil des Kapitels werden die Erkenntnisse der Reaktivitäts-Stabilitäts-Experimente unter Drücken im mbar-Bereich sowie auf atomarer Ebene vorgestellt.

11.1 Das System RuO₂(100)

Zunächst soll sich in diesem Teilkapitel mit den bislang gewonnenen, zum Teil auch literaturbekannten Erkenntnissen der RuO₂(100)-Oberfläche beschäftigt werden. Hierbei wird zunächst die Präparation und Charakterisierung der Fläche im Vordergrund stehen. Danach werden Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Gasen sowie deren Wechselwirkung mit der Oberfläche beschrieben, die für ein Verständnis der Vorgänge bei der HCl-Oxidation behilflich bzw. notwendig sind.

11.1.1 Die RuO₂(100)-Oberfläche

Vergleicht man die Literatur der (100)-Oberflächenorientierung des Oxids mit der der (110)-Orientierung, so fällt direkt auf, dass diese Orientierung bislang weitaus weniger erforscht oder verstanden zu sein scheint. Werden die bislang an RuO₂ untersuchten Modellreaktionen für die (110)-Oberfläche sowohl theoretisch als auch experimentell ausführlich beschrieben und diskutiert, so findet man für die (100)-Oberfläche solche Experimente nur sehr selten und auch nicht in gleichem Maße detailliert beschrieben und intensiv diskutiert. Meist wird diese Orientierung bei Untersuchungen von polykristallinen RuO₂-Filmen oder im Zusammenhang mit UHV-Experimenten, deren chemische Komplexität über Adsorptions-Desorptionsverhalten und deren Bedeckungsphasen nicht hinausgehen, erwähnt. Dies mag mitunter an der erschwerten Herstellung der Substrat-Ru(10-10)-Einkristalle liegen, eher jedoch an den komplexen und vielzähligen Sauerstoff-Phasen, die bei diesem System koexistieren. Präpariert man auf einem Ru(10-10)-Kristall die (100)-Oxidorientierung, so liegt diese, ähnlich wie die (110)-Oxidorientierung auf Ru(0001), volumenterminiert vor. RuO₂(100) wächst mit seiner rechtwinkligen Einheitszelle von 3.11 Å × 4.28 Å entlang der [0001]-Hochsymmetrierichtungen des Substrats komensurat, was eine Verspannung um 4.5 % zur Folge hat. *Abbildung 11.1* zeigt das Aufwachsen der (100)-Oxidorientierung auf Ru(10-10) sowie das Kugel-Stab-Modell der Oberfläche und deren Pseudo-Valenzelektronen-Dichtedifferenzplot [46]. Analog zur (110)-orientierten Oxidfläche existieren auf der RuO₂(100)-Oberfläche (*Abbildung 11.1 b*) zwei reaktive Spezies, die einfach unterkoordinierten Rutheniumatome (1f-cus-Ru) sowie die zweifach koordinierten, verbrückenden Sauerstoffatome (O_{br}), die ebenfalls bezüglich der Rutil-Kristallstruktur einfach unterkoordiniert sind

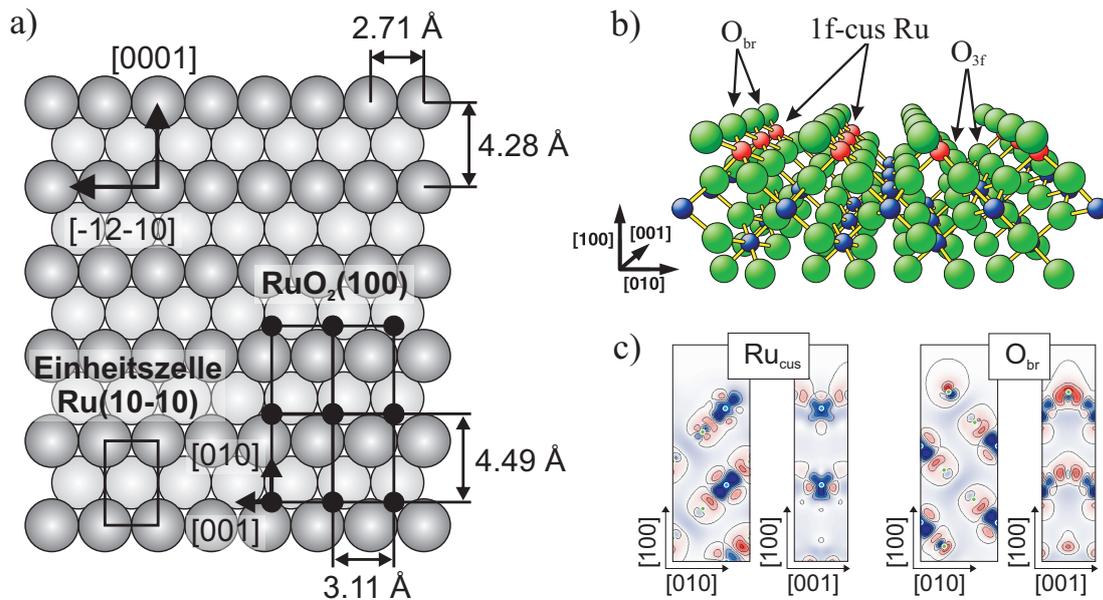


Abbildung 11.1: *a)* Wachstum der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche auf $\text{Ru}(10-10)$. Entlang der $[0001]$ Richtung des Substrats wächst das Oxid mit $[010]$ -Richtung kommensurat mit einer Verspannung um 4.5 % bezüglich der Volumeneinheitszelle. *b)* Kugel-Stub-Modell der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche. Die großen, grünen Kugeln repräsentieren die Sauerstoff-Spezies, die kleineren, blauen und roten Kugeln die Rutheniumspezies. 1f-cus-Ru (rot) und O_{br} stellen dabei die reaktiven, einfach unterkoordinierten Rutheniumatome bzw. die einfach unterkoordinierten Brückensauerstoffatome dar. Die hellgrünen Sauerstoffatome stellen die dreifach koordinierten (O_{3f}) bzw. den Volumensauerstoff dar. *c)* Pseudo-Valenzelektronen-Dichtedifferenzplot der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche (Schnittebenen entlang der $[001]$ bzw. $[010]$ Orientierung durch die 1f-cus-Ru-Atome (links) sowie durch die O_{br} -Atome (rechts)). Geänderte Abbildung nach [46].

und „Dangling Bond“-Charakter besitzen, wie aus dem Pseudo-Valenzelektronen-Dichtedifferenzplot in *Abbildung 11.1 c)* zu sehen ist. Sind diese beiden aktiven Zentren auf der (110)-orientierten Oxidfläche strukturell (räumlich) durch die O_{3f}-Atome voneinander getrennt und stehen deren „Dangling Bonds“ parallel zueinander, so sind auf der RuO₂(100)-Oberfläche beide unterkoordinierten Spezies direkt miteinander verknüpft und ihre „Dangling Bonds“ senkrecht zueinander ausgerichtet.

11.1.2 Präparation und Charakterisierung eines RuO₂(100)-Films

Wie bereits in *Kapitel 7* erwähnt koexistiert die stöchiometrische RuO₂(100)-Oxidphase mit einer c(2×2)-rekonstruierten, oxidischen Phase, von der nach derzeitigem Kenntnisstand angenommen wird, dass sie lediglich eine Oberflächenrekonstruktion der eigentlichen (100)-Oxidfläche darstellt und bevorzugt bei höheren Präparationstemperaturen auftritt, jedoch stets in Koexistenz mit der stöchiometrischen Phase vorliegt. *Abbildung 11.2* zeigt STM-Aufnahmen der beiden Phasen [110]. Im Rahmen der Untersuchungen konnte zudem gezeigt werden, dass

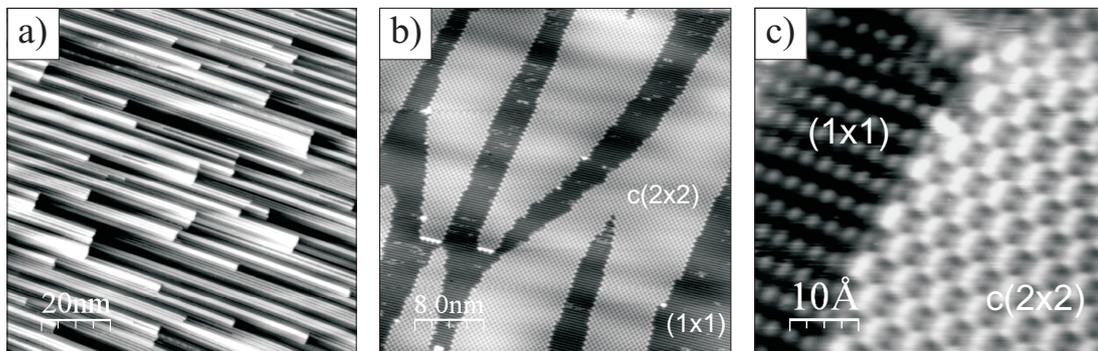


Abbildung 11.2: STM-Aufnahmen von RuO₂(100) auf Ru(10-10) [110].

a) 100 nm × 100 nm große Aufnahme. Die in [001]-Richtung gewachsene Streifenstruktur wird der Vorläuferstruktur des Oxids (Precursor) zugeordnet (siehe auch [111]). b) 50 nm × 50 nm große STM-Aufnahme der beiden koexistierenden, oxidischen Phasen (siehe auch [81]). c) 10 nm × 10 nm große STM-Aufnahme der beiden oxidischen Phasen.

diese rekonstruierte Phase gegenüber einer Behandlung mit CO im Gegensatz zur stöchiometrischen Phase unverändert blieb. Die Autoren folgerten daraus, dass auf dieser c(2×2)-Phase aktive Zentren für die Adsorption bzw. Reaktion von

Gasen wie CO, also für Gase zugängliche, unterkoordinierte Adsorptionsplätze, fehlen [81, 112]. Neben dieser rekonstruierten Fläche treten zudem meist Bereiche mit einer (1×2) Substrat-Überstruktur auf, welche einer sauerstoffreiche Vorläuferstruktur (Precursor) des Oxids zugeordnet wird. Wie bereits aus der Literatur bekannt ist [46, 81, 111, 113], ist die Ausbildung einer oxidischen (100)-Phase auf Ru(10-10) sowohl von der Temperatur als auch vom Druck abhängig. So führt das Dosieren von bis zu 1000 L Sauerstoff bei Temperaturen unterhalb von 525 K lediglich zur Ausbildung von chemisorbierten Sauerstoff-Phasen auf dem Substrat [114, 115]. Bei höheren Dosen kommt es jedoch zur Ausbildung der sauerstoffreichen Precursor-Phase des Oxids. Wird nun die Temperatur erhöht, so lässt sich das RuO₂(100)-Oxid zusammen mit seiner c(2×2)-rekonstruierten Phase auf Ru(10-10) in Sauerstoff aufwachsen. Das Wachstum erscheint bezüglich der Mindestdosis gegenüber der (110)-Oxidpräparation auf Ru(0001) erleichtert. Neben den bisher erwähnten Phasen wurden bei den STM-Untersuchungen zudem noch weitere Oxid-Orientierungen wie die (110)- und die (101)-Oberfläche [81] auf Ru(10-10) gefunden und es wird in der Literatur über die mögliche Ausbildung einer (111)-orientierten Fläche diskutiert [111].

Wird eine Ru(10-10)-Probe bei einer Temperatur von 660 K mit Sauerstoff vor der „Gasdusche“ versetzt, so sollte sich nach einer Dosierdauer von 1000 s bei einem Sauerstoffhintergrunddruck¹ von 1×10^{-5} mbar das RuO₂(100)-Oxid auf der Oberfläche gebildet haben. Dies erwies sich jedoch nach dem Einbau des Kristalls und mehrfachem Säubern der Oberfläche durch Sputter- und Heizprozesse als nicht der Fall. Vielmehr erschien der Kristall eine gewisse Konditionierung durch Vorbehandlung mit Sauerstoff zu benötigen, wie die in *Anhang C* beschriebenen Untersuchungen der Oxidation von Ru(10-10) zeigen. Diese Tatsache lässt sich möglicherweise durch einen starken Grad an Verunreinigung mit reduzierenden Spezies wie Wasser oder Wasserstoff durch die Handhabung an Luft bei der Installation an diversen Reaktionskammern begründen. Auch möglich wäre die Notwendigkeit von Kristallisationskeimen, wie beispielsweise die Theorie eines „vergrabenen Oxids“ (buried oxide) oder einer transienten, oxidischen Phase (transient surface oxide), die in der Literatur für das Wachstum (und auch die Reaktivität) von RuO₂(110) auf Ru(0001) diskutiert wurden [54, 63].

¹Aufgrund des Einsatzes der Sauerstoffdusche ist der tatsächliche Partialdruck von Sauerstoff an der Probe um einen Faktor von ca. 100 größer als der Hintergrunddruck.

Nach dieser Eingewöhnungsphase war es dann möglich die Oxidation des Kristalls mit der gewünschten, bevorzugten Phase zu erzeugen. *Abbildung 11.3 a)* zeigt die unterschiedlichen TD-Spektren und *b)* LEED-Bilder der präparierten, stöchiometrischen s-RuO₂(100)-(1x1)-Phase (III) sowie der rekonstruierten RuO₂(100)-c(2x2)-Oxidphase (IV) im Vergleich mit dem reinen Substrat (I) und einer Precursor-Phase (II). Die Präparation der Phasen unterschied sich nur in der jeweiligen Oxidationstemperatur. Wurde die stöchiometrische Fläche bei einer Temperatur von 660 K erzeugt, so musste die Temperatur für ein bevorzugtes Wachstum der c(2x2)-rekonstruierten Phase auf 830 K bis 880 K erhöht werden.

Im LEED-Bild der stöchiometrischen Fläche (III) lässt sich sehr gut das komensurate Wachstum entlang der [0001]-Hochsymmetrierichtungen des Substrats erkennen (kurze Richtung im reziproken Raum). Das LEED-Bild der rekonstruierten Fläche (IV) weist neben der c(2x2)-Oxidphase zudem noch das Beugungsmuster einer (2x1)-Substrat-Überstruktur auf, welche für ein nicht vollständig bedeckendes Wachstum des Oxids bei der Temperatur nahe der thermischen Zersetzungstemperatur des Oxids spricht, wie aus dem TD-Spektrum zu erkennen ist. Es ist jedoch zeitgleich zu erkennen, dass nach der Präparation bei höherer Oxidationstemperatur mehr Sauerstoff von der Probe desorbieren kann; eine Tatsache, die für ein stärker ausgeprägtes Tiefenwachstum spricht, welches auch in denen, in *Anhang C* gezeigten SXRD-Untersuchungen gefunden werden konnte. Die Abweichung der Lage der Desorptionsmaxima mit der Literatur (dort rund 60 K höher [46]) gerade für die stöchiometrische Oxidfläche wird ebenfalls in *Anhang C* behandelt. Die in *Abbildung 11.3* gezeigten TD-Spektren konnten nach der jeweiligen Eingewöhnungsphase des Kristalls reproduzierbar erzeugt werden.

11.1.3 Adsorptions-/Desorptionsverhalten von Gasen auf RuO₂(100)

Wie bereits zuvor erwähnt, zeigt die c(2x2)-rekonstruierte, oxidische Phase in veröffentlichten Untersuchungen [81, 112] keinerlei Veränderung durch Behandlung mit CO und scheint keine frei zugänglichen Adsorptionsplätze für Moleküle aus der Gasphase zu bieten. Daher wird im Folgenden lediglich auf die Adsorption von Molekülen auf der stöchiometrischen Fläche eingegangen, die stets in Koexistenz mit der rekonstruierten Phase vorliegt.

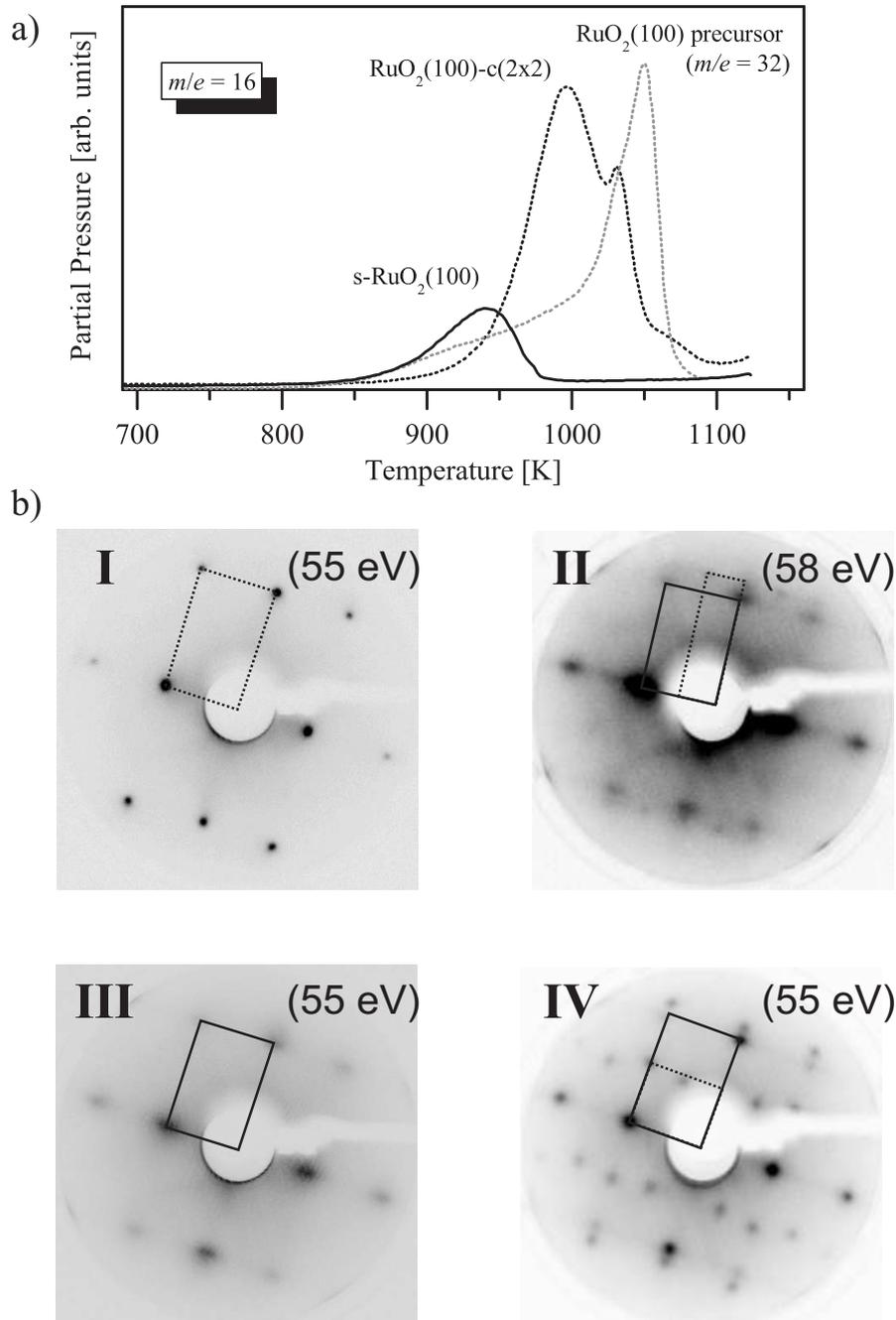


Abbildung 11.3: *a*) TD-Spektren der desorbierenden Sauerstoffphasen auf Ru(10-10) ($\beta = 5$ K/s). *b*) LEED-Bilder der Sauerstoffphasen auf Ru(10-10). Eingezeichnet sind die Einheitszellen der Substratphasen (gestrichelt) sowie der Oxidphasen (durchgezogen). I: saubere Ru(10-10)-Oberfläche (55 eV). II: Oxidische Precursor-Phase mit RuO₂(100) (58 eV). III: s-RuO₂(100) (55 eV). IV: Rekonstruierte c(2×2)-Phase des Oxids in Koexistenz mit einer (2×1)-Substratphase (55 eV).

Adsorption von Sauerstoff

Schaut man sich auf dieser Fläche den vermeintlich einfachen Fall für die Wechselwirkung eines Gases mit der Oberfläche, dem Adsorptions-/Desorptionsverhalten von Sauerstoff an, so zeigt sich bereits hier, dass die Vorgänge auf dieser Orientierung nicht identisch mit denen auf der (110)-orientierten Oxidoberfläche sind. Verlässt on-top-adsorbierter Sauerstoff (O_{ot}) dort die Fläche wie in *Kapitel 8.3.1* gezeigt in einem Desorptionssignal mit einem Maximum bei einer Temperatur von rund 420 K, so weist das TD-Spektrum für Sauerstoff von der RuO₂(100)-Oberfläche wie in der Literatur beschrieben und in *Abbildung 11.4* gezeigt neben diesem Desorptionssignal ein zweites, breites Desorptionssignal mit Maximum bei einer Temperatur von ca. 630 K auf. In der Literatur [112] wird dieses Signal als mögliche Rekombination von on-top-Sauerstoff mit Brückensauerstoffatomen diskutiert. Dass die Zusammensetzung des TD-Spektrums von der Adsorptionstemperatur abhängt, ist ebenfalls aus *Abbildung 11.4* ersichtlich. Nach vorange-

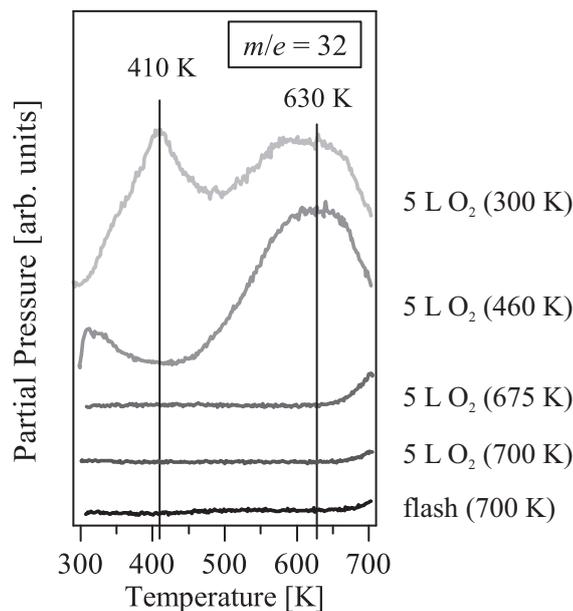


Abbildung 11.4: Aufeinander folgende TDS-Experimente zur Adsorption von Sauerstoff auf der stöchiometrischen RuO₂ (100)-Oberfläche. Hierzu wurde nach dem Heizen auf 700 K jeweils in 5×10^{-8} mbar O₂ bis zur gewünschten Adsorptionstemperatur abgekühlt und bei dieser 5 L O₂ angeboten. Im Anschluss wurde beim Heizen auf 700 K ($\beta = 5$ K/s) die Desorption von O₂ ($m/e = 32$) detektiert. Im untersten Experiment wurde nach dem Heizen in Vakuum abgekühlt und das TD-Spektrum (schwarz) gefahren.

gangenem Heizen auf 700 K wurde hierbei jeweils in 5×10^{-8} mbar O₂ bis zur gewünschten Adsorptionstemperatur abgekühlt und bei dieser für 100 s Sauerstoff (entsprechend einer Dosis von 5 L) der stöchiometrischen RuO₂(100)-Fläche angeboten. Danach wurde die Sauerstoffzufuhr unterbunden und beim Heizen auf 700 K vor dem Massenspektrometer die Massen für Sauerstoff ($m/e = 32$) und Wasser ($m/e = 18$) verfolgt. Es zeigte sich, dass man das Desorptionssignal bei höheren Temperaturen gezielt und unabhängig vom ersten Signal durch Anbieten von Sauerstoff bei Temperaturen von 460 K erzeugen konnte. Das Anbieten von Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb von 650 K sowie das Heizen ohne das Angebot von Sauerstoff führten nicht zur Detektion des Desorptionssignals.

Die Natur des zweiten Desorptionssignals für Sauerstoff mit einem Maximum bei höheren Temperaturen konnte hierbei nicht aufgeklärt werden. Die Resultate der Untersuchungen führten jedoch zu dem Eindruck, dass dieses Signal nicht ausschließlich von Sauerstoffbrückenatomen her stammen sollte und Sauerstoff auf on-top-Position für die Bildung des Signals benötigt wird. Eine Selbstaushilung der Sauerstoffbrückendefekte wie sie auf der (110)-Oberfläche beobachtet wurde, wobei durch Zusammenlaufen der Defekte große, bis aufs Metall reduzierte Bereiche entstehen (siehe STM-Aufnahmen in den *Kapiteln 8.3.2* und *8.3.3*), scheint auch auf dieser Fläche denkbar. Jedoch bestünde bei der (100)-orientierten Oxidfläche zudem noch die Möglichkeit die rekonstruierte $c(2 \times 2)$ -Oberfläche auszubilden. Indizien hierfür liefern LEED-Untersuchungen der (100)-Oxidfläche nach mehrmaligem Experimentieren bei hohen Temperaturen (700 K). Hier zeigte sich im LEED-Bild eine schwache, oxidische $c(2 \times 2)$ -Überstruktur, die nach der Präparation des Oxids zunächst nicht erkennbar war.

Auf dieser Erkenntnisgrundlage basierend wurde in dieser Arbeit eine Restaurationsprozedur festgelegt, welche die Population einer desorptionsfähigen Sauerstoffspezies bis zu einer Temperatur von 700 K unterbindet, um eine mögliche Desorption von Brückensauerstoffatomen zu vermeiden. Hierzu wurde bei einer Temperatur von 700 K die Probe in 5×10^{-8} mbar Sauerstoff für 100 s gehalten. Analog zur (110)-orientierten Fläche wurde danach der Fläche Sauerstoff angeboten und die Desorption von Wasser und Sauerstoff verfolgt. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass das Ausheilen der Fläche bei Maximierung des ersten Sauerstoffsignals (T_{max} ca. 410 K) und Minimierung des Wassersignals erfolgt war.

Dazu wurde der Fläche beim Abkühlen von 700 K auf Raumtemperatur weiterhin 5×10^{-8} mbar Sauerstoff angeboten sowie zusätzlich bei Raumtemperatur mit 5 L Sauerstoff belegt. Danach wurde die Gaszufuhr unterbunden und beim Heizen auf 700 K vor dem Massenspektrometer die Massen für Sauerstoff ($m/e = 32$) und Wasser ($m/e = 18$) verfolgt. Im Anschluss an das TD-Experiment wurde die Fläche jeweils wieder bei 700 K mit 5 L Sauerstoff restauriert, um etwaige Defekte in den Sauerstoffbrückenreihen ausheilen zu können. Der im Anschluss durch Abkühlen im Vakuum erhaltenen Oberflächenzustand wurde als stöchiometrischer Zustand der RuO₂(100)-(1x1)-Oberfläche definiert und wird im Folgenden auch als s-RuO₂(100) bezeichnet.

Wechselwirkung mit Wasserstoff

Die zuvor beschriebenen, unterschiedlichen Sauerstoffspezies, welche die (100)-orientierte Oxidoberfläche durch thermische Desorption verlassen und deren Hochtemperaturspezies auch separat erzeugt werden kann, stellen möglicherweise auch für das Verhalten gegenüber Wasserstoff bei der Erzeugung von Wasser einen Unterschied zur (110)-orientierten Fläche dar. Daher wurde im nächsten Schritt die Bildung von Wasser anhand von TPR-Experimenten näher untersucht. Hierbei wurde das Reaktionsverhalten für beide Sauerstoffvorbelegungen betrachtet, welches zusammenfassend in *Abbildung 11.5* dargestellt ist. Analog zu den Experimenten auf der (110)-Oberfläche wurde zudem die Reihenfolge der Adsorption von Sauerstoff und Wasserstoff variiert, um vergleichend die Situation auf dieser Fläche besser beschreiben zu können. Zur Erzeugung der Sauerstoffvorbedeckungen auf RuO₂(100) wurde die Fläche nach der Restauration in 5×10^{-8} mbar O₂ bis zur gewünschten Adsorptionstemperatur abgekühlt (460 K bzw. Raumtemperatur) und für weitere 100 s (entsprechend einer Dosis von 5 L) bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Sauerstoffzufuhr unterbunden und die Fläche bei Raumtemperatur mit 1×10^{-7} mbar H₂ für 100 s (entsprechend einer Dosis von 10 L) behandelt. Im Falle der Wasserstoffvorbelegung wurden bei Raumtemperatur zunächst 10 L H₂ dosiert und danach 5 L O₂ der Fläche hinzugegeben.

Im Anschluss daran wurde die Fläche bis auf 700 K mit einer Heizrate von 5 K/s geheizt und die Desorption von Sauerstoff ($m/e = 32$) und Wasser ($m/e = 18$) mit dem Massenspektrometer in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Es

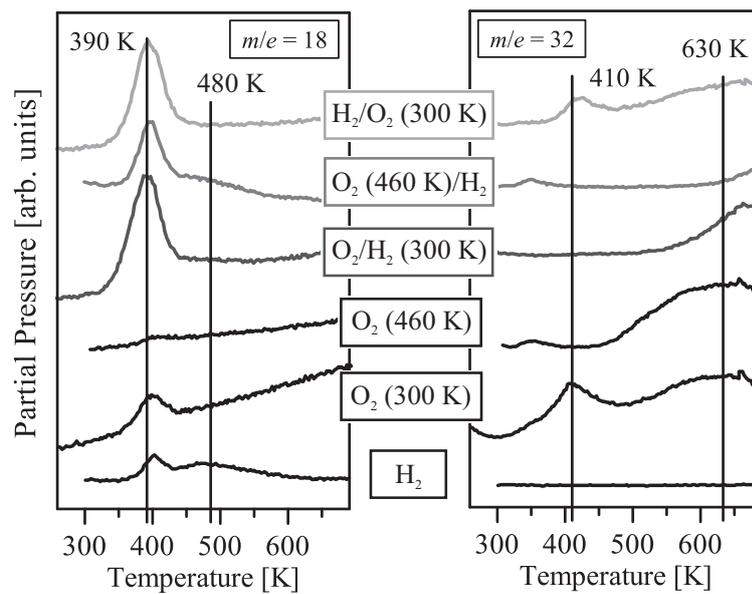


Abbildung 11.5: TDS-Experimente zur Adsorption von Wasserstoff und der Bildung von Wasser auf der RuO₂ (100)-Oberfläche bei Sauerstoffvorbelegung. Hierzu wurde nach dem Restaurieren bei 700 K jeweils in 5×10^{-8} mbar O₂ bis zur gewünschten Adsorptionstemperatur abgekühlt und bei dieser 5 L O₂ angeboten. Danach wurden jeweils bei Raumtemperatur 10 L H₂ dosiert. Im Falle der Wasserstoffvorbelegung erfolgte diese zuerst bei Raumtemperatur (10 L) und im Anschluss die Sauerstoffadsorption (5 L). Im Anschluss wurde beim Heizen auf 700 K ($\beta = 5$ K/s) die Desorption von H₂O ($m/e = 18$) und die von O₂ ($m/e = 32$) detektiert. Als Referenzen dienen die TD-Spektren (schwarz) der Adsorptionen von reinem H₂ bzw. reinem O₂.

zeigte sich, dass die Gestalt des Desorptionssignals von Wasser für beide Sauerstoffspezies gleich erscheint. Wasser desorbierte in einem ersten, größeren Signal mit einem Maximum bei rund 400 K von der Fläche, gefolgt von einem breiten, kleineren Desorptionssignal, dessen Maximum knapp unterhalb von 480 K lag. Dies ist ein Verhalten, was auf der (110)-orientierten Oberfläche ebenfalls beobachtet werden konnte. Dort ist lediglich das zweite Desorptionssignal zu höheren Temperaturen (auf ca. 650 K) verschoben. Es wird der Rekombination zweier benachbarter HO_{br}-Spezies zu einer O_{br}- und einer H₂O-Spezies zugeordnet, welche die Fläche bei dieser Temperatur verlässt. Dass auf der RuO₂(100)-Fläche diese Wasserbildung einfacher abzulaufen scheint, könnte mit der strukturellen Anordnung der Brückenatome zusammenhängen. Sind sie auf der (110)-orientierten Fläche voneinander durch koordinativ gesättigte Atome (O_{3f}) getrennt, so erfolgt die Verknüpfung auf der (100)-Oxidfläche über ein gemeinsames, unterkoordiniertes 1f-cus-Ruthenium-Atom. Dieses könnte beim benötigten H-Transfer zwischen zwei Sauerstoffbrückenatomen vermitteln und diesen Transfer somit unterstützen und begünstigen, was zu einer früheren Desorption von der Fläche führen würde. Das erste Desorptionsmaximum lässt sich analog zur (110)-Oberfläche der Desorption von Wasser aus on-top-Position (H₂O_{ot}) zuordnen, welches somit ähnlich stark auf der (100)-orientierten Oxidfläche gebunden zu sein scheint. Ein Vergleich der Flächen unter den TD-Kurven der Wassersignale für die bei 460 K bzw. Raumtemperatur mit Sauerstoff vorbelegten Koadsorptionsexperimente zeigte, dass die Bildung von Wasser nach Vorbelegung mit Sauerstoff bei Raumtemperatur effektiver zu sein schien. Dies lässt sich dadurch erklären, dass für die Bildung von Wasser bei Raumtemperatur neben der ersten Sauerstoffspezies auch ein Anteil der Zweiten umgesetzt wurde, was der Vergleich der Sauerstoffdesorptionssignale mit den Blindexperimenten (ohne Wasserstoffzugabe) zeigte. Die starke Abhängigkeit der Menge an gebildetem Wasser von der Adsorptionsreihenfolge konnte auf der (100)-Oberfläche in diesen Experimenten nicht gefunden werden. Hier waren die Mengen nahezu gleich. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Dosierung an den Dosierungen für die (110)-Oberfläche orientiert war. Für die Sauerstoffadsorption jedoch zeigte sich schon in früheren Experimenten [112], dass für eine maximierte Bedeckung der Fläche erheblich höhere Dosen erforderlich zu sein scheinen als für die (110)-orientierte Fläche. So könnte sich auch das Adsorptionsverhalten des Wasserstoffs unterscheiden. Es ist auf dieser Fläche auch nicht geklärt, ob Wasserstoff für die dissoziative Adsorption

freie 1f-cus-Ru-Atome benötigt oder, analog zur (110)-Oberfläche, Sauerstoffbrückenatome zur Adsorption benötigt werden. Dies alles sind Aussagen, die dieses Experiment nicht treffen kann. Jedoch zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen Wasser gebildet werden kann und die beiden präparierbaren Sauerstoffphasen sich in der Gestalt des Desorptionsprofils des Wassers nicht voneinander unterscheiden. Dies stellte eine wichtige Vorkenntnis für die folgende Untersuchung der HCl-Oxidation auf dieser Fläche dar.

11.2 Die teilchlorierte $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(100)$ -Fläche

Bereits in *Kapitel 9* wurde die außerordentliche Stabilität von RuO_2 bei der HCl-Oxidation auf der (110)-orientierten Oxidoberfläche untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass Chlorwasserstoff zwar in der Lage ist Sauerstoffbrückenatome in Wasser zu überführen, welches die Oberfläche verlassen kann. Allerdings ersetzt das hinterbliebene Chlor die entstehende Brückenvakanz selbst und führt dazu, dass die Spezies in Brückenposition nun valenzgesättigt und weniger reaktiv ist. Dadurch ist die Fläche solange gegen reduzierende Gase geschützt, wie Chlor in dieser Brückenposition verbleibt, beginnt doch die Reduktion des Oxids mit dem Abbau der Brückenatome. Es zeigte sich, dass durch die selektive Chlorierung eine Stabilisierung der $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche gegenüber Chlorwasserstoff um über 200 K (im Vergleich mit anderen reduzierbaren Gasen wie Methanol, Wasserstoff und Kohlenmonoxid) erfolgt.

Im Folgenden soll nun die Wechselwirkung der (100)-orientierten Oxidoberfläche mit Chlorwasserstoff gezeigt werden. Hierbei steht zunächst die Frage im Vordergrund, wie anfällig diese Fläche gegenüber Chlorwasserstoff ist und ob auch diese Oberflächenorientierung eine stabilisierende, selbstlimitierende Wechselwirkung mit Chlorwasserstoff erfährt. Die Untersuchung der Stabilität gegenüber Chlorwasserstoffpartialdrücken im mbar-Bereich soll Aufschluss darüber geben, ob die für die (110)-Orientierung gewonnenen Erkenntnisse von Bedeutung für die reale Anwendung sein können. Die Stabilität eines Katalysatorpartikels sollte von der Stabilität aller Orientierungen abhängen und somit sollte, ähnlich wie nach dem „Gesetz des Minimums“ der Mineralstofftheorie Justus Liebig's, die Fläche mit der geringsten Stabilität limitierend für die Gesamtstabilität des Partikels sein.

Da die Kenntnislage über die (100)-orientierten Oxidfläche wie bereits zuvor an-gemerkt nicht im gleichen Maße tief wie für die (110)-Orientierung ist, sollen die Untersuchungen der RuO₂(100)-Fläche vergleichend mit der (110)-Orientierung erfolgen. Argumentationsketten und Interpretationsansätze sollen übergreifend dazu dienen, die Vorgänge auf der (100)-orientierten Fläche beschreibbar zu ma-chen und erste Modellansätze für die Beschreibung von Reaktivität und Stabilität dieser Fläche liefern.

11.2.1 Die Wechselwirkung von RuO₂(100) mit HCl

Die Wechselwirkung von Chlorwasserstoff mit der RuO₂(100)-Oberfläche wur-de analog zur (110)-Orientierung auf eine mögliche Chlorierung der Fläche in Brückenposition hin untersucht. Hierzu wurde zunächst der stöchiometrischen, bei 700 K restaurierten Fläche bei Raumtemperatur HCl angeboten und die Desorption von HCl und H₂O beim anschließenden Hochheizen mittels TDS ver-folgt. Um einen etwaigen Verbrauch an Chlorwasserstoff feststellen zu können, wurde diese Prozedur mehrfach wiederholt. *Abbildung 11.6* zeigt eine solche Schar von TD-Spektren. Hierbei wurden einer stöchiometrischen RuO₂(100)-Fläche je-weils 5 L HCl bei Raumtemperatur zudosiert und die Fläche im Anschluss bis auf 700 K mit einer Heizrate von 5 K/s geheizt, wobei die Desorption von Chlor-wasserstoff ($m/e = 36$) und Wasser ($m/e = 18$) mit dem Massenspektrometer in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt wurde. Es zeigte sich, dass nach den ersten Dosierungen kaum HCl die Fläche verließ. HCl schien jedoch in zwei schlecht aufzulösenden Signalen die Fläche zu verlassen. Je öfter die Adsorptions-/Desorptions-Prozedur durchgeführt wurde, desto ausgeprägter wurde das Signal bei niedrigeren Temperaturen (mit einem Desorptionsmaximum von ca. 385 K). Im korrespondierenden Wassersignal war zu erkennen, dass die Bildung von Was-ser mit jeder Dosierung abnahm und zudem das der Rekombination zweier HO_{br}-Spezies zugehörige Desorptionssignal bei höheren Temperaturen bereits nach der zweiten Dosierung von Chlorwasserstoff annähernd verschwunden war.

Ein ähnlicher Trend war auch für die (110)-orientierte Oxidfläche zu finden. Mit steigender Anzahl von Adsorptions-/Desorptions-Schritten wurde das Desorpti-onssignal für Chlorwasserstoff ausgeprägter und schob mit seinem Desorptions-maximum zu niedrigeren Temperaturen hin (siehe *Kapitel 9*). Zudem wies das TD-Spektrum einer maximal chlorierten Fläche ebenfalls das Erscheinungsbild

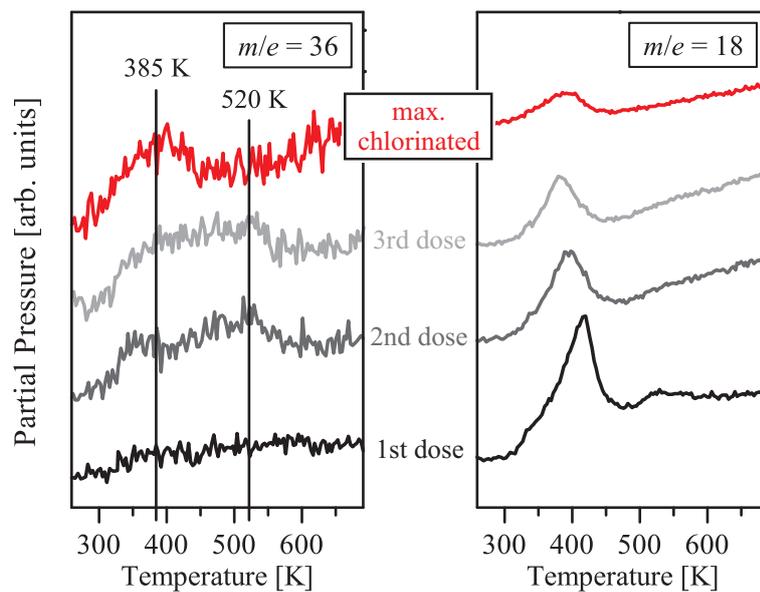


Abbildung 11.6: Aufeinander folgende TDS-Experimente zur Untersuchung der Wechselwirkung der $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche mit Chlorwasserstoff. Hierzu wurde die Fläche jeweils mit 5 L HCl bei Raumtemperatur versehen. Im Anschluss wurde beim Heizen auf 700 K ($\beta = 5 \text{ K/s}$) die Desorption von HCl ($m/e = 36$) und H_2O ($m/e = 18$) detektiert. Nach dem Abkühlen wurde dieses Experiment mit der nächst 5 L Dosis an HCl bei Raumtemperatur wiederholt.

eines Doppelsignals für die HCl-Desorption auf. Auf der (110)-Orientierung entsprach dies einem immer geringer werdenden Einbau von Chlor in Brückenposition, resultierend in einem nachlassenden Verbrauch von HCl.

Da sich solch ein Verhalten auch für die RuO₂(100)-Oberfläche zeigte, wurden im nächsten Schritt die HRCL-Spektroskopie zur Untersuchung der vermeintlichen Chlorierung der Oberfläche eingesetzt. *Abbildung 11.7* zeigt die Entwicklung der Chlor- und Sauerstoff-Spezies an der Oberfläche anhand des Cl 2p-Spektrums bzw. des O 1s-Spektrums. Es gilt anzumerken, dass die Dekonvolutionsanalyse der Spektren nicht literaturbekannt waren und ein erfolgreicher Abgleich mit DFT-basierten Verschiebungen bislang nicht gelang. Wie in *Anhang C* beschrieben, konnte für das O 1s-Spektrum für die (100)-orientierte Oxidfläche eine vermeintlich gleiche Anzahl an Sauerstoffspezies wie auf der (110)-orientierten Fläche gefunden werden (inklusive HO_{br} und H₂O_{ot}). Ein erster naheliegender Ansatz war daher, die auf der (100)-orientierten Fläche gefundenen Spezies in gleicher Weise wie auf der (110)-orientierten Fläche zu bezeichnen.

Bei den Untersuchungen wurde eine stöchiometrische RuO₂(100)-Fläche zuerst mit 5 L HCl bei Raumtemperatur versehen und danach schrittweise auf 420 K, 520 K und für 15 Minuten auf 520 K erhitzt. In Abhängigkeit von der Temperatur wurden die Oberflächenspezies für Chlor (Cl 2p) und Sauerstoff (O 1s) untersucht (*Abbildung 11.7 a*). Um überprüfen zu können, ob die Chlorierung analog zur (110)-orientierten Fläche durch Wasserstoffvorbedeckung begünstigt wird, wurde im Anschluss daran das gleiche Experiment erneut durchgeführt, nur wurde die Fläche zuvor mit 10 L H₂ bei Raumtemperatur vorbelegt (*Abbildung 11.7 b*). Um den jeweiligen Chlorierungsgrad abschätzen zu können wurden die Flächen nach der gleichen Methode wie für die (110)-orientierte Fläche „maximal“ brückenchloriert. Hierzu wurden die Flächen zunächst bei Raumtemperatur mit 1×10^{-7} mbar H₂ für 100 s (entsprechend einer Dosis von 10 L) vorbehandelt, um die verbliebenen O_{br}-Spezies in HO_{br}-Spezies zu überführen. Danach wurde die Fläche in 5×10^{-8} mbar HCl auf eine Temperatur von 700 K ($\beta = 5$ K/s) geheizt und im Anschluss im Vakuum wieder abgekühlt.

Die Entwicklung der Cl 2p- und O 1s-Spektren der direkten Chlorierung (*Abbildung 11.7 a*) sowie der Wasserstoff-unterstützten Chlorierung (*Abbildung 11.7 b*) wiesen einen sehr ähnlichen Verlauf auf und werden daher im Folgenden zu-

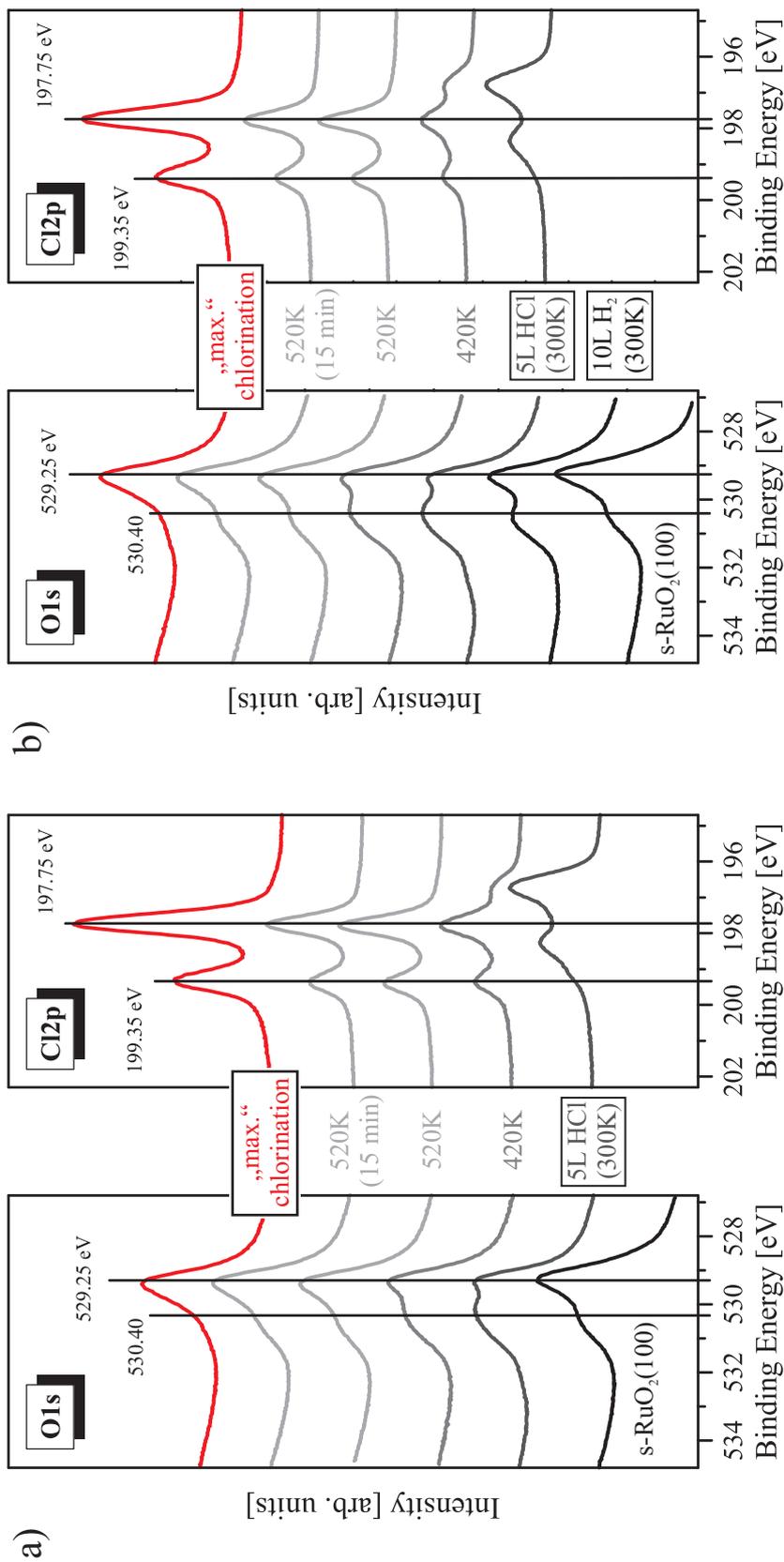


Abbildung 11.7: Untersuchung der Wechselwirkung von $\text{RuO}_2(110)$ mit Chlorwasserstoff und der Einfluss der Vorbehandlung mit Wasserstoff. Gezeigt sind die Cl 2p- und O 1s-Spektren für *a)* die direkte Chlorierung mit HCl und *b)* die Chlorierung mit HCl nach 10 L Wasserstoffvorbelegung der Fläche bei Raumtemperatur. Jeweils im Anschluss an die Dosierung von 5 L HCl bei Raumtemperatur wurde die Fläche auf 420 K, 520 K und für 15 Minuten auf 520 K geheizt. Als Maß für die Effizienz der Brückenchlorierung dient als Referenz das Spektrum der im Anschluss an das Experiment „maximal“ chlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(100)$ -Fläche.

sammen beschrieben.

Zunächst zeigten die als stöchiometrisch definierten Flächen neben des Signals für Volumensauerstoff ($O_{bulk} = 529.25$ eV) bereits ein weiteres Signal im O 1s-Spektrum auf ($BE = 530.40$ eV), das auf der (110)-orientierten Flächen der HO_{br} -Spezies zugeordnet wird. Bei der Behandlung der Fläche mit 10 L H₂ bei Raumtemperatur stieg die Intensität des Signals bei dieser Bindungsenergie weiter an. Dies deutete darauf hin, dass bereits die als stöchiometrisch bezeichnete Fläche einen Anteil an HO_{br} -Spezies vor dem Experiment aufwies. Nach der Behandlung mit 5 L HCl bei Raumtemperatur zeigte sich in den Cl 2p-Spektren mindestens ein breites Dublett ($Cl\ 2p_{3/2} = 196.75$ eV), welches der adsorbierten Cl_{ot} -Spezies zugeordnet werden kann. In den O 1s-Spektren führte die Adsorption von HCl zu einer Ausprägung der Schulter bei 530.40 eV; zusätzlich ließ sich auch ein weiteres, breites Signal in dessen Anstiegsflanke (um 532 eV) erkennen. Dies könnte in Analogie zur (110)-orientierten Fläche aufgrund der Lage bei höheren Bindungsenergien auf eine Wasserspezies deuten. Das Heizen auf 420 K führte zum Verlust dieses Signals in den O 1s-Spektren. Die Cl 2p-Spektren wiesen nun ein weiteres Dublett bei höheren Bindungsenergien ($Cl\ 2p_{3/2} = 197.75$ eV) auf, welches nach den Erfahrungen auf der (110)-orientierten Fläche auf die vermutete Chlorbrückenspezies hinwies. Bereits das Heizen auf eine Temperatur von 520 K führte dazu, dass nur eine Chlor-Spezies auf der Fläche zurückblieb, welche auch nach 15-minütigem Heizen bei dieser Temperatur erhalten blieb. In den O 1s-Spektren zeigte sich beim Heizen auf 520 K ein Rückgang der vermeintlichen HO_{br} -Spezies bei 530.40 eV. Das Heizen für 15 Minuten bei 520 K führte zu keiner weiteren Änderung.

Die Gestalt der „maximal“ brückenchlorierten Fläche wies starke Ähnlichkeiten mit denen nach 15-minütigem Heizen auf 520 K erhaltenen Flächen auf, nur die Intensität des der Cl_{br} -Spezies zugeordneten Dubletts war nach der zusätzlichen Chlorierung erhöht sowie das der HO_{br} -Spezies zugeordnete Signal verringert. Jedoch war auch nach der „maximal“-Chlorierung noch ein Signal im Bereich der HO_{br} -Spezies zu sehen. Daraufhin wurden der Fläche aus *Abbildung 11.7 b*) (rot) insgesamt weitere 6 L HCl, diesmal bei 420 K angeboten, um den Chlorierungsgrad weiter zu erhöhen. Die integrale Intensität des resultierenden Cl 2p-Spektrums ist in *Abbildung 11.8* zusammen mit dem Gesamtchlorgehalt der Cl 2p-Spektren aus *Abbildung 11.7* gezeigt. Als Referenz (= 100 %) wurde hierbei das Integral der Cl 2p-Spektren nach dem Versuch der „maximalen“ Brückenchlo-

rierung (*Abbildung 11.7 rot*) verwendet. Hieraus ging deutlich hervor, dass die

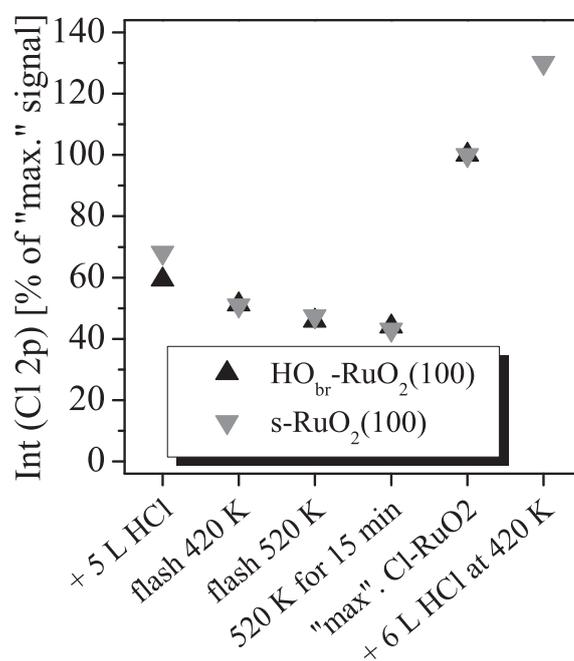


Abbildung 11.8: Integrale Intensität der Cl 2p-Spektren aus *Abbildung 11.7* sowie nach weiterer Behandlung mit 6 L HCl bei 420 K. Als Referenz (= 100 %) wurde das Integral der Cl 2p-Spektren nach dem Versuch der „maximalen“ Brückenchlorierung (*Abbildung 11.7 rot*) verwendet.

Effizienz der Brückenchlorierung mit und ohne Wasserstoff-Unterstützung gleichermaßen bei rund 45 % lag. Das Behandeln der Fläche mit weiteren 6 L HCl bei 420 K zeigte, dass sowohl die Prozedur für die maximale Brückenchlorierung der (110)-Oberflächenorientierung auf der $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche nicht gleichermaßen effizient war als auch der promotierende Effekt durch Wasserstoffvorbehandlung auf der (100)-Orientierung nicht nachgewiesen werden konnte. Letzteres könnte jedoch auch auf die vermeintlich vor Experimentbeginn existierende HO_{br} -Spezies zurückzuführen sein und ist deshalb nur unter Vorbehalt zu betrachten. Was sich jedoch deutlich zeigt, ist eine erleichterte Brückenchlorierung, verglichen mit der (110)-Orientierung. War auf dieser Fläche der Anteil der Chlorbrückenspezies nach Heizen auf 520 K (*Abbildung 9.8 grün*) sehr gering, so zeigte sich auf der (100)-Orientierung des Oxids, dass sich bereits sämtliche Chlorspezies auf der Oberfläche in Brückenposition befanden und der Anteil, der nicht in die Brückenposition wechselte, bereits von der Fläche desorbiert war. Auch das Erhöhen des Chlorbrückengehalts um weitere 30 % durch Anbieten von HCl bei

420 K weist auf eine eindeutig vereinfachte Chlorierung der Fläche hin, auf der (110)-Orientierung hingegen scheint die Chlorierung oberhalb von 520 K am effektivsten zu sein.

Diese Tatsache warf jedoch die Frage nach der Stabilität der RuO₂(100)-Oberfläche gegenüber HCl auf. Da die Bindungsstärke der Sauerstoffbrückenatome auf dieser Oberfläche im Vergleich zur (110)-Orientierung verringert zu sein scheint, was sich in der Reaktivität sowohl gegenüber Chlorwasserstoff als auch in der Rekombination mit auf on-top-Position adsorbiertem Sauerstoff äußerte, stellt sich die Frage nach der Stabilität von Chlor in Brückenposition. Diese wurde in dieser Arbeit als Ursache für die verringerte Reduzierbarkeit der (110)-Orientierung des Oxids (und damit dessen erhöhte Stabilität) gegenüber Chlorwasserstoff postuliert. Sollte auf der RuO₂(100)-Oberfläche nun auch eine verringerte Stabilität von Chloratomen in Brückenposition bei zeitgleicher Erleichterung der Chlorierung von Sauerstoffbrückenatomen vorliegen, so spräche das für eine erleichterte Reduktion der Oxid-Fläche zum Metall hin. Die Untersuchungen hierzu sollen im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

11.2.2 Stabilität der brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(100)-Oberfläche

Thermische Desorption

Um den stabilisierenden Effekt der Brückenchlorierung auf die RuO₂(100)-Fläche abschätzen zu können wurde zunächst die thermische Zersetzung der brückenchlorierten Oberfläche angeschaut. Hierzu wurde in einem TD-Experiment eine, zuvor durch mehrfache Adsorptions-/Desorptionsschritte von Chlorwasserstoff erzeugte brückenchlorierte Fläche mit 5 L HCl bei Raumtemperatur behandelt und im Anschluss auf eine Temperatur von 1100 K geheizt ($\beta = 5$ K/s). Dabei wurden für die Massen von O₂ ($m/e = 16$), HCl ($m/e = 36$) und Cl₂ ($m/e = 70$) TD-Spektren aufgenommen. Diese sind in *Abbildung 11.9* dargestellt. Es ist erkenntlich, dass der Desorptionsbereich für Sauerstoff (*Abbildung 11.9 schwarz*) gegenüber der stöchiometrischen Fläche (*Abbildung 11.3 a*) keinerlei Änderung aufzeigte. Das vor dem Experiment bei Raumtemperatur adsorbierte HCl verließ die Oberfläche mit einem Maximum bei einer Temperatur von ca. 385 K, eine

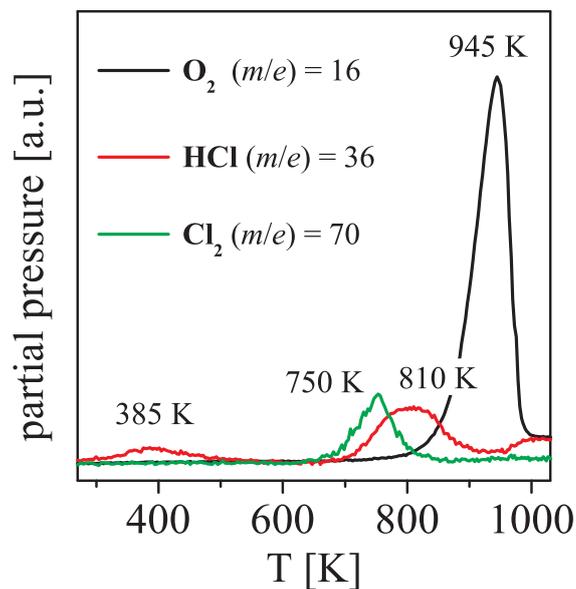


Abbildung 11.9: Thermische Dekomposition einer brückenchlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(100)$ -Oberfläche. Die zuvor über Adsorptions-/Desorptionsschritte von Chlorwasserstoff brückenchlorierten Fläche wurde zunächst mit 5 L HCl bei Raumtemperatur vorbelegt und im Anschluss daran die gezeigten TD-Spektren für die Massen von O_2 ($m/e = 16$), HCl ($m/e = 36$) und Cl_2 ($m/e = 70$) gefahren ($\beta = 5 \text{ K/s}$).

Temperatur, die auch zuvor für brückenchlorierte RuO_{2-x}Cl_x(100)-Oberflächen gefunden worden war. In Analogie zur (110)-Orientierung, dem Desorptionsspeak des oxidischen Sauerstoffs vorgelagert, wies das TD-Spektrum für HCl ein weiteres Signal mit einem Maximum bei einer Temperatur von rund 810 K auf, welches der atomaren Desorption von Chlor aus Brückenposition zugeordnet wird. Zusätzlich erfolgte die Desorption einer weiteren Chlorspezies, welche die Fläche molekular mit einem Maximum bei einer Temperatur von 750 K verließ. Der Ursprung dieser Spezies ist bislang noch nicht ganz aufgeklärt. Es ist zu vermuten, dass es sich hierbei um auf on-top-Position angereichertes Chlor handelt, welches bei niedrigen Bedeckungen die Fläche assoziativ erst bei hohen Temperaturen verlässt. Dieses kann bei der Brückenchlorierung mit Chlorwasserstoff aus Stöchiometrie-gründen ($2 \text{ "HCl"}_{ot} + 1 \text{ O}_{br} \rightleftharpoons 1 \text{ H}_2\text{O}_{ot} + 1 \text{ Cl}_{ot} + 1 \text{ Cl}_{br}$) an der Oberfläche anfallen. Möglicherweise reichte das Heizen bis 700 K beim Chlorieren nicht aus, um die Oberfläche komplett von Cl_{ot} zu befreien. Ebenso denkbar wäre es in diesem Temperaturbereich, dass (analog zur Sauerstoffdesorption) Chlor von on-top-Position mit Chlor aus Brückenposition assoziativ desorbiert.

Alles in Allem zeigt dieses Experiment, dass die Chlorierung der RuO₂(100)-Fläche keinen direkten Einfluss auf ihre thermische Stabilität im Vakuum zu haben scheint, ein Befund, der auch für die (110)-Orientierung gültig ist.

Stabilität gegenüber HCl im mbar-Bereich

Die Untersuchung zur Stabilität der RuO₂(100)-Fläche gegenüber Chlorwasserstoff wurde analog zur Stabilitätsuntersuchung der (110)-orientierten Fläche (siehe *Kapitel 9.4*) durchgeführt. Unter Batch-artigen Reaktionsbedingungen wurde die Probe mit einer zuvor präparierten RuO₂(100)-Fläche in 1 mbar Chlorwasserstoff auf die entsprechenden Temperaturen geheizt. Für die Verfolgung der Reduktion zum Metall wurden die Änderungen der Oxid-Fläche mittels SXRD in-situ verfolgt.

In *Abbildung 11.10 a*) gezeigt ist eine schematische Darstellung der in-plane-Beugungsreflexe (für l-Werte nahe null) für das Substrat Ru(10-10) (helle Scheiben) und das aufgewachsene RuO₂(100) (schwarze Punkte). Die Hochsymmetrierichtungen für Ru(10-10) im reziproken Raum werden hier mit *h* und *k* bezeichnet, wobei die reziproken Gittervektoren für RuO₂(100) in Einheiten der

Substratgittervektoren angegeben werden. In *Abbildung 11.10 b*) dargestellt ist jeweils ein Scan der Beugungsreflexe in h-Richtung (im Folgenden als h-Scan bezeichnet) für $k = 0$ und $l = 1.02$ für die saubere $\text{Ru}(10\text{-}10)$ -Fläche als auch für eine darauf aufgewachsene $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche [99]. Aus der Lage des Intensitätsmaximums des oxidischen Reflexes bei $(h, k, l) = (0.88, 0, 1.02)$ im reziproken Raum ergibt sich für die Einheitszelle des Oxids in $[001]$ -Richtung im Realraum eine Länge von 3.08 \AA (anstelle der 3.11 \AA in der Volumeneinheitszelle). Für das Stabilitätsexperiment von $\text{RuO}_2(100)$ gegenüber Chlorwasserstoff wurde ein bei einer Temperatur von 675 K präpariertes Oxid verwendet, welches zuvor unter HCl -Oxidationsbedingungen untersucht wurde (siehe *Abbildung 11.15* und Text). Diese Fläche wurde nun bei abgeschlossener Reaktionskammer bei Raumtemperatur mit 1 mbar HCl versetzt. Danach wurde die Temperatur schrittweise erhöht und nach einer Zeitspanne von ca. 10 Minuten bei gegebener Temperatur sowohl ein h-Scan (bei $k = 0$ und $l = 1.02$) als auch ein l-Scan (bei $h = 0.88$ und $k = 0$) aufgenommen. Zwischen den Messungen wurde die Intensität des Oxid-Reflexes bei $(h, k, l) = (0.88, 0, 1.02)$ gegenüber der Zeit verfolgt. Auf diese Weise konnten Änderungen der Intensität der gebeugten Strahlung, die der Kristalltemperatur (Debye-Waller-Verhalten) und nicht einer Oberflächenänderung geschuldet waren, erkannt und die Abweichung der Intensitäten in den h-Scans korrigiert werden. Die Änderung dieser Scans als Maß für die Stabilität der Fläche bei gegebener Temperatur ist in den *Abbildungen 11.10 c*) und *d*) gezeigt. Sowohl in der Intensität als auch in der Oxiddicke, welche sich in der Halbwertsbreite (FWHM) des l-Scans des Oxid-Reflexes ($h = 0.88, k = 0$) äußert, traten bis zu einer Temperatur von 590 K keine Veränderungen auf. Erst nach dem Heizen auf 615 K zeigte sich langsam eine Veränderung der Intensität des Oxid-Reflexes ($h, k, l) = (0.88, 0, 1.02)$, zeitgleich blieb die FWHM der zugehörigen l-Scans konstant bei einem Wert von 0.10 . Nach einer Dauer von 65 Minuten bei 615 K war die Oxidstruktur vollständig verloren, wobei sich jedoch bis zuletzt ein konstanter Wert der Halbwertsbreiten sowohl der h- als auch der l-Scans feststellen ließ. Somit scheint auch auf dieser Oberflächenorientierung die Reduktion des Oxids über den Abbau kompletter Domänen zu erfolgen, ein Verhalten das bereits für die (110) -orientierte Oxidoberfläche bei der Reduktion mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid gefunden wurde [71].

Um die Stabilitätsuntersuchungen der $\text{RuO}_2(100)$ -Fläche gegenüber Chlorwas-

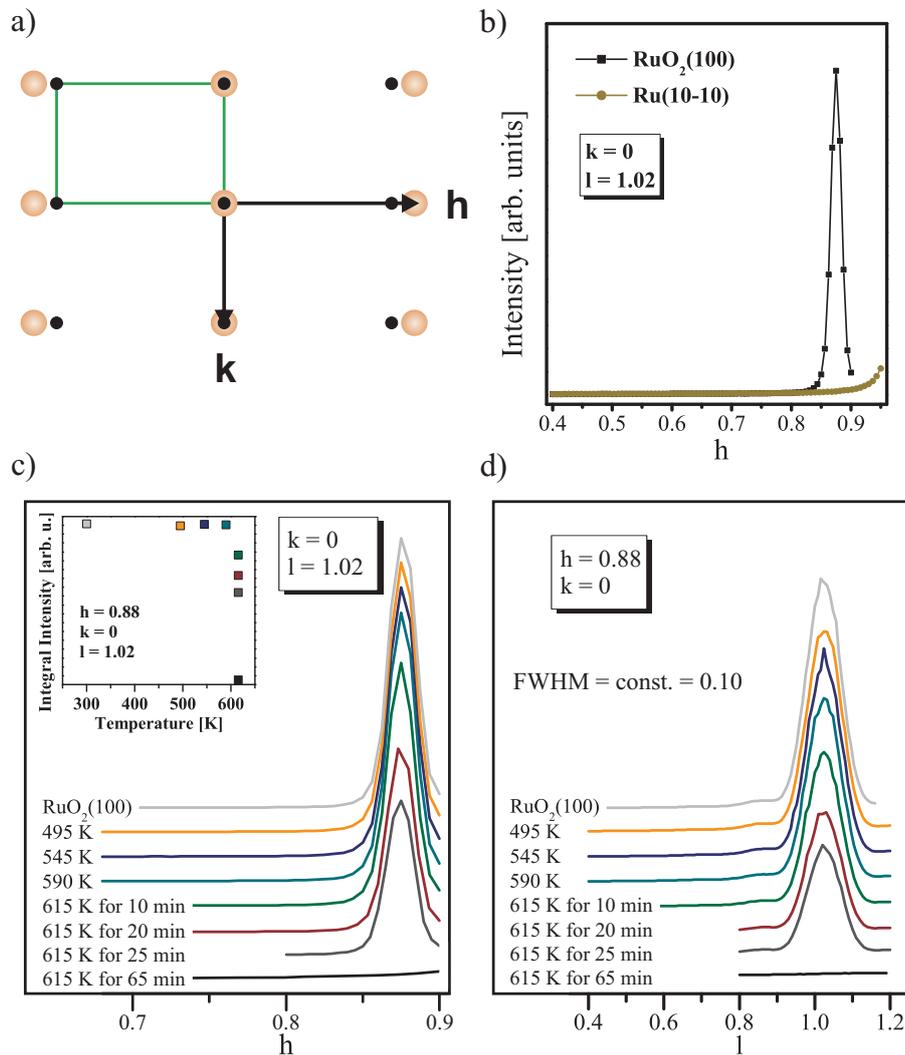


Abbildung 11.10: *a*) Schematische Darstellung der in-plane-Beugungsreflexe für Ru(10-10) (helle Scheiben) und RuO₂(100) (schwarze Punkte). Die Hochsymmetrierichtungen für Ru(10-10) im reziproken Raum sind mit h und k bezeichnet, die reziproken Gittervektoren für RuO₂(100) sind in Einheiten der Substratgittervektoren angegeben. *b*) h -Scan ($k = 0$, $l = 1.02$) für die saubere Ru(10-10)-Fläche als auch für eine darauf angewachsene RuO₂(100)-Oberfläche. *c*) Verfolgung der Stabilität einer zuvor bereits unter HCl-Oxidationsbedingungen untersuchten RuO₂(100)-Oxidschicht in 1 mbar HCl (Batch-artige Bedingungen) unter Variation der Temperatur. Gezeigt sind die h -Scans (korrigiert nach Debye-Waller) bei der jeweiligen Temperatur zusammen mit den Integralen für den Oxidbeugungsreflex bei $(h, k, l) = (0.88, 0, 1.02)$ im Inset links oben. *d*) l -Scans und deren Halbwertsbreiten (FWHM) für die in *c*) gezeigten Zustände für $h = 0.88$ und $k = 0$. Erweiterte Abbildung nach [99].

serstoff besser einordnen und einen möglicherweise stabilisierenden Effekt der Brückenchlorierung ausmachen zu können, wurde im nächsten Schritt die Stabilität dieser Oberflächenorientierung gegenüber Wasserstoff als Referenz-Reduktionsmittel betrachtet. Für die (110)-orientierte Oxidoberfläche ist bekannt, dass sie von Wasserstoff bereits bei einem Druck von 1×10^{-5} mbar und einer Temperatur von 420 K zum Metall reduziert wird [71]. Gegenüber Chlorwasserstoff bei 1 mbar wies die (110)-Orientierung jedoch eine Stabilisierung um über 200 K auf mindestens 655 K auf, ein Befund, welcher der Stabilität der Chlorbrückenatome zugesprochen wurde, da diese zunächst ihren Adsorptionsplatz verlassen können müssen bevor die Oberfläche (unter der Annahme, dass die Reduktion des Oxids mit der Reduktion der Brückenpositionen beginnt) vollständig reduziert werden kann.

In *Abbildung 11.11* ist das Reduktionsexperiment eines „dicken“ Oxides mit Wasserstoff gezeigt. Hierbei wurde zunächst bei 675 K in 1×10^{-3} mbar O_2 eine $\text{RuO}_2(100)$ -Fläche erzeugt, die im Anschluss bei 865 K „überoxidiert“ wurde. Diese Fläche wurde nun bei abgeschlossener Reaktionskammer bei Raumtempe-

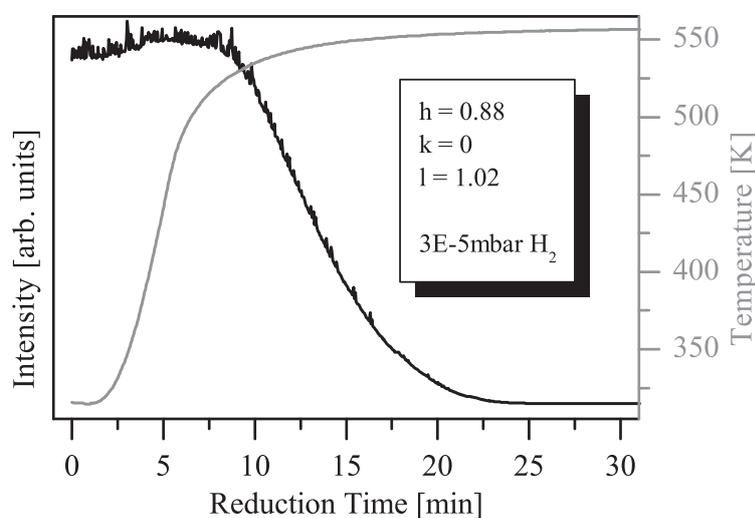


Abbildung 11.11: Verfolgung der Stabilität einer bei 865 K „überoxidierten“ $\text{RuO}_2(100)$ -Oxidschicht in 3×10^{-5} mbar H_2 (Batch-artige Bedingungen). Gezeigt ist die Änderung der Intensität des Oxidbeugungsreflexes bei $(h, k, l) = (0.88, 0, 1.02)$ bei Variation der Temperatur.

ratur mit 3×10^{-5} mbar H_2 versetzt. Danach wurde die Temperatur erhöht und währenddessen die Änderung der Intensität des Oxid-Reflexes bei $(h, k, l) =$

(0.88, 0, 1.02) gegenüber der Zeit verfolgt.

Für eine genaue Bestimmung der minimalen Reduktionstemperatur war dieses Experiment aufgrund der Durchführung nicht geeignet. Es zeigte sich dennoch, dass unter diesen Drücken von Wasserstoff bereits ab einer Temperatur von 520 K ein struktureller Verlust des Oxids eintrat. Somit zeigte sich gegenüber Chlorwasserstoff eine Stabilisierung der Fläche von knapp 100 K. Unter der Berücksichtigung, dass das „Überoxidieren“ bei 865 K zu einer $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der Oberfläche führte (deren erhöhte Stabilität aufgrund der schlechten Zugänglichkeit für Adsorbatmoleküle bereits erwähnt wurde), wird die Stabilisierung gegenüber Chlorwasserstoff für die stöchiometrische RuO₂(100)-Fläche wohl noch deutlicher ausgeprägt sein.

Damit ließ sich wie schon zuvor auf der (110)-orientierten Oxidfläche auch auf dieser Oberflächenorientierung der stabilisierende Effekt der selbstlimitierenden Brückenchlorierung finden. Unter Berücksichtigung der Argumentationsweise für die (110)-Orientierung sollte eine Reduktion der RuO₂(100)-Fläche bereits bei 615 K sowohl auf eine geringere Stabilität der Chloratome in Brückenposition als auch auf eine frühere Desorptionstemperatur für die assoziative Chlordesorption von on-top-Position gegenüber der um ca. 50 K stabileren (110)-Orientierung hindeuten.

11.3 HCl-Oxidation auf RuO₂(100)

In diesem letzten Teil des Kapitels werden die Ergebnisse der Untersuchungen der HCl-Oxidation auf der RuO₂(100)-Fläche vorgestellt. Zunächst soll ein erster Einblick auf die möglichen Abläufe auf atomarer Ebene gegeben werden; Erkenntnisse, die aus dem Vergleich der Ergebnisse von HRCL- und TPR-Koadsorptionsexperimenten mit denen analoger Experimente auf der (110)-orientierten Oxidfläche resultieren. Daran schließen sich Stabilitäts-Reaktivitätsuntersuchungen im Druckbereich von einigen mbar an. Hierbei wird die strukturelle Stabilität unter Batch-artigen Reaktionsbedingungen der HCl-Oxidation in-situ mittels SXRD verfolgt, während simultan die Reaktivität der Fläche mittels Massenspektrometrie verfolgt wird, ein Messprinzip welches bereits für die Untersuchung der (110)-orientierte Fläche in dieser Arbeit (siehe *Kapitel 10*) verwendet wurde.

11.3.1 Atomistische Untersuchungen unter UHV-Bedingungen

Die brückenchlorierte RuO_{2-x}Cl_x(100)-Fläche

Nachdem auch auf der RuO₂(100)-Fläche eine Brückenchlorierung durch die Wechselwirkung mit Chlorwasserstoff gefunden werden konnte, wurden auch auf dieser Fläche zunächst alle UHV-Experimente auf brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(100)-Flächen durchgeführt. Mit Hilfe der Koadsorptionsexperimente von HCl und O₂ sollte die Fläche auf mögliche Unterschiede in den mechanistischen Reaktionsabläufen zur (110)-orientierten Oxidfläche hin untersucht werden. Dabei wurde auf eine direkte Vergleichbarkeit durch eine analoge Reaktionsdurchführung für beide Oberflächenorientierungen geachtet. In den HRCL- sowie TPR-Experimenten wurden zunächst die Edukte nacheinander einer maximal brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(100)-Fläche bei tiefen Temperaturen angeboten. Im Anschluss daran wurde die Temperatur erhöht und im Falle der TPR-Experimente die desorbierenden Spezies in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Hierzu wurden beim Heizen die Desorption der Produktmoleküle Chlor ($m/e = 70$) und Wasser ($m/e = 18$), sowie der nicht umgesetzten Produkte Chlorwasserstoff ($m/e = 36$) und Sauerstoff ($m/e = 32$) mit dem Massenspektrometer in Abhängigkeit von der Temperatur ($\beta = 5$ K/s) verfolgt. Im Falle der HRCL-Experimente wurde die Entwicklung der Oberflächenspezies durch Verschiebung der Bindungsenergien ihrer kernnahen Elektronen (Cl 2p bzw. O 1s) untersucht, wobei schrittweise markante Temperaturen des Koadsorption-Reaktionsprofils (aufgrund der direkten Vergleichbarkeit die der (110)-orientierten Oxidfläche) angefahren wurden. Solche Koadsorptionsexperimente sind in *Abbildung 11.12* dargestellt.

Hierbei wurde einer maximal brückenchlorierten Fläche (Chlorierung erfolgte analog zu der für *Abbildung 11.8* beschriebenen Prozedur) 1 L HCl bei 420 K angeboten und im Anschluss die Oberfläche bei 200 K mit 5 L Sauerstoff bedeckt. *Abbildung 11.12 a)* zeigt die Cl 2p- und O 1s-Spektren dieser Koadsorbatphase, *Abbildung 11.12 b)* die entsprechenden TPR-Spektren. Die Adsorption führte im Cl 2p-Spektrum zum Auftreten eines zweiten Dubletts geringer Intensität, welches bezüglich des Signals für Chlorbrücken (Cl 2p_{3/2} = 197.75 eV) zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben war und nach der Adsorption von Sauerstoff noch weiter verschob. Dieses wurde einer Cl_{ot}-Spezies zugeordnet, die bei Analogie-

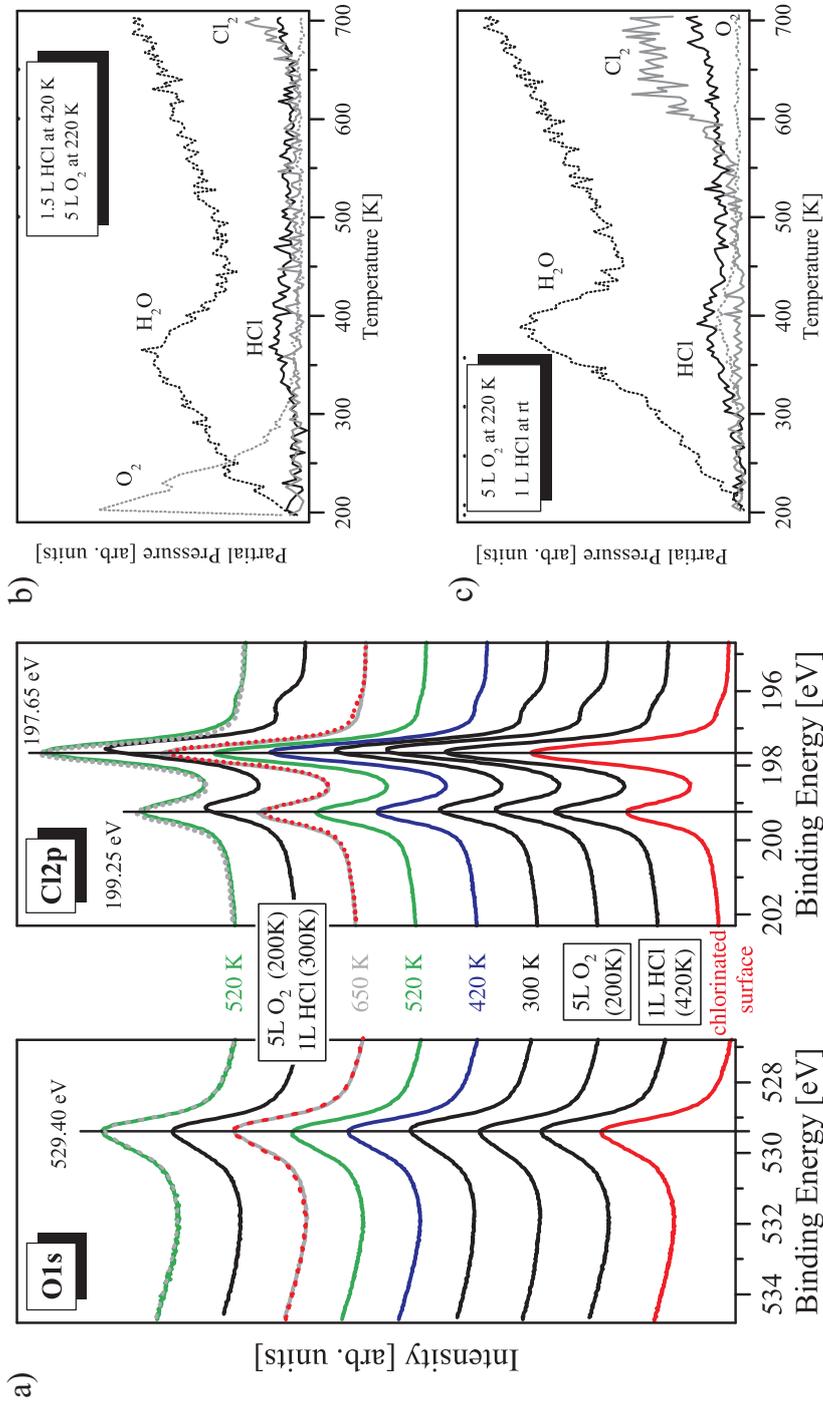


Abbildung 11.12: Verfolgung von HCl/O₂-Koadsorptionsexperimenten auf der maximal brückenchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(100)-Fläche mit HRCLS und TPR. Gezeigt sind a) die Cl 2p- und O 1s-Spektren für die Entwicklung der Chlor- und Sauerstoffspezies auf einer maximal brückenchlorierten Fläche nach der Koadsorption von 1 L HCl bei 420 K und 5 L O₂ bei 200 K und anschließendem Heizen auf die gezeigten Temperaturen sowie der Umkehrung der Adsorptionsreihenfolge mit Heizen auf 520 K. In b) und c) gezeigt sind die zugehörigen TPR-Experimente, welche auf die gleiche Weise wie die HRCL-Experimente durchgeführt wurden ($\beta = 5 \text{ K/s}$).

schluss zur (110)-Orientierung, nach dissoziativer Adsorption Wasserstoffbrücken gebunden zu einer benachbarten HO_{br}-Spezies auf der Fläche vorlag. Zeitgleich verschob auch das Maximum der Chlorbrückenspezies leicht zu niedrigeren Bindungsenergien, was auf der (110)-Oberfläche der Wechselwirkung der Cl_{br} mit benachbarter Cl_{ot} zugeschrieben wurde. Im O 1s-Spektrum führten die Adsorptionen zu keiner erkennbaren Veränderung. Dies könnte auf eine Verschiebung des HO_{br}-Signals zum Volumensauerstoff hin deuten.

Das schrittweise Heizen der Probe auf 420 K (blau) führte zu einer deutlichen Abnahme des nun zu noch niedrigeren Bindungsenergien hin verschobenen Signals der Cl_{ot}-Spezies, dessen Ausprägung bis 520 K (grün) noch geringer erschien. Heizen bis 650 K (grau) führte zum kompletten Verschwinden des Signals.

Da im Falle einer dissoziativen Adsorption für HCl Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor bei der Adsorption auf der Fläche vorhanden sein muss und der Chlorierungsgrad der RuO_{2-x}Cl_x(100)-Oberfläche aufgrund der vereinfachten Chlorierung gegenüber der (110)-Oberfläche erhöht sein könnte (wodurch weniger verbliebene Sauerstoffbrückenatome für die Wasserstoffabstraktion zur Verfügung stünden), wurde im nächsten Schritt die Adsorptionsreihenfolge vertauscht und zunächst 5 L O₂ bei 200 K angeboten, gefolgt von anschließendem Heizen auf Raumtemperatur und der Dosierung von 1 L HCl bei dieser Temperatur. Die integrale Intensität des Cl 2p-Spektrums war hierbei jedoch vergleichbar mit der, die bei Vorbelegung der Fläche mit HCl und anschließendem Angebot an Sauerstoff erhalten wurde. Das Signal, welches der Chlor-Spezies in on-top-Position zugeordnet wurde, ließ sich nach dem Heizen auf 520 K (grün) kaum von der Ausgangsfläche (in grau hinterlegt) unterscheiden. Im entsprechenden TPR-Experiment (*Abbildung 11.12 c*) jedoch fand sich ein höheres Desorptionssignal für gebildetes Chlor mit einem Desorptionsmaximum bei einer Temperatur zwischen 650 K und 700 K.

Die Korrelation des HRCL-Experiments mit den TPR-Experimenten erschien auf dieser Oberflächenorientierung erschwert. Aufgrund der geringen Intensitäten und des erforderlichen Normierens der Cl 2p-Spektren auf ein als konstant angenommenes Hintergrundniveau, waren die integralen Intensitäten der Spektren und ihre Änderungen nicht quantitativ beschreibbar. Der Rückgang der Intensitäten der Cl 2p-Signalen fiel gut mit den Desorptionsmaxima der TPR-Experimente zusammen. Der quantitative Trend für die Umsetzung zu Chlor spiegelte sich je-

doch nicht wider. So zeigte das Ändern der Adsorbatreihenfolge einen umgekehrten Trend bei der Bildung von Chlor verglichen mit den entsprechenden TPR-Experimenten.

Für den Fall der Vorbelegung der Fläche mit HCl bei 420 K gefolgt von der Adsorption von Sauerstoff bei 200 K wies das TD-Spektrum für Chlor bis 700 K nur einen leichten Anstieg bei sehr hohen Temperaturen auf. Zeitgleich blieb die Desorption von HCl sehr gering; zudem desorbierte Sauerstoff in einem Signal bis 300 K, welches dem Desorptionsprofil von molekular gebundenem Sauerstoff ähnelte. Dies würde neben der sehr geringen HCl-Adsorption einen weiteren Erklärungsansatz für die geringe Menge an gebildetem Chlor liefern, da für die Bildung von Wasser auf on-top-Position Sauerstoff dissoziiert vorliegen müsste. Allerdings wird der Hauptgrund wahrscheinlich das Anbieten von HCl bei einer Temperatur oberhalb der Temperatur des Desorptionsmaximum für die geringe Adsorption von HCl und damit der geringen Menge an gebildetem Chlor verantwortlich sein.

Für den Fall der Vorbelegung der Fläche mit Sauerstoff bei 200 K gefolgt vom Heizen auf Raumtemperatur und dem Angebot von HCl lag die Temperatur nahe der Desorptionstemperatur für HCl, was sich sowohl im größeren Desorptionssignal für HCl als auch im größeren Produktsignal für Chlor zeigte. In diesem Fall könnte die limitierende Größe für die gebildete Menge an Chlor jedoch das Angebot von Sauerstoff bei zu niedriger Temperatur gewesen sein. Jedoch wies das zugehörige TD-Spektrum für Sauerstoff einen kleinen Anteil nicht umgesetzten Sauerstoffs in der Desorption mit einem Maximum bei 400 K auf.

Die stöchiometrische RuO₂(100)-Fläche

Untersuchungen auf der (110)-orientierten Oxidoberfläche zeigten, dass unter „extremen“ Reaktionsbedingungen Reaktionsspezies erzeugt werden können, deren assoziative Desorption gehemmt sein kann. Dies führte auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche zu einem zweiten Desorptionssignal für Sauerstoff bei 700 K, wie die Experimente in *Abbildung 10.12* des Abschnitts Dimensionalitätsproblematik in *Kapitel 10* zeigten. Daher wurden für die stöchiometrische RuO₂(100)-Fläche analoge Experimente durchgeführt, wie sie in *Abbildung 11.13* und *Abbildung 11.14* gezeigt werden. Einer zuvor bei 700 K restaurierten Fläche wurden hierbei zunächst unterschiedliche Dosen an HCl bei Raumtemperatur an-

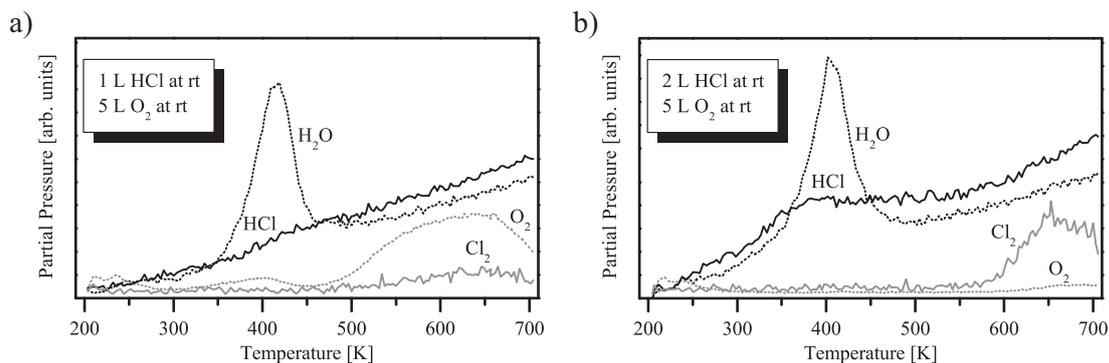


Abbildung 11.13: TPR-Koadsorptionsexperimente von Chlorwasserstoff und Sauerstoff auf der stöchiometrischen RuO₂(100)-Fläche. Die zuvor bei 700 K restaurierte Fläche wurde zunächst a) mit 1 L HCl bei Raumtemperatur vorbelegt, danach mit 5 L O₂ bedeckt und im Anschluss daran die gezeigten TD-Spektren für die Massen von O₂ ($m/e = 32$), HCl ($m/e = 36$) und Cl₂ ($m/e = 70$) bis 710 K gefahren ($\beta = 5$ K/s). Nach Restauration bei 700 K erfolgte in b) das gleiche Experiment nur mit doppelter Dosis an HCl (2 L).

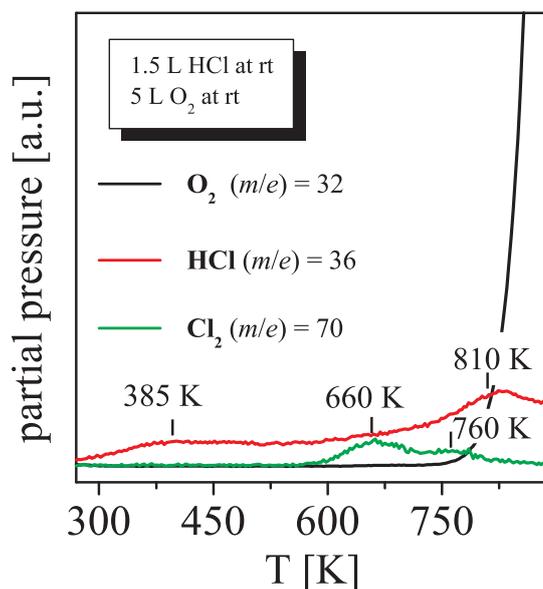


Abbildung 11.14: Thermische Dekomposition der in *Abbildung 11.13* behandelten Fläche. Die nach HCl/O₂-Koadsorptionsexperimenten erhaltene Fläche wurde zunächst mit 1.5 L HCl bei Raumtemperatur vorbelegt, danach mit 5 L O₂ bedeckt und im Anschluss daran die gezeigten TD-Spektren für die Massen von O₂ ($m/e = 32$), HCl ($m/e = 36$) und Cl₂ ($m/e = 70$) bis zur Desorption des Oxids gefahren ($\beta = 5$ K/s).

geboten und im Anschluss 5 L Sauerstoff, ebenfalls bei Raumtemperatur, dosiert. Nach jedem Koadsorptionsexperiment wurde die Fläche jeweils bei 700 K restauriert. Es zeigte sich nach dem ersten Koadsorptionsexperiment so gut wie keine Ausbeute an Chlor. Das Desorptionssignal für Sauerstoff (insbesondere das bei T_{max} um 650 K) zeigte sich deutlich ausgeprägt, obgleich kaum eine Desorption von HCl zu erkennen war (*Abbildung 11.13 a*). Das nach Restauration bei 700 K erfolgte, zweite Koadsorptionsexperiment mit doppelter Dosis an HCl (*Abbildung 11.13 b*) wies hingegen eine deutliche Bildung an Chlor sowie an nicht umgesetztem HCl auf. Die Desorption von Sauerstoff blieb (abgesehen von einem schwachen Anstieg bei hohen Temperaturen) nahezu aus. Dies könnte von einem erhöhten Verbrauch von Sauerstoff aufgrund der Umwandlung von HCl in Chlor, unter der Bildung von Wasser, herrühren. Jedoch hat Sauerstoff auf der RuO₂(100)-Oberfläche analog zur (110)-Orientierung ebenfalls das Potential vermeintliche Chlorbrücken ersetzen zu können und dabei Chlor auf on-top-Position zu verdrängen. Indizien hierfür wurden bei anderen, nicht gezeigten Experimenten bei der Aufarbeitung einer über Nacht im Vakuum belassenen, teilchlorierten RuO_{2-x}Cl_x(100)-Fläche gefunden. Um aufklären zu können, ob unter den Koadsorptionsexperimenten auf der stöchiometrischen RuO₂(100)-Oberfläche Brückenchlorierung stattfand, wurde die Fläche in einem anschließenden Koadsorptionsexperiment bis zur thermischen Desorption der Fläche geheizt (*Abbildung 11.14*). Es war deutlich zu erkennen, dass unter den zuvor erfolgten Koadsorptionsexperimenten eine Chlorierung der Fläche stattgefunden hatte (HCl-Desorptionssignal bei 810 K), ein Verhalten wie es auch auf der (110)-orientierten Fläche gefunden werden konnte (siehe Abschnitt Dimensionalitätsproblematik in *Kapitel 10*). Dies wäre eine mögliche Erklärung für die nicht erfolgte Desorption von Cl₂ während des ersten Koadsorptionsexperiments. Ebenfalls zu erwähnen ist, dass bei der Desorption von Chlor zwei Desorptionssignale auftraten. Der erste Teil des Signals mit einem Desorptionsmaximum bei einer Temperatur von 660 K ist in seiner Lage und Gestalt mit dem aus *Abbildung 11.13 a*) gleich. Der zweite Teil des Signals konnte bei der thermischen Zersetzung einer mit Chlorwasserstoff brückenchlorierten Fläche (siehe *Abbildung 11.9*) ebenfalls beobachtet werden und scheint zusammen mit dem HCl-Signal (T_{max} ca. 810 K) von den Chlorbrückenatomen zu stammen.

Somit kann keine klare Aussage darüber gemacht werden, wie die Bildung von Chlor auf der RuO₂ (100)-Fläche abläuft. Auf dieser Oberflächenorientierung

scheinen die Brückenatome aufgrund der strukturellen Unterschiede einen größeren Einfluss auf die Reaktionsabläufe zu haben als auf der (110)-Orientierung des Oxids. Dies führt zu einem noch komplexeren Reaktionsnetzwerk und kann aus den bisherigen Experimenten und Erkenntnissen nicht erfasst und beschrieben werden.

11.3.2 In-situ Verfolgung der HCl-Oxidation im mbar-Bereich

Nachdem im vorherigen Abschnitt des Kapitels gezeigt wurde, dass die atomaren Erkenntnisse für die HCl-Oxidation auf der RuO₂(100)-Fläche nicht ausreichend und eindeutig genug sind, um die Mechanismen und Reaktionspfade beschreiben zu können, soll sich in diesem Abschnitt der Reaktivität und Stabilität der Fläche unter Reaktionsbedingungen zugewendet werden. Die Untersuchungen hierbei wurden analog zur (110)-orientierten Oxidfläche unter Batchartiger Reaktionsführung vorgenommen, wobei die strukturelle Stabilität der Fläche mittels Oberflächenröntgenbeugung (SXR) in-situ unter verschiedenen HCl-Oxidationsbedingungen verfolgt wurde. Zeitgleich bestand die Möglichkeit über on-line-Massenspektrometrie die Änderung der Partialdrücke der Reaktandgase mit laufendem Reaktionsfortschritt zu verfolgen. Aufgrund der bereits in *Kapitel 10* beschriebenen Probleme wurde auch bei diesen Messungen die Änderung des Partialdrucks von Sauerstoff als Messgröße herangezogen, welcher auch nur sequentiell und nicht fortlaufend bestimmt wurde. Auch hierbei wurde für eine gleichmäßige Entnahme und damit „vergleichbare Ionenströme“ der Messsignale Argon als Referenzgas mit ins Reaktionsgemisch gegeben und auf dessen Ionenstrom normiert. Die Umrechnung des Ionenstroms in den Partialdruck erfolgte unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit, wobei der anfängliche Ionenstrom dem Partialdruck an eingelassenem Sauerstoff gleichgesetzt wurde.

Stabilität unter HCl-Oxidationsbedingungen

Zunächst soll die Stabilität der Fläche im Vordergrund stehen. Konnte unter reiner HCl-Atmosphäre eine Stabilität der RuO₂(110)-Fläche bis zu einer Temperatur knapp oberhalb von 600 K festgestellt werden, so stellt sich nun die Frage der Stabilität der Fläche unter HCl-Oxidationsbedingungen. Da die Reaktionstemperatur hierbei sowohl im Bereich der Reduktions- als auch im Bereich

der Präparationstemperatur der stöchiometrischen RuO₂(100)-Fläche liegt und bei deren Wachstum die Frage bislang noch offen ist, ob es tatsächlich selbstlimitierend verläuft, besteht neben der Reduktion durch Chlorwasserstoff auch die Möglichkeit des Dickenwachstums des Oxids. Zusätzlich könnte es zur Ausbildung der katalytisch inaktiven $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der Oberfläche kommen, deren Auftauchen in UHV-Experimenten nach mehrfaches Heizen bis 700 K mit LEED beobachtet werden konnte.

Analog zu den Stabilitätsexperimenten in reinem Chlorwasserstoff und denen auf der (110)-orientierten Fläche (siehe *Kapitel 10.1*) wurde die strukturelle Stabilität der Oberfläche nun unter HCl-Oxidationsbedingungen bei Batch-artiger Reaktionsführung verfolgt [99]. Zunächst wurde die Reaktion unter stark oxidativen Bedingungen gefahren. Die Entwicklung der Oxidschichtdicke wurde über die Bestimmung der Halbwertsbreiten (FWHM) der l-scans für den Oxidreflex bei $(h, k, l) = (0.88, 0, 1.02)$ verfolgt.

Ausgehend von einem bei einer Temperatur von 675 K aufgewachsenen Oxid wurde ein Reaktionsgemisch von 4 mbar O₂, 1 mbar HCl und 2 mbar Ar in den abgeschlossenen Reaktor eingelassen (Batch-artige Reaktionsführung) und die Oxidoberfläche auf eine Temperatur von 650 K geheizt. In *Abbildung 11.15* (sternförmig) ist die Änderung der Halbwertsbreiten des Oxids unter diesen oxidativen Reaktionsbedingungen dargestellt. Es zeigte sich eine leichte Abnahme der Halbwertsbreiten unter Reaktionsbedingungen (von 0.12 auf 0.10), was einer Zunahme der Schichtdicke des Oxids entspricht.

Nach einer Reaktionszeit von ca. 8 Stunden wurde dieses Oxid im nächsten Schritt unter quasi-stöchiometrischen Reaktionsbedingungen auf seine Stabilität hin untersucht. Hierzu wurde die Reaktionskammer bei kalter Probe (nahe Raumtemperatur) evakuiert und im Anschluss der abgeschlossene Reaktor (Batch-artig) mit 0.5 mbar O₂, 2 mbar HCl und 1 mbar Ar befüllt. Danach wurde die Probe auf eine Reaktionstemperatur von ebenfalls 650 K gebracht und die Stabilität weiter über die Halbwertsbreiten (FWHM) der l-Scans (siehe *Abbildung 11.15 Raute*) für den Oxidreflex bei $(h, k, l) = (0.88, 0, 1.02)$ sowie über h-Scans für $k = 0$ und $l = 1.02$ verfolgt (siehe *Abbildung 11.16*). In den Halbwertsbreiten der l-Scans zeigte sich ein weitgehend stabiler Zustand mit einer Halbwertsbreite von 0.10. Auch die h-Scans des Oxidreflexes wiesen keine nennenswerten Veränderungen auf, was die Darstellung ihrer Integrale gegenüber der Reaktionsdauer im Inset

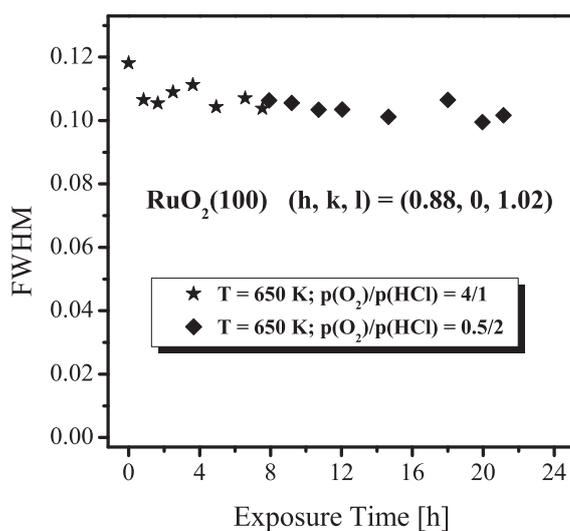


Abbildung 11.15: Verfolgung der strukturellen Änderung einer RuO₂(100)-Oxidschicht unter HCl-Oxidationsbedingungen (Batch-artige Reaktionsführung). Gezeigt sind die Halbwertsbreiten (FWHM) der l-Scans für die nach einer Gesamtreaktionsdauer erhaltenen Zustände für h = 0.88 und k = 0. Die sternförmig dargestellten Datenpunkte wurden unter oxidativen Reaktionsbedingungen (4 mbar O₂, 1 mbar HCl, 2 mbar Ar) bei einer Temperatur von 650 K erhalten. Die als Rauten dargestellten Datenpunkte wurden nach Neubefüllen des Reaktors unter quasi-stöchiometrischen Reaktionsbedingungen (0.5 mbar O₂, 2 mbar HCl, 1 mbar Ar) bei gleicher Temperatur (650 K) erhalten. Erweiterte Abbildung nach [99].

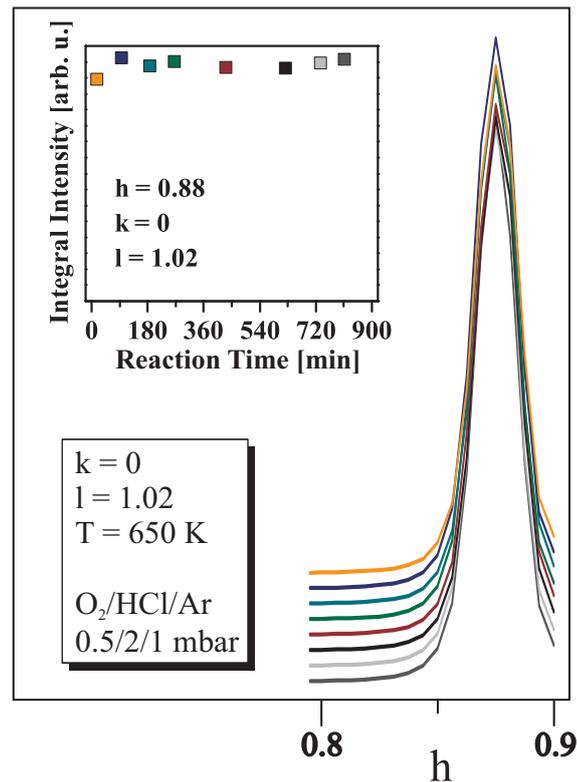


Abbildung 11.16: Verfolgung der strukturellen Änderung einer RuO₂(100)-Oxidschicht unter quasi-stöchiometrischen HCl-Oxidationsbedingungen (Batch-artige Bedingungen; 0.5 mbar O₂, 2 mbar HCl, 1 mbar Ar; T = 650 K). Gezeigt sind die h-Scans (konstanter Offset der Nullpunktslage) für die nach einer Gesamtreaktionsdauer erhaltenen Zustände für $k = 0$ und $l = 1.02$. Zur Verdeutlichung sind die Integrale für den Oxidbeugungsreflex bei $(h, k, l) = (0.88, 0, 1.02)$ im Inset links oben dargestellt. Geänderte Abbildung nach [99].

der Abbildung verdeutlicht.

Somit konnten diese Experimente zeigen, dass auch die Oxidoberfläche mit (100)-Orientierung zumindest im mbar-Bereich unter HCl-Oxidationsbedingungen bei Temperaturen von 650 K sowie in einem Stöchiometrie-Bereich von O₂/HCl von 4:1 bis 1:4 analog zur (110)-Oberflächenorientierung des Oxids nahezu unverändert bleibt. Sehr oxidative Reaktionsbedingungen führten lediglich zu einem schwachen Schichtdickenwachstum des Oxids, welches sich unter den Reaktionsbedingungen jedoch zu sättigen schien. Der strukturelle Verlust des Oxids, wie er in reiner Chlorwasserstoff-Atmosphäre beobachtet wurde, konnte unter keiner dieser Bedingungen beobachtet werden. Hinweise auf eine mögliche Rekonstruktion der Oberfläche unter diesen Bedingungen konnten nicht gefunden, können aber auch nach diesen Experimenten nicht ausgeschlossen werden, sollte die Rekonstruktion nur an den obersten Lagen des Oxids stattfinden.

Reaktivität der RuO₂(100)-Fläche

Zuletzt soll sich nun der Reaktivität der Fläche bei der HCl-Oxidation zugewendet werden. Die während den Stabilitätsuntersuchungen simultane Verfolgung des Reaktionsfortschritts mittels Massenspektrometrie für den Fall der Reaktionsführung unter quasi-stöchiometrischen Bedingungen (Batch-artig, 0.5 mbar O₂, 2 mbar HCl, 1 mbar Ar) soll im Folgenden dargestellt werden. Hierzu wurde die Reaktivität der Fläche, deren Stabilitätsuntersuchung im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, bei einer Temperatur von 650 K bestimmt. Dies ist in *Abbildung 11.17 schwarz* dargestellt. Es zeigte sich eine Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks nach einer Reaktionsdauer von 13 Stunden von 0.5 mbar um ca. die Hälfte auf knapp 0.25 mbar. Nach *Gleichung A.4* ergab sich unter diesen Reaktionsbedingungen eine mittlere TOF von 0.6 s⁻¹, ein Ergebnis, das unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (660 K anstelle von 650 K) auch auf der (110)-orientierten Oxidfläche gefunden wurde. Dies könnte auf eine geringe Strukturempfindlichkeit der Reaktion hindeuten. Dabei wären die aktiven Oberflächen gleichermaßen am Umsatz von HCl zu Chlor beteiligt, was dazu führen würde, dass die Reaktion auf mikroskopischer Ebene homogen abläuft.

Jedoch könnte es gleichermaßen auch auf eine, nicht von der Probe resultierende, Aktivität beispielsweise der Kammerwände hinweisen (siehe Diskussion für

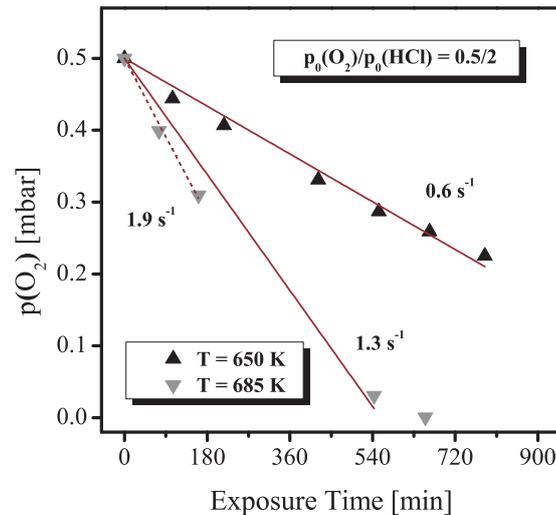


Abbildung 11.17: Verfolgung der Reaktivität einer RuO₂(100)-Fläche unter HCl-Oxidationsbedingungen (Batch-artige Bedingungen). Gezeigt sind Sauerstoffpartialdrücke in Abhängigkeit der Gesamtreaktionsdauer. Die dargestellten Datenpunkte wurden unter quasi-stöchiometrischen Reaktionsbedingungen (0.5 mbar O₂, 2 mbar HCl, 1 mbar Ar) bei einer Temperatur von 650 K (*schwarz*) bzw. auf einer neu präparierten Fläche bei 685 K (*grau*) erhalten. Erweiterte Abbildung nach [99].

(110)-orientierte Fläche). Um dies abschätzen zu können wurde die Reaktivität der Fläche auf einem neu präparierten Oxid bei gleicher Gasphasenzusammensetzung (Batch-artig, 0.5 mbar O₂, 2 mbar HCl, 1 mbar Ar) jedoch bei einer anderen Reaktionstemperatur (685 K) verfolgt (*Abbildung 11.17 grau*). Es zeigte sich deutlich eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Katalysatortemperatur, was zumindest ausschließen ließ, dass die Gesamtaktivität einzig von den Reaktorwänden stammte. Den Einfluss anderer Reaktorteile, wie der des Probenhalters, konnte dadurch nicht ausgeschlossen werden.

Es zeigte sich zudem, dass die Reaktion bereits nach ca. 9 Stunden sehr weit fortgeschritten war. Für die TOF bis zu diesem Zeitpunkt wurde ein Wert von 1.3 s⁻¹ erhalten, was zusammen mit der TOF von 0.6 s⁻¹ für 650 K bei der Auftragung nach Arrhenius zu einer scheinbaren Aktivierungsenergie von knapp 70 kJ/mol führte. Wurde die Auswertung für die TOF nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten (bis zu einer Reaktionszeit von 3 Stunden) durchgeführt, so resultierte eine TOF von 1.9 s⁻¹, was einer scheinbaren Aktivierungsenergie von über 100 kJ/mol entspräche. Diese Zahlen sind jedoch, genauso wie die TOF-

Werte selbst, mit großen Fehlerbalken zu betrachten, was nicht zuletzt in der sehr geringen Anzahl an Datenpunkten (lineare Regression aus zwei Punkten usw.) begründet ist. Zudem kommt noch hinzu, dass die Halbwertsbreite des I-Scans des neu präparierten Oxids (gleichbedeutend mit der Schichtdicke) hierbei geringer war als bei der Untersuchung bei 650 K. Ebenso fiel die Reaktionstemperatur zwischen Minute 180 und Minute 540 der Reaktionsdauer um ca. 10 K (von 690 K auf 680 K) ab, was zusätzliche Ungenauigkeit in die Reaktivität mit einbringt. Es lässt sich jedoch klar aussagen, dass es sich bei der HCl-Oxidation über RuO₂ um eine eher langsame Reaktion handelt. Die sehr ähnlichen TOF-Werte für die (100)- und die (110)-Oberflächenorientierung des Oxids sprechen für eine geringe Strukturempfindlichkeit, was eine gleichmäßig (homogen verteilt) ablaufenden Reaktion auf mikroskopischer Ebene zur Folge hätte.

Teil V

Abschluss

Kapitel 12

Abschließende Diskussion

Innerhalb des Zeitraums in dem diese Arbeit entstand, wurden einige Publikationen zu Untersuchungen der HCl-Oxidation veröffentlicht. Ein großer Teil dieser Ergebnisse wurde in Referenz [116] zusammengefasst. Im Folgenden sollen diese Ergebnisse für Untersuchungen an RuO₂ mit den Erkenntnissen dieser Arbeit verglichen und gegebenenfalls kritisch diskutiert werden. Da diese auf Messungen an Pulverkatalysatoren unter Atmosphärendrücken durchgeführt wurden, soll eine mögliche Material- und Drucklücke zwischen den (UHV-)Experimenten auf Einkristallen und den unter Realbedingungen stattfindenden Abläufen abgeschätzt bzw. die Qualität und Gültigkeit der Aussagen dieser Arbeit mit denen unter reaktionsähnlicheren Bedingungen verglichen werden. Auch hierbei wird wieder das Augenmerk auf den drei Hauptanforderungen an den Katalysator (Stabilität, Reaktionsmechanismus, Reaktivität) gelegt werden. Hiermit soll eine mögliche Antwort auf die Frage gegeben werden, warum gerade RuO₂ ein so guter Katalysator in der HCl-Oxidation ist.

12.1 Vergleich der wichtigsten Erkenntnisse mit der Literatur

Stabilität von RuO₂ unter HCl-Oxidationsbedingungen

In den *Kapiteln 10.1* und *11.3.2* wurde die außerordentliche Stabilität von RuO₂ in der HCl-Oxidation auf die teilweise Chlorierung der Oberfläche in Brückenposition zurückgeführt. Die vorgestellten Einkristall-Untersuchungen für die (110)-

bzw. (100)-Oberflächenorientierungen des Oxids zeigten auf, dass diese selektiv in Brückenposition abläuft und einen selbstlimitierenden Vorgang darstellt. Der Grad der Brückenchlorierung erwies sich hierbei als abhängig von den jeweiligen Chlorierungsbedingungen. Zudem konnte gezeigt werden, dass diese Chlorierung zu einem gewissen Anteil reversibel ist und durch Sauerstoff wieder rückgängig gemacht werden kann, was auf eine hochdynamische Situation an der Katalysatoroberfläche für Reaktionsbedingungen hinweist, unter denen sowohl Brückenchlorierung als auch Dechlorierung (Reoxidation) ablaufen können.

An Pulverproben getätigte XPS-Untersuchungen von Lopez et al. [48] zeigten, dass diese nach der HCl-Oxidation lediglich Chlormengen aufwiesen, die im Bereich einer teilweisen Oberflächenchlorierung lagen. Zeitgleich blieb die strukturelle Zusammensetzung des Pulvers erhalten, was von den Autoren mittels Röntgenbeugung festgestellt wurde. Das Chlorierungsverhalten von RuO₂-Pulverproben wurde von Hevia et al. [117] anhand von TAP-Experimenten (TAP = *Temporal Analysis of Products*) näher untersucht. Bei dieser Methode wird die Antwort des zu untersuchenden Systems auf einen Impuls in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Im Falle der HCl-Oxidation bedeutet dies, dass der zu untersuchende Katalysator bei gegebener Temperatur mit einem kurzen, wohldefinierten Puls an Eduktgas (ca. 10¹⁶ Moleküle pro Puls) versetzt wird und die Entwicklung der Edukte und Produkte in Abhängigkeit von der Zeit mit dem Massenspektrometer verfolgt wird. Die Verweildauer der einzelnen Reaktanden und das Verhalten unter Variation der Pulsparameter (Zusammensetzung, Reihenfolge von Pulsen, etc.) geben hierbei Hinweise auf Reaktionsmechanismen und limitierende Faktoren der untersuchten Reaktionen.

Bei der Verfolgung der Chloraufnahme des RuO₂-Pulvers gegenüber reinem Chlorwasserstoff bei einer Temperatur von 623 K erhielten die Autoren ein Verhältnis von Chloratomen zu Ruthenium-Oberflächenatomen von ca. 0.74, entsprechend einem Chlorierungsgrad von ca. 75 %. Es sei angemerkt, dass hierbei nicht zwischen on-top- und Brückenposition unterschieden wurde und ein Chlorierungsgrad von 100 % somit der vollständigen Besetzung sowohl von on-top- als auch Brückenpositionen entspräche. Eine Chlorierung der Oberfläche konnte zudem auch mit molekularem Chlor gefunden werden. Hierbei wurde unter diesen Bedingungen eine Chlorierung der Oberfläche von 58 % erhalten.

Auch konnten anhand von TAP-Experimenten mit Sauerstoff/HCl-Mischpulsen eine Chlorierungen der Oberfläche gefunden werden, woraufhin die Autoren ein

Oxochlorid ($\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x$) als aktive Phase unter HCl-Oxidationsbedingungen ausmachen.

Die Untersuchung der Chlorierung von Pulverproben unter HCl-Oxidationsbedingungen wurde zudem von Teschner et al. [118] mittels in-situ PGAA (= *Prompt Gamma Activation Analysis*) im Fluss-Reaktor durchgeführt. Bei einer Reaktionstemperatur von 573 K wurde das Verhältnis von HCl zu O_2 von 1/0.25 bis auf 1/4 variiert. Hierbei änderte sich das Verhältnis von Chlor- zu Ruthenium-Oberflächenatomen lediglich von 0.72 auf 0.66, also weniger als 10 %, obgleich der Sauerstoffpartialdruck um einen Faktor 16 erhöht wurde.

Somit zeigte sich, dass die in dieser Arbeit beschriebenen Erkenntnisse auf den Einkristalloberflächen auch in Pulverproben für RuO_2 wiedergefunden werden konnten. Unter HCl-Oxidationsbedingungen findet ausschließlich eine selektive und selbstlimitierende Chlorierung der Oberfläche statt.

Reaktionsmechanismus

Nachdem die Gültigkeit der selektiven Brückenchlorierung der Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen auch auf Pulverkatalysatoren übertragbar war, soll im nächsten Schritt das Reaktionsverhalten der Einkristallproben mit dem der Pulverproben verglichen werden. Der gefundene Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus für chlorierte Flächen mit der Chlorrekombination als energiereichsten und möglicherweise auch geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion soll zunächst mit den Ergebnissen von TAP-Experimenten verglichen werden. Im Anschluss daran soll das aus stationären Reaktionsbedingungen an Pulverproben und DFT-Rechnungen entwickelte kinetische Modell (sowohl formal- als auch mikrokinetisch) mit dem in *Kapitel 10.3* vorgestellten Katalysezyklus für die HCl-Oxidation verglichen werden.

Bei den zuvor gezeigten TAP-Experimenten für die Chlorierung der Pulverproben mit Chlorwasserstoff stellten Hevia et al. [117] im Abgasstrom keine Entwicklung von molekularem Chlor fest. Vielmehr zeigte sich, dass für die Bildung von Chlor beide Edukte, sowohl Chlorwasserstoff als auch Sauerstoff, der Fläche angeboten werden mussten. Dies steht in direkter Übereinstimmung mit denen in *Kapitel 10.3* gezeigten TPR-Experimenten, wo eine Bildung von Chlor ausschließlich nach der Koadsorption von Sauerstoff und HCl gefunden werden konnte (siehe

Abbildung 10.5). Die Autoren schlossen aus diesen TAP-Experimenten, dass es sich bei der HCl-Oxidation über RuO₂ um eine Reaktion handelt, die über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus verläuft. Zudem fanden sie bei Ablauf der Reaktion im Fluss-Reaktor unter stationären Reaktionsbedingungen eine höhere Produktion an Chlor, wenn die Reaktion im Sauerstoffüberschuss (HCl/O₂ = 1/4) gefahren wurde. Dies führten sie als Indiz dafür an, dass die Adsorption von Sauerstoff geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion zu sein scheint.

Von Seiten der Theorie her wurde mittels DFT der Reaktionsmechanismus sowohl für die (110)- (Lopez et al. [48]) als auch für die (100)- und (101)-Oberfläche (Teschner et al. [118]) analysiert. Die Gesamtreaktion des Deacon-Prozesses wurde hierbei in sechs Elementarprozesse untergliedert.



Die Adsorption von Chlorwasserstoff findet dissoziativ statt, wobei der Wasserstoff auf ein Sauerstoffatom übertragen wird (1). Hierbei wurde von den Autoren nicht zwischen O_{ot} und O_{br} als H-Abstraktor unterschieden, obgleich sie aufgrund der erschwerten Wasserdessorption aus Brückenposition die on-top-Sauerstoff-Spezies als effektiveren Wasserstoffakzeptor identifizierten. Die nächsten Reaktionsschritte sind die Rekombination zweier benachbarter Cl_{ot}-Atome gefolgt von direkter Desorption als Cl₂-Molekül (2) sowie die Rekombination zweier HO_{ot}-Gruppen unter der Bildung von Wasser (3), welches im nächsten Schritt von on-top-Position desorbiert (4). Die letzten Schritte zum Schließen des katalytischen Zyklus stellen die Adsorption von molekularem Sauerstoff (5) und dessen Dissoziation an der Oberfläche (6) dar. Ursprünglich [48] wurde dies als Reoxidation bzw. Regeneration des Katalysators beschrieben, was die Gesamtreaktion als Mars-van-Krevelen-Mechanismus darstellte. In neueren Publikationen [118] wur-

de dies jedoch revidiert und der Mechanismus als Langmuir-Hinshelwood-Typ bezeichnet, was auch im Einklang mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Mechanismus steht.

Schaute man sich das Energieprofil der Reaktion an, so stellte sich auch hierbei die assoziative Desorption von molekularem Chlor als energiereichster Schritt dar. Sämtliche Wasserstofftransferreaktionen wiesen nahezu keine Aktivierung auf und wurden daher von den Autoren als schnellablaufende Reaktionen eingestuft. Sauerstoffbedeckungen auf on-top-Position führten zu einer Schwächung der Bindungsenergie für Chlor auf on-top-Position. Aufgrund der Notwendigkeit zweier freier, benachbarter Adsorptionsplätze für die Adsorption von Sauerstoff stellten die Autoren diesen Schritt als geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion auf. Hierbei gilt es jedoch zu sagen, dass dieser Schritt mit der Chlorrekombination direkt gekoppelt ist. Bei hohen Bedeckungen an Chlor auf der Oberfläche stellt sich die Adsorption von Sauerstoff fraglos als erschwert dar. Zeitgleich wird aber für die Desorption von molekularem Chlor von solch einer Phase nicht zwangsweise nachgebildetes Chlor benötigt; es befindet sich bereits sehr viel auf der Fläche. Somit ist die Abstraktion von Wasserstoff durch Sauerstoff erschwert, zeitgleich muss erzeugtes Chlor die Fläche auch verlassen können, wodurch die Geschwindigkeit der Reaktion aufgrund der Kopplung der beiden Prozesse auch von beiden abhängt.

Diese gekoppelten Prozesse wurden auch in einer kombinierten Studie von DFT und mikrokinetischen Untersuchungen von Studt et al. [119] als geschwindigkeitsbestimmende Schritte gefunden.

Der Vergleich der unterschiedlichen Oxid-Oberflächenorientierungen erfolgte unter der Annahme von identischen Reaktionspfaden. Da alle der untersuchten Oberflächenorientierungen unterkoordinierte Ruthenium- (1f-cus-Ru) und Sauerstoffspezies (O_{br}) aufweisen, ist dies zunächst auch ein gerechtfertigter Ansatz. Hierbei fanden Teschner et al. [118] heraus, dass für die (101)-Oberfläche die Bindungsenergien sämtlicher Reaktionsintermediate und die Aktivierungsbarrieren für deren Erzeugung gegenüber der (110)-Oberfläche energetisch begünstigt sind, was andere Bedeckungen auf der Oberfläche und eine erleichterte Desorption der Produkte, gleichbedeutend mit einer schnelleren Reaktion, zur Folge haben sollte. Die Intermediate auf der (100)-Orientierung erwiesen sich als noch schwächer gebunden, jedoch zeigte sich hierbei die Dissoziation von molekularem Sauerstoff als stark aktivierter Prozess, bei sehr schwachgebundenem Vorläuferzustand (Schritt

5), was dem Effekt der erleichterten Chlordesorption entgegenwirkt. Dies wäre ein Indiz für die Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Sauerstoffadsorption auf dieser Fläche.

Aktivität von RuO₂ bei der HCl-Oxidation

Nachdem die Literatur über Pulverproben bislang eine sehr gute Übereinstimmung mit den Erkenntnissen dieser Arbeit auf Einkristallproben zeigte, sollen in diesem letzten Teil die Reaktivitätsuntersuchungen im Vordergrund stehen. Betrachtet man bei Einkristall-Modellkatalysatoren als Kenngröße für die Reaktivität die *turn over frequency* (TOF [s⁻¹]), so wird die Reaktivität eines Pulverkatalysators meist in der *space time yield* (STY [g_{Produkt}/(h·g_{Katalysator})]) angegeben. Die Herleitung der Umrechnung von STY in TOF ist in *Anhang B* zu finden. Dabei ergibt sich der Zusammenhang von TOF und STY nach

$$TOF = \frac{N_A}{10^{19}m^{-2} \cdot S_{BET} \cdot M_{Cl_2}} \cdot STY. \quad (12.7)$$

Im umgekehrten Fall müsste für das Errechnen einer STY aus der TOF die Masse des Einkristalls eingesetzt werden, was allerdings nicht sinnvoll ist.

Der Vergleich der absoluten Zahlenwerte von Einkristalluntersuchungen (TOF) und Pulvern (STY) ist nicht direkt zielführend, unterscheiden sich die Reaktionsbedingungen doch um mehrere Größenordnungen im Druck und meist auch in der Reaktionstemperatur.

Ein direkterer Vergleich kann mit den Ergebnissen der mikrokinetischen Modellierungen von Referenz [118] erfolgen. Diese wurden unter identischen Reaktionsbedingungen simuliert, bei denen auch die in *Kapitel 10.2* bzw. *11.3.2* beschriebenen Reaktionen untersucht wurden. Hierbei wurden der bereits zuvor für die mechanistischen Untersuchungen aufgestellte Satz an Elementarprozessen (plus die jeweiligen Rückreaktionen) verwendet. Mit diesem „mean field“-Ansatz ist man in der Lage sowohl die Bedeckung der Intermediate auf der Oberfläche während einer Reaktion als auch Informationen über die Reaktivität, wie die Reaktionsgeschwindigkeiten oder die TOF, zu einem bestimmten Zeitpunkt der Reaktion zu erhalten. Jedoch muss man bei diesem Ansatz beachten, dass man gemittelte Bedeckungen und Zustände erhält, die für ideale Durchmischung auf der gesamten Oberfläche gültig sind. Spezielle Oberflächenkonfigurationen und Strukturmerk-

male, wie Inselbildung oder andere sich gegenseitig blockierende Strukturen wie z.B. das in *Kapitel 10.4* vorgestellte Phänomen des in seiner Desorptionstemperatur um 300 K verschobenen, „gefangenen“ Sauerstoffs (O_{trap}), kann man mit dieser Methode nicht erfassen.

Teschner et al. verglichen ihr mikrokinetisches Modell mit den beiden, in dieser Arbeit vorgestellten, Oberflächenorientierungen. Hierbei erhielten sie für einen Sauerstoffpartialdruck von 0.5 mbar und einem Chlorwasserstoffpartialdruck von 2 mbar bei einer Temperatur von 650 K für die $RuO_2(110)$ -Oberfläche eine *TOF* von 0.61 s^{-1} , was im nahezu perfekten Einklang mit dem in dieser Arbeit erhaltenen, experimentellen Wert von 0.6 s^{-1} steht.

Für die (100)-Oberflächenorientierung des Oxids berechneten die Autoren einen Wert für die *TOF* von 1.12 s^{-1} , was nahezu der Verdopplung des Wertes aus den Experimenten entspricht. Als Erklärungsansatz für diese Diskrepanz führten die Autoren eine mögliche Rekonstruktion der $RuO_2(100)$ -Oberfläche durch Ausbildung (110)-artiger Facetten an. Wie bereits in *Kapitel 11.1* beschrieben, ist die (100)-Oxidorientierung in der Lage eine $c(2\times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion durchzuführen, um ihre Oberflächenenergie zu minimieren. Da diese rekonstruierte Phase keine zugänglichen, unterkoordinierten Spezies für die Adsorption von Reaktandgasen bietet, ist sie an der Reaktion nicht beteiligt und setzt die Anzahl an aktiven Plätzen stark herab. Eine Herabsetzung der Anzahl an aktiven Plätzen um 50 % erscheint nicht unrealistisch, betrachtet man STM-Bilder der präparierten Fläche. Je nach Präparationstemperatur kann der Anteil an rekonstruierter Phase den der stöchiometrischen Phase sogar weit überwiegen.

Auch wies die Fläche auf Einkristallen nach mehrmaligem Heizen unter UHV-Bedingungen bis 700 K im LEED-Bild geordnete Reflexe der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion auf. Daher ist es wahrscheinlicher, dass das Vorhandensein oder die Ausbildung der rekonstruierten $c(2\times 2)$ -Phase und nicht die (110)-artige Facettierung der Oberfläche Ursache für die Abweichung der *TOF*-Werte ist, da aufgrund der Rekonstruktion die Anzahl an aktiven Plätzen gegenüber dem theoretischen Wert von 10^{15} Plätzen pro cm^2 stark herabgesetzt wird und somit ein zu geringer Wert für die *TOF* aus dem Experiment errechnet wird.

Auch wenn diese Ergebnisse den Anschein erwecken, dass die gemessenen *TOF*-Werte in hervorragender Übereinstimmung mit den Modellierungen stehen, so sollte hierbei die Aussagekraft nicht überbewertet werden, da auch Modellierungen Paramater zum Anfitzen von Daten freistellen, welche Unsicherheiten und

Variabilität in den Resultaten zur Folge haben können.

Dennoch zeigte auch der Vergleich der mikrokinetischen Modellierung mit den Ergebnissen zur HCl-Oxidation an Pulvern¹ unter Atmosphärendruck gute Übereinstimmung. Aus diesen Messungen erhielten die Autoren eine scheinbare Aktivierungsenergie für die Reaktion von 69 kJ/mol, während die Simulation im Temperaturbereich von 400 K - 673 K eine scheinbare Aktivierungsenergie von knapp 72 kJ/mol aufwies.

Bei der Bestimmung der Reaktionsordnungen bezüglich der einzelnen Reaktandgase wurde unter Reaktionsbedingungen im Flussreaktor für beide Produkte (H₂O und Cl₂) jeweils eine Reaktionsordnung von -1.0 ermittelt, während die der Edukte für HCl bei 0.5 und die für O₂ nahe bei 1 lagen. Während beide Produkte die Reaktion inhibierten (Selbstvergiftung), wurde für Sauerstoffüberschuss die höchste Aktivität gefunden (Promotierung), die mit abnehmendem Sauerstoffgehalt sank. Hieraus schlossen die Autoren, dass es auf der Oberfläche eine optimierte Bedeckung von Sauerstoff und Chlor geben müsste, welche die höchste Aktivität aufweisen sollte. Sie konnten bei hohen Sauerstoffpartialdrücken eine geringe Abnahme der Chlorbedeckung an der Oberfläche von rund 10 % feststellen, was einem verringerten Anteil an Cl_{ot}-Atomen bei zeitgleich erhöhtem Bedeckungsgrad von O_{ot} zugeordnet wurde. Laut DFT-Rechnungen sollte dies zu einer etwas schwächeren Cl_{ot}-Bindung führen, welche eine vereinfachte Chlordesorption zur Folge haben, und somit in einer höheren Aktivität resultieren sollte.

Vergleicht man den Befund der erhöhten Aktivität bei höherem Sauerstoffpartialdruck mit den Aussagen dieser Arbeit, so könnte er in Übereinstimmung mit der dynamischen Situation der Oberfläche bezüglich der Brückenchlorierung stehen. Erhöht man die Sauerstoffbedeckung an der Oberfläche, so sollte der Brückenchlorierungsgrad herunter gehen. Während in einer brückenchlorierten Umgebung für eine dissoziative HCl-Adsorption bereits O_{ot} in direkter Nachbarschaft befindlich sein muss (quasi eindimensionaler Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus), um eine sofortige HCl-Desorption durch die Wasserstoffabstraktion zu unterbinden, wären in einer Umgebung ohne Chlorbrücken die Sauerstoffbrücken in der Lage Wasserstoff zu abstrahieren und abzutransportieren. Somit könnten sie auch Wasserstoff zwischen den 1f-cus-Ru-Reihen vermitteln, womit eine direkte Nachbar-

¹Diese Untersuchungen erfolgten an geträgerten RuO₂/SnO₂-Katalysatoren mit Al₂O₃ als Bindemittel.

schaft zwischen adsorbiertem O_{ot} und „HCl“_{ot} nicht mehr benötigt werden würde (quasi zweidimensionaler Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus). Auch dies sollte sich in einer erhöhten Aktivität der Fläche äußern.

12.2 Vergleich mit dem klassischen Deacon-Prozess

Um die Frage beantworten zu können, warum RuO_2 so ein guter Katalysator für die HCl-Oxidation ist, muss geklärt werden, was dieses Material von anderen unterscheidet. Dazu sollte zunächst verstanden werden, inwiefern das Reaktionsverhalten des klassischen Deacon-Katalysators von modernen RuO_2 -Katalysatoren abweicht. Auf Basis dieser Erkenntnisse sollen im Anschluss Ansätze aus der Literatur aufgezeigt werden, die die grundlegenden Anforderungen beschreiben, die einen Katalysator für die HCl-Oxidation verwendbar machen. Anhand dieser Hauptcharakteristika soll die außerordentliche Stellung von RuO_2 aufgezeigt und abgeschätzt werden, wie viel Verbesserungspotential bei anderen Katalysatorsystemen noch zu erwarten ist.

Der Reaktionsmechanismus für klassische, auf Kupfer basierte Deacon-Katalysatoren wurde von Amrute et al. publiziert [120]. In *Abbildung 12.1* ist der von den Autoren vorgeschlagene Katalysezyklus dargestellt. Im ersten Schritt adsorbiert HCl auf CuO (1) unter der Ausbildung eines $Cu(OH)Cl$ -Spezies. Diese Spezies ist in der Lage Wasser abzuspalten und freizusetzen (2), wobei Sauerstoff aus dem Volumensauerstoff des Oxids verwendet und Cu_2OCl_2 gebildet wird. In diesem Schritt unterscheidet sich das Reaktionsverhalten der Kupfer-Katalysatoren von RuO_2 (siehe auch *Abbildung 10.9* in *Kapitel 10.3*). Auch auf RuO_2 verläuft die Adsorption von Chlorwasserstoff dissoziativ, wobei zunächst eine HO-Spezies (genauer die HO_{br} -Spezies) gebildet wird, welche nach Aufnahme eines weiteren H-Atoms Wasser bilden und von der Fläche desorbieren kann. Die entstandene Lücke wird durch Chlor ersetzt und es bildet sich eine $RuO_{2-x}Cl_x$ -Phase. Während bei Kupfer-Katalysatoren dieser Prozess auch im Volumen abläuft, ist er bei RuO_2 auf die Oberfläche beschränkt (genauer auf die unterkoordinierten Plätze der obersten Lage). Dies stellt die aktive Phase des Katalysators in der HCl-Oxidation über RuO_2 dar. Um eine weitere dissoziative HCl-Adsorption unter

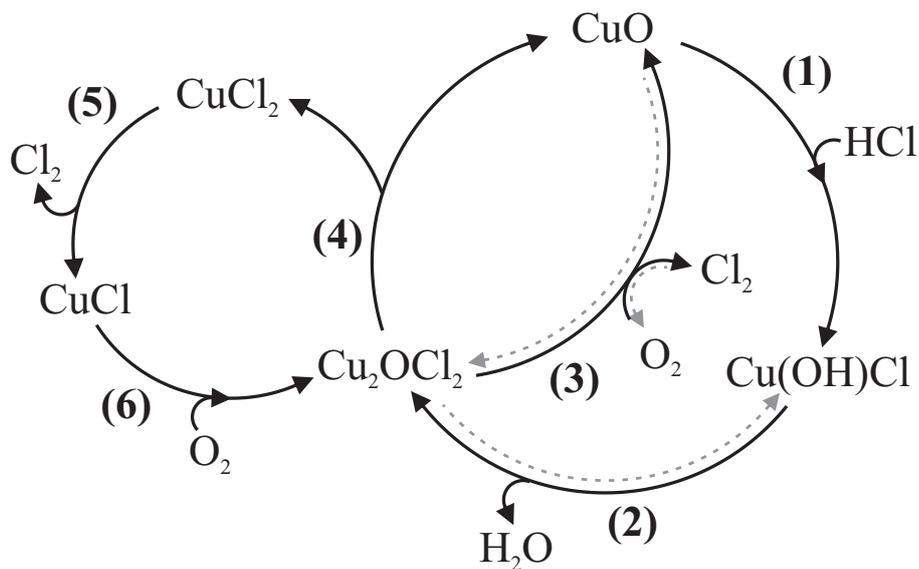


Abbildung 12.1: Katalysezyklus der HCl-Oxidation über dem klassischen Deacon-Katalysator. Ausgegangen von CuO wird der Katalysator im Laufe der Reaktion chloriert, wobei dieser Prozess auch im Volumen stattfindet und ein Oxochlorid gebildet wird. Unter sehr sauerstoffreichen Bedingungen kommt es zur direkten Rückgewinnung des Cu(II)O -Katalysators. Unter weniger sauerstoffreichen Bedingungen findet eine Dekomposition des Oxochlorids statt und flüchtiges Cu(I)Cl wird intermediär gebildet. Geänderte Abbildung nach [120].

der Bildung von Wasser realisieren zu können, muss hierbei auch Sauerstoff (als O_{ot} -Spezies) auf der Fläche sein, der ebenfalls aus der Gasphase adsorbiert ist. Die Zusammensetzung des Katalysators ändert sich also während der Reaktion nicht, einzig die Bedeckungen auf der Oberfläche. Die Bildung von molekularem Chlor erfolgt durch die assoziative Desorption zweier auf der Oberfläche adsorbierter, benachbarter Chloratome.

Im Falle der Kupfer-Katalysatoren ist dies anders. Für das gebildete Oxochlorid (Cu_2OCl_2) eröffnen sich nun zwei Reaktionspfade. Zum einen kann die Reaktion mit Gasphasensauerstoff zur Regeneration des Katalysators (CuO) unter Bildung von molekularem Chlor führen (3), was den Katalysezyklus schließt. Zum anderen kann die Dekomposition zu CuO und $CuCl_2$ stattfinden (4). Das gebildete, zweiwertige $Cu(II)Cl_2$ kann unabhängig von Sauerstoff aus der Gasphase molekulares Chlor freisetzen und sich dabei in einwertiges, unter den hohen Reaktionstemperaturen flüchtiges $Cu(I)Cl$ umwandeln (5). Dieses führt letztendlich zum Verlust der katalytischen Aktivität. Mit Gasphasensauerstoff kann $Cu(I)Cl$ wieder in die Oxochlorid-Phase (Cu_2OCl_2) überführt werden (6), was den Nebenzyklus schließen würde. Dieser Nebenzyklus könnte jedoch unter sehr sauerstoffreichen Reaktionsbedingungen umgangen und die Oxochlorid-Phase direkt in das $Cu(II)O$ zurückgeführt werden, was das Ausbilden der mobilen $Cu(I)Cl$ -Phase unterdrücken und die Aktivität des Katalysators stabilisieren würde.

Amrute et al. schlossen aus den Untersuchungen, dass der Reaktionsmechanismus für einen frischen CuO -Katalysator einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus entspricht. Für gebrauchte Katalysatoren (Oxochloride) oder Kupferchloride als Katalysatoren sprechen die Ergebnisse aus TAP-Experimenten für eine Kombination aus Mars-van-Krevelen- und Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Dies stellt den entscheidenden Unterschied zu RuO_2 -basierten Katalysatoren dar. Läuft die Reaktion bei diesen nur an der Oberfläche nach Langmuir-Hinshelwood ab und bleibt der Katalysator (nach der partiellen Brückenchlorierung) unter Reaktionsbedingungen unverändert, widerfahren die Kupfer-basierten Katalysatoren ständige Änderungen in ihrer Zusammensetzung und es bilden sich unter Reaktionsbedingungen „Multiphasen“. Aufgrund der Flüchtigkeit eines Teils dieser Phasen kommt es zur stetigen Abnahme der katalytischen Aktivität.

Eine Reduktion der Reaktionstemperatur kann zur Unterdrückung der Bildung flüchtiger Intermediate nicht als Mittel der Wahl dienen. Verglichen mit RuO_2 -Katalysatoren ist bei Kupfer-basierten Katalysatoren aufgrund der um eine Grö-

ßenordnung geringeren Aktivität und der um knapp 100 K höher liegenden light-off-Temperatur¹ eine erhöhte Reaktionstemperatur zwingend notwendig. Als vielversprechender Ansatz für einen stabileren, Kupfer-basierten Katalysator wird in der neueren Literatur ein Delafossit-artiger Katalysator (CuAlO_2) beschrieben [121].

Bis heute wurde versucht zahlreiche weitere Katalysatoren wie z.B. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (MT-Chlor-Prozess) in großtechnischen Anwendungen zu etablieren. Auch V_2O_5 -Katalysatoren [122], wie sie derzeit in der Schwefelsäureherstellung eingesetzt werden, sind Bestandteil der Forschung.

Bei all diesen untersuchten Katalysatoren zeigten RuO_2 -basierte Katalysatoren bislang die höchste Aktivität und Langzeitstabilität in der Deacon-Reaktion [123]. Bereits Hisham und Benson [7] haben versucht Deskriptoren für die Aktivität von Materialien in der HCl-Oxidation zu finden. Ihr Ansatz war es, entsprechend ihrer Erkenntnisse der Reaktion über Kupferkatalysatoren, die Reaktion in zwei separate Prozesse, den Chlorierungsprozess (Wechselwirkung mit HCl) und den Dechlorierungsprozess (Wechselwirkung mit Sauerstoff unter Freisetzen von Cl_2), zu unterteilen. Diesem Ansatz zugrunde liegend berechneten sie thermodynamische Parameter für über 50 Metalle. Als Deskriptoren dienten hierbei die Exothermie der Chlorierung gekoppelt mit der Endothermie der Reoxidation (Dechlorierung). Je weniger Energie bei der Chlorierung frei wird (also je schwächer die ausgebildete Chlorbindung), desto einfacher ist die Reoxidation (gleichbedeutend mit der geringeren, benötigten Energie für die Freisetzung von molekularem Chlor). Dieser Ansatz der Beschreibung gilt jedoch genau genommen nur für katalytische Systeme, deren Reaktionsmechanismus analog zu den Kupfer-basierten Katalysatoren auf einem 3D-Mars-van Krevelen-Mechanismus basiert.

Einen ähnlichen Ansatz entwickelten Studt et al. 2010 in DFT-basierten Untersuchungen [119]. Hierbei erarbeiteten sie als Deskriptoren die Adsorptionsenergien für Chlor (entsprechend dem Chlorierungsschritt bei Hisham und Benson) und Sauerstoff (dem Dechlorierungs- oder Reoxidationsschritt entsprechend) an der Oberfläche. Da sie für diese beiden Deskriptoren einen linearen Zusammenhang fanden (Kopplung der beiden Prozesse, Adsorption von Sauerstoff und Desorption von Chlor als geschwindigkeitsbestimmende Schritte), konnten sie die Aktivität

¹Als *light-off-Temperatur* wird die Temperatur bezeichnet bei der 10 % Chlorausbeute erreicht wird.

eines Katalysatormaterials einzig von der Adsorptionsenergie für Sauerstoff beschreiben. Die resultierenden Vulkankurven (volcano plots) beschrieben ebenfalls RuO₂ aufgrund seiner geringen exothermen Adsorptionsenergie für Sauerstoff als bestes Katalysatormaterial. Jedoch zeigte sich, dass auch RuO₂ die Spitze der Vulkankurve (also das Optimum bezüglich dieses Deskriptors) nicht ganz erreicht und somit noch Raum für aktivere Systeme existiert.

Ebenfalls von Amrute et al. durchgeführte Experimente unter atmosphärischen Bedingungen im Flussreaktor [123] mit bislang in der HCl-Oxidation eingesetzten Katalysatoren bestätigte die bereits beschriebene Spitzenposition von RuO₂-basierten Katalysatoren bezüglich der Aktivität (Aktivität: RuO₂ > Cr₂O₃ > CeO₂ ≈ CuO > MnO₂). Zudem untersuchten die Autoren die unterschiedlichen Katalysatoren im Anschluss an die Aktivitätsmessungen in TAP-Experimenten. Es zeigte sich, dass das unterschiedliche transiente Verhalten der Katalysatoren ebenfalls Charakteristika aufwies, die mit der zuvor festgestellten Aktivität korrelierten. Als Deskriptor für die Güte eines Katalysators unter HCl-Oxidationsbedingungen erarbeiteten sie eine limitierte (Oberflächen-) Chlorierung, welche die Langzeitstabilität des Katalysatormaterials gewährleistete. Des Weiteren resultierten auch hieraus die bereits beschriebenen Deskriptoren der schnellen Chlorentwicklung und der einfachen Reoxidation für die Anwendung der Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen.

Vergleicht man diese drei Hauptcharakteristika (oder Deskriptoren) mit den Resultaten dieser Arbeit, so finden sie sich alle auch in den Resultaten der Einkristalluntersuchungen wieder. Die selektive und selbstlimitierende Chlorierung von RuO₂ konnte am Beispiel der (110)- und (100)-Oberflächenorientierungen gezeigt werden. Die teilchlorierte RuO_{2-x}Cl_x-Oberfläche wurde als aktive Phase in der HCl-Oxidation identifiziert. Der Reaktionsmechanismus wurde als Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben, dessen energiereichster Schritt die assoziative Desorption zweier benachbarter Chlor-Atome darstellt. Dieser ist bei hohen Bedeckungen der Oberfläche mit einer erschwerten Adsorption von Sauerstoff gekoppelt und somit stellen beide die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Reaktion dar.

Kapitel 13

Zusammenfassung und Ausblick

Chlor dient als Basischemikalie im modernen Leben. Seine Eigenschaft, Edukte in energiereichere und somit auch aktivere Zwischenstufen überführen zu können, wird heutzutage im großen Maßstab in der chemischen Industrie genutzt. Sie bringt jedoch riesige Abfallprobleme mit sich, da Chlor in fast jedem dritten Endprodukt nicht mehr enthalten ist. Die dabei resultierende Menge an Chlorwasserstoff hingegen hat einen sehr beschränkten Markt und wird hauptsächlich durch Elektrolyseverfahren in Chlor zurück überführt. Diese sind jedoch an einen hohen Energieverbrauch geknüpft. Alternativ zu diesen Verfahren steht die heterogen katalysierte Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Luftsauerstoff, dem Deacon-Prozess. Die dort eingesetzten, Kupfer-basierten Katalysatoren leiden jedoch unter schnell erfolgenden Aktivitätsverlusten bei den benötigten, hohen Reaktionstemperaturen. Als erfolgversprechende Alternative zu den klassischen, bereits seit 1860 bekannten Katalysatoren für die HCl-Oxidation erwiesen sich auf zunächst TiO_2 (Sumitomo Chemical, 1999), später auch auf SnO_2 (Bayer, 2007) geträgerte RuO_2 -Katalysatoren. Bereits bei der elektrochemischen Umsetzung wies RuO_2 als Alleinstellungsmerkmale eine enorme Stabilität und hohe Aktivität auf. Diese lassen sich auch beim heterogen katalysierten Prozess wiederfinden.

Die übergeordnete Fragestellung dieser Arbeit ist die nach dem Grund für diese herausragende Position, die RuO_2 als Katalysator für die HCl-Oxidation einnimmt. Im Hinblick auf die limitierten Ressourcen von Ruthenium und dem daraus resultierenden Bestreben nach alternativen Materialien beschäftigte sich diese

Arbeit mit der Frage, warum RuO₂ solch eine hohe Stabilität und Aktivität aufweist. Hierzu wurden Untersuchungen an Einkristallen auf der bei Pulverkatalysatoren dominierenden RuO₂(110)-Oberfläche durchgeführt. Die dort auf atomarer Ebene erworbenen Erkenntnisse wurden später auf eine weitere dominierende Oberfläche, die (100)-Oberfläche, übertragen und verglichen. Einen ersten Ansatz für die Übertragung der Erkenntnisse auf Pulverkatalysatoren wurde in der Diskussion mit literaturbekannten Ergebnissen von Pulverkatalysatoren vorgestellt.

Stabilität. Bereits zuvor wurde die enorme Stabilität von RuO₂ unter HCl-Oxidationsbedingungen der Chlorierung der Fläche in Brückenposition zugeschrieben. Dies konnte für beide Modelloberflächenorientierungen (110 und 100) in dieser Arbeit bestätigt werden. Die selektive Brückenchlorierung ist hierbei selbstlimitierend und findet nur an der Oberfläche statt, wo unter Chlorwasserstoffbegasung im Hochvakuumbereich ein maximaler Brückenchlorierungsgrad von (75±10) % erhalten wurde. Die Brückenchlorierung erfolgt unter der Bildung von guten Abgangsgruppen aus der Sauerstoffbrücke (CO₂ oder H₂O), wobei der Grad jedoch stark von den Chlorierungsbedingungen abhängt. Die Bildung einer alternierenden Chlor/Sauerstoff-Brückenstruktur stellt die energetisch günstigste Konfiguration dar, wobei sowohl die Chlor-, als auch die Sauerstoffatome stabilisiert werden. Unter UVH-Bedingungen sind diese Chlorbrücken bis zu einer Temperatur von 700 K thermisch stabil.

Verglichen mit anderen reduzierenden Gasen wie H₂ oder CO (Reduktion bei 420 K in 1×10⁻⁵ mbar) ist die Stabilität von RuO₂ gegenüber HCl erheblich höher (bis ca. 600 K für die (100)-orientierte und bis über 655 K für die (110)-orientierte Fläche, jeweils in 1 mbar HCl). Dies ist auf die Stabilität der Chlorbrückenatome bis zu diesen Temperaturen zurückzuführen. Eine weitere Reduktion der Fläche kann erst erfolgen, wenn diese Brückenpositionen wieder durch Sauerstoffatome aus dem Volumen besetzt werden und somit für eine Wasserstoffabstraktion bei der dissoziativen Adsorption von HCl auf der Fläche zur Verfügung stehen.

Sauerstoff ist bereits bei einer Temperatur von 420 K in der Lage Chlorbrücken auf on-top-Position zu verdrängen und dabei selbst wieder die Brückenposition einzunehmen. Die Chlorierung von Sauerstoffbrücken mit molekularem Chlor ist hingegen erschwert und findet unter Hochvakuumbedingungen so gut wie nicht statt. Unter Reaktionsbedingungen, bei denen sowohl die Brückenchlorierung als auch die Dechlorierung erfolgen können, stellt sich an der Oberfläche eine

hochdynamische Situation ein (Beispiel CO-Oxidation auf $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$). Für HCl-Oxidationsbedingungen, die einen hohen Chloranteil auf on-top-Position aufweisen, wird aufgrund der hohen Dynamik und der geringen Sauerstoff-on-top-Bedeckung ein Brückenchlorierungsgrad von 50 % entsprechend der alternierenden Chlor/Sauerstoff-Brückenstruktur postuliert.

Aktivität. In dieser Arbeit zeigte sich, dass beide Modellkatalysatoren bis zu einer Temperatur von 600 K gegenüber der Begasung mit reinem HCl (1 mbar) stabil sind. Die Stabilität erhöht sich noch weiter, sobald Sauerstoff dem Reaktionsgemisch hinzugegeben wird. Unter quasi-stöchiometrischen Reaktionsbedingungen ($\text{HCl} : \text{O}_2 = 4:1$) zeigen sich die Modellkatalysatoren auch bei Temperaturen von 685 K als stabil. Unter oxidierenden Reaktionsbedingungen ($\text{HCl} : \text{O}_2 = 1:4$) kommt es zu einem limitierten Weiterwachsen des Oxids in die Tiefe. Eine mittlere TOF (*turn over frequency*) von 0.6 s^{-1} (d.h. 0.6 Chlormoleküle pro aktivem Katalysatorplatz pro Sekunde werden gebildet) wurde für beide Orientierungen der Oxidoberfläche bei 650 K und Anfangsdrücken von $p(\text{HCl}) = 2 \text{ mbar}$ bzw. $p(\text{O}_2) = 0.5 \text{ mbar}$ ermittelt. Dies lässt einen strukturunabhängigen Reaktionsverlauf vermuten, bei dem eine Massentransportlimitierung aufgrund der niedrigen TOF ausgeschlossen werden kann. Jedoch wurde bei der Ermittlung der TOF der Einfluss der von $\text{RuO}_2(100)$ bekannten $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion nicht berücksichtigt. Da diese Oberflächenrekonstruktion als katalytisch inaktiv gilt und stets mit der katalytisch aktiven Phase zu koexistieren scheint, würde ihr Vorhandensein einen erhöhten Umsatz pro aktivem Katalysatorplatz und somit eine erhöhte TOF für die $\text{RuO}_2(100)$ -Oberflächenorientierung bedeuten.

Reaktionsmechanismus. Um Hinweise auf Gründe für die außerordentliche Aktivität von RuO_2 zu erhalten, wurde sich eingehend mit dem Reaktionsmechanismus auf atomarer Ebene beschäftigt. Hierbei zeigte sich, dass Sauerstoff für eine Chlorbildung aus Chlorwasserstoff zwingend notwendig ist. Sowohl Sauerstoff als auch Chlorwasserstoff adsorbieren auf der Fläche dissoziativ auf den einfach unterkoordinierten Rutheniumatomen (1f-cus-Ru). Der Wasserstofftransfer erfolgt hierbei entweder auf die Sauerstoffbrückenatome oder auf zuvor adsorbierte on-top-Sauerstoffatome, die bei hohem Brückenchlorierungsgrad entscheidend sind. Er ist nur schwach aktiviert und aufgrund der schwachen Bindung von molekularem HCl essenziell für einen Verbleib von HCl auf der Oberfläche. Nach

der Übertragung zweier Wasserstoffatome auf ein Sauerstoffatom wird Wasser gebildet, welches die Fläche bei 420 K verlässt. Nicht umgesetzter, paarweise vorhandener Sauerstoff sowie nach Rücktransfer gebildetes HCl verlassen die Fläche bei rund 400 K bzw. 520 K. Die assoziative Desorption zweier benachbarter on-top-Chloratome erfolgt ab 600 K (Maximum der Desorption liegt bei 700 K), stellt den Schritt mit der höchsten Aktivierungsenergie dar und wird zusammen mit der benötigten Sauerstoffadsorption für die Wasserstoffabstraktion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Reaktion angesehen. Die HCl-Oxidation über RuO₂(110) folgt somit einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, der als quasi-eindimensional betrachtet werden kann, da sämtliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte (dissoziative Adsorption von Sauerstoff sowie assoziative Desorption von Chlor) nur entlang der einfach unterkoordinierten Rutheniumreihen (on-top-Positionen) erfolgen. Die Reaktionsschritte mit Wasserstoffübertragung können jedoch auch über die Sauerstoffbrückenatome erfolgen, welche damit die Kommunikation zwischen den 1f-cus-Rutheniumreihen ermöglichen.

Je nach Brückenchlorierungsgrad können aufgrund dieser Quasi-Eindimensionalität unter Reaktionsbedingungen Regionen entstehen, in denen Sauerstoff „gefangen“ (O_{trap}) wird. Es bilden sich alternierende Cl/O-Strukturen auf den 1f-cus-Rutheniumreihen aus, die eine assoziative Desorption sowohl von Chlor als auch von Sauerstoff verhindern. Dieser gefangene Sauerstoff kann die Fläche nur verlassen, wenn zuvor benachbarte Chloratome die Fläche als Cl₂ verlassen und er sich wieder in direkter Nachbarschaft zu einem weiteren Sauerstoffatom befindet. Unter Reaktionsbedingungen kann er zudem über Wasserstoffübertrag in Wasser umgewandelt werden, eine benachbarte Chlorbrücke verdrängen oder mit einer benachbarten Sauerstoffbrücke unter Bildung von O₂ abreagieren.

Übertragbarkeit auf reale Anwendungen und Ausblick. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sich mit denen auf Pulverproben decken und auf diese übertragen werden können. Die außerordentliche Stabilität von RuO₂ unter HCl-Oxidationsbedingungen lässt sich auf eine selektive, selbstlimitierende Chlorierung der Oberfläche zurückführen. Diese bedingt eine Passivierung der Oberfläche in Brückenposition. Deren Verlust wird derzeit als Beginn der Reduktion des Systems RuO₂ zugeordnet. Dadurch erhält man eine morphologische Stabilität, welche eine langzeitstabile Aktivität mit sich bringt.

Die Rekombination zweier an der Oberfläche erzeugten Chloratome bildet den energiereichsten und einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion. Dieser ist gekoppelt mit der Adsorption von Sauerstoff für die Wasserstoffabstraktion unter Reaktionsbedingungen, da sich unter Reaktionsbedingungen eine hohe Bedeckung an Chlor-Atomen auf der Oberfläche einstellt, die eine dissoziative Adsorption von Sauerstoff erschwert.

Diese Erkenntnisse stellen auch die drei Hauptcharakteristika dar, die derzeit für einen guten Katalysator in der HCl-Oxidation vorausgesetzt werden. Einer der Deskriptoren ist eine limitierte Chlorierung des Katalysators, die lediglich an der Oberfläche stattfindet und die Langzeitstabilität des Katalysators gegenüber Volumenchlorierung gewährleistet. Eine einfache Dechlorierung (Desorption von Chlor) sowie Adsorption von Sauerstoff (Reoxidation bzw. zur Wasserstoffabstraktion) stellen die beiden anderen kritischen Größen bei der HCl-Oxidation dar. Bislang erwies sich RuO₂ als bestes Material in allen drei Punkten, jedoch scheint auch hier das Optimum noch nicht ganz erreicht. Bei derzeit eingesetzten Katalysatoren scheint eine Menge von 1-3 Lagen an RuO₂ auszureichen, um die erwünschte Performanz bei der heterogen katalysierten Umsetzung zu erreichen. Die Übertragung dieser Erkenntnisse auf die Elektrochemie scheint derzeit noch nicht vollzogen. Es steht dort weiterhin die Frage im Raum wie viel Ruthenium tatsächlich benötigt wird und welche Hauptcharakteristika es dabei so außergewöhnlich und unabdingbar machen.

Bei den Modelluntersuchungen der HCl-Oxidation stehen weiterführende Aktivitätsmessungen und deren Simulationen aus. Kenngrößen wie die *turn over frequency* (TOF) und die Reaktionsordnungen der einzelnen Reaktanden gilt es zu ermitteln. Hierbei ist ein kombinierter Ansatz aus Batch-Reaktor-Untersuchungen mit kinetischen Monte-Carlo-Simulationen sehr vielversprechend. Mit ihm können den experimentellen Daten Oberflächenzustände des betrachteten Modellsystems zugeordnet und somit dominierende Merkmale, wie Vergiftungserscheinungen, blockierende Strukturen, etc., direkt sichtbar gemacht werden. Damit erhält man auch die Möglichkeit optimale Reaktionsparameter zu finden und diese einzelnen Oberflächeneffekten direkt zuzuschreiben.

Für Stabilitätsfragen lässt sich der Ansatz der Nanofasern als Modellsystem für Pulverkatalysatoren einsetzen. Kleinste morphologische Änderungen machen sich hierbei direkt bemerkbar und können vorzeitig auf Veränderungen des Kataly-

sators hinweisen, noch bevor dieser merklich an Aktivität verliert. Somit lassen sich Vorhersagen auch von alternativen Katalysatormaterialien über deren Langzeitstabilität unter diversen HCl-Oxidationsbedingungen sowie ihr Chlorierungsverhalten machen und können somit ein Screening sowie die Optimierung von Reaktionsparametern erleichtern.

Ein weiterer interessanter Ansatz mit Aussicht auf bedeutsamen Informationsgewinn sind die Untersuchungen von Rutheniumhydraten als heterogene Katalysatoren. Am Beispiel der Oxidation von Kohlenmonoxid konnte gezeigt werden, dass der Wassergehalt (ca. 10 Gew.%) von RuO₂-Pulverkatalysatoren einen erheblichen, promotierenden Effekt auf die Aktivität haben kann. Die Rolle des Wassers ist hierbei unverstanden, da es sonst bei Oxidationskatalysatoren eigentlich als Katalysatorgift gilt. Zeitgleich sind diese hydratisierten RuO₂-Verbindungen als gute Superkondensatoren bekannt. Eine Korrelation zwischen diesen beiden Eigenschaften wäre ein Novum und könnte einen neuen Verständnisansatz für die hohe Aktivität von Ruthenium-basierten Katalysatoren liefern.

Aufbauend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit könnte man mit den noch zu gewinnenden Erkenntnissen in der Lage sein, den Edelmetallgehalt von Rutheniumkatalysatoren erheblich zu senken oder ihn durch alternative Materialien zu ersetzen. Ein Übertrag auf die Elektrochemie könnte zudem zu einer enormen Einsparung der Energiekosten und damit einer umweltfreundlichen Prozessgenerierung führen.

Teil VI
Anhang

Anhang A

Berechnung der TOF

Für die *turn over frequency* (TOF), die angibt, wie viele Produktmoleküle ($\#Cl_2$) pro aktivem Katalysatorplatz (Kat) pro Sekunde erzeugt werden, gilt

$$TOF = \frac{1}{\#Kat} \cdot \frac{d(\#Cl_2)}{dt} = \frac{1}{\#Kat} \cdot N_A \cdot \frac{d(n_{Cl_2})}{dt}, \quad (A.1)$$

mit N_A als Avogadro-Konstante ($= 6.0 \times 10^{23}$ 1/mol) und $\#Kat$ als Anzahl an katalytisch aktiven Plätzen.

Nach dem idealen Gasgesetz ($pV = nRT$) mit p als Partialdruck, V dem Reaktortvolumen, n der Molzahl, R als allgemeinen Gaskonstante ($= 8.31$ J/mol·K) und T der Gastemperatur folgt

$$\frac{d(n_{Cl_2})}{dt} = \frac{V}{RT} \cdot \frac{d(p_{Cl_2})}{dt}. \quad (A.2)$$

Aufgrund der Reaktionsgleichung gilt für die Änderung des Sauerstoffs mit der Zeit

$$\frac{d(p_{Cl_2})}{dt} = -2 \cdot \frac{d(p_{O_2})}{dt}. \quad (A.3)$$

Nach Einsetzen in *Gleichung A.1* folgt daraus für die TOF

$$TOF = -2 \cdot \frac{V \cdot N_A}{\#Kat \cdot RT} \cdot \frac{d(p_{O_2})}{dt}. \quad (A.4)$$

Die Reaktionszelle des hier eingesetzten Reaktors hatte ein Volumen $V = 2$ dm³, die mittlere Temperatur der Reaktandgase wurde auf 300 K geschätzt. Die Anzahl

der aktiven Plätze für einen Kristall mit einer Oberfläche von 1 cm^2 wurde auf 10^{15} geschätzt.

Anhang B

Zusammenhang von STY und TOF

Für die sogenannte *turn over frequency* (TOF), die angibt, wieviele Produktmoleküle ($\#Cl_2$) pro aktivem Katalysatorplatz ($\#Kat$) pro Sekunde erzeugt werden, gilt

$$TOF = \frac{1}{\#Kat} \cdot \frac{\#Cl_2}{t}. \quad (B.1)$$

Die Anzahl der aktiven Plätze des Katalysators ($\#Kat$) wird für RuO_2 auf $10^{19} m^{-2}$ geschätzt. Die aktive Fläche ergibt sich für Pulverproben aus der spezifischen Oberfläche (nach BET) S_{BET} multipliziert mit der Masse an eingesetztem Katalysator m_{Kat} . Dies führt zu

$$TOF = \frac{1}{10^{19} m^{-2} \cdot S_{BET} \cdot m_{Kat}} \cdot \frac{\#Cl_2}{t}. \quad (B.2)$$

Die Anzahl an Chlormoleküle ($\#Cl_2$) lässt sich über $\frac{m_{Cl_2} \cdot N_A}{M_{Cl_2}}$ mit M_{Cl_2} als Molmasse und N_A als Avogadro-Konstante ausdrücken. Daraus ergibt sich

$$TOF = \frac{1}{10^{19} m^{-2} \cdot S_{BET} \cdot m_{Kat}} \cdot \frac{m_{Cl_2} \cdot N_A}{M_{Cl_2}} \cdot \frac{1}{t}. \quad (B.3)$$

Nach Umformen erhält man

$$TOF = \frac{N_A}{10^{19}m^{-2} \cdot S_{BET} \cdot M_{Cl_2}} \cdot \frac{m_{Cl_2}}{m_{Kat}} \cdot \frac{1}{t}, \quad (B.4)$$

wobei $\frac{m_{Cl_2} \cdot N_A}{M_{Cl_2}} \cdot \frac{1}{t}$ der *space time yield* (STY) entspricht.

Damit ergibt sich schlussendlich für den Zusammenhang zwischen *TOF* und *STY*

$$TOF = \frac{N_A}{10^{19}m^{-2} \cdot S_{BET} \cdot M_{Cl_2}} \cdot STY. \quad (B.5)$$

Anhang C

Ergänzungen zu RuO₂(100) auf Ru(10-10)

Wachstum von RuO₂(100) auf Ru(10-10)

Die Problematik der zunächst nicht reproduzierbaren Oxidation des Ru(10-10)-Kristalls wurde bereits in *Kapitel 11.1.2* angesprochen. Im Folgenden soll auf dieses Wachstum näher eingegangen werden. Mittels diverser Untersuchungsmethoden wurde das Verhalten der Probe unter Oxidationsbedingungen verfolgt und die aufgewachsenen Phasen charakterisiert. Neben SXRD wurde dabei XPS sowie TDS eingesetzt, um die ersten Oxidationen zu verfolgen.

In *Abbildung C.1* sind die TD-Spektren für Sauerstoff ($m/e = 32$) der ersten Oxidationen sowie das Referenzspektrum für RuO₂(100) dargestellt, welches nach Konditionieren des Kristalls durch mehrfaches Oxidieren erhalten werden kann. Die Oxidation erfolgte jeweils bei einer Temperatur von 660 K vor der „Gasdusche“ für 1000 s bei einem Sauerstoffhintergrunddruck¹ von 1×10^{-5} mbar. Durch Heizen auf 1100 K sowie durch anschließendes Sputtern der Probe wurde das jeweilige Oxid entfernt.

Es zeigte sich, dass mit jedem Oxidationsvorgang mehr Sauerstoff die Fläche verließ, zeitgleich veränderte sich auch die Gestalt des Desorptionssignals. Die Intensität des Referenzsignals erscheint nur aufgrund der geänderten Geräteparameter

¹Aufgrund des Einsatzes der Sauerstoffdusche ist der tatsächliche Partialdruck von Sauerstoff an der Probe um einen Faktor von ca. 100 größer als der Hintergrunddruck.

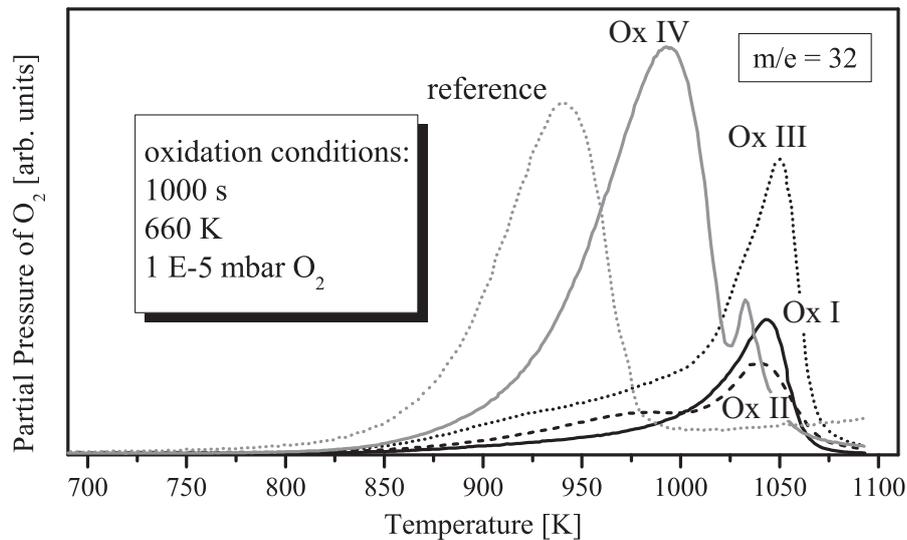


Abbildung C.1: TD-Spektren ($m/e = 32$; $\beta = 5$ K/s) der ersten Präparationen einer RuO₂(100)-Oberfläche auf Ru(10-10).

des Massenspektrometers bei dieser Messung als geringer, betrug tatsächlich ein vielfaches des Signals Ox IV und war um 60 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Diese Abweichung ließ sich auch von TD-Spektren in der Literatur finden [46], deren Desorptionssignal jedoch eine größere Ähnlichkeit mit Signal Ox IV aufweisen als mit der Referenz.

Die Tatsache, dass mit jedem Oxidationsvorgang mehr Oxid auf der Ru(10-10)-Fläche erzeugt wurde, konnte auch mittels SXRD beobachtet werden. In *Abbildung C.2* sind die entsprechenden h-Scans der Untersuchungen gezeigt. Obwohl bei annähernd gleicher Temperatur der Sauerstoffpartialdruck von i über ii nach iv stetig abnahm, war das Signal des Oxidbeugungsreflexes bei $(h, k, l) = (0.88, 0, 1.02)$ für das Oxid iv am ausgeprägtesten. Die geringere Halbwertsbreite (FWHM) des h-Scans dieses Signals deutet auf größere Oxidterrassen, die geringere Halbwertsbreite des korrespondierenden l-Scans für $h = 0.88$ und $k = 0$ auf eine zunehmende Schichtdicke des Oxids hin. Die Signalintensität und die Halbwertsbreiten für das Oxid iii, welches bei einer Temperatur (860 K) präpariert wurde, bei der die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Oxidphase bevorzugt gebildet werden sollte, sprechen für eine Tiefenoxidation bei höheren Temperaturen.

Auch mittels HRCL-Spektroskopie ließ sich bestätigen, dass mit jedem Oxidationsvorgang ein größerer Teil der Substratoberfläche vom Oxid bedeckt wurde. Diese Untersuchungen sind in *Abbildung C.3* gezeigt. Die Präparation der Oxi-

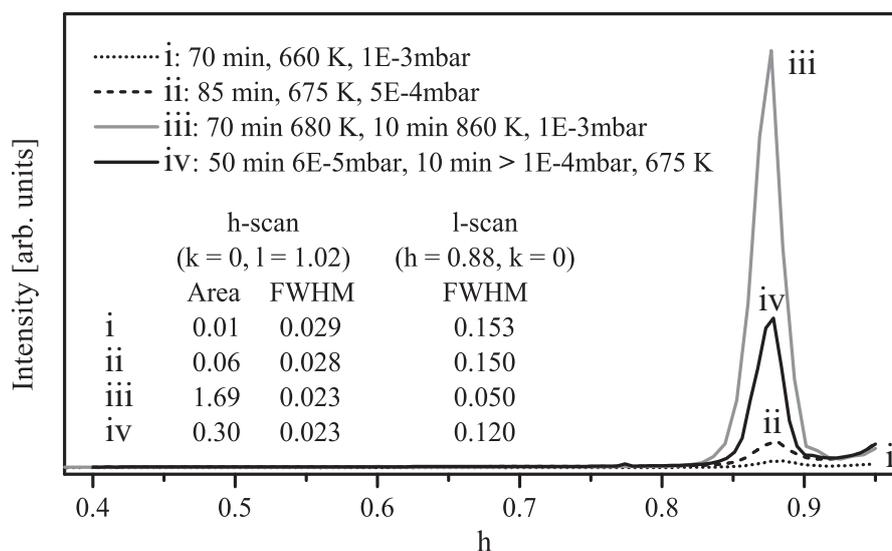


Abbildung C.2: h-Scans der ersten Präparationen einer $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche auf $\text{Ru}(10\text{-}10)$ mit Sauerstoff. Gezeigt sind die h-Scans der Oxidationen zusammen mit den Flächen und Halbwertsbreiten (FWHM) des Oxidbeugungsreflex bei $(h, k, l) = (0.88, 0, 1.02)$ sowie den Halbwertsbreiten (FWHM) der zugehörigen l-Scans für $h = 0.88$ und $k = 0$.

de erfolgte auch hier vor der „Gasdusche“. In den Ru 3d-Spektren war nach den ersten Oxidationsvorgängen deutlich eine Schulter des Rutheniumsubstrats bei 280.05 eV zu sehen. Erst nach mehrfacher Oxidation konnte ein Spektrum erhalten werden wie es hier als Referenz gekennzeichnet ist.

HRCL-Analyse von $\text{RuO}_2(100)$ -Flächen

Einen ersten Ansatz zur Analyse der HRCL-Spektren der $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche zeigt *Abbildung C.4*. In *Abbildung C.4 a)* zu sehen sind die Dekonvolutionen dreier O 1s-Spektren der Chlorierung von $\text{RuO}_2(100)$ mit Wasserstoffvorbelegung (siehe auch *Abbildung 11.7 b)*). In *Abbildung C.4 b)* ist die Dekonvolution einer $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Oxidoberfläche zu sehen. Die Werte für die gefitteten Parameter der einzelnen Spezies sind in *Tabelle C.1* zusammengefasst. Aus der Analyse von *Abbildung C.4 a)* lässt sich vermuten, dass die Zuordnung der Signale analog zur (110) -orientierten Fläche erfolgen kann. Aufgrund seiner Intensität und Lage lässt sich *Peak I* dem Volumensauerstoff zuordnen. Der Rückgang von *Peak II* bei der Bedeckung der Fläche mit Wasserstoff sowie bei der Brückenchlorierung

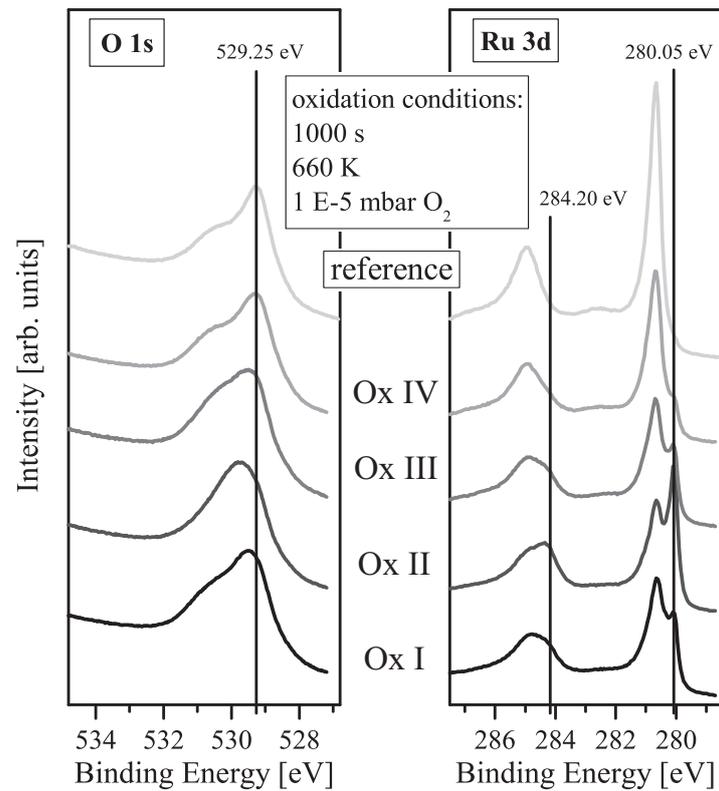


Abbildung C.3: O 1s- und Ru 3d-HRCL-Spektren der ersten Präparationen einer RuO₂(100)-Oberfläche auf Ru(10-10).

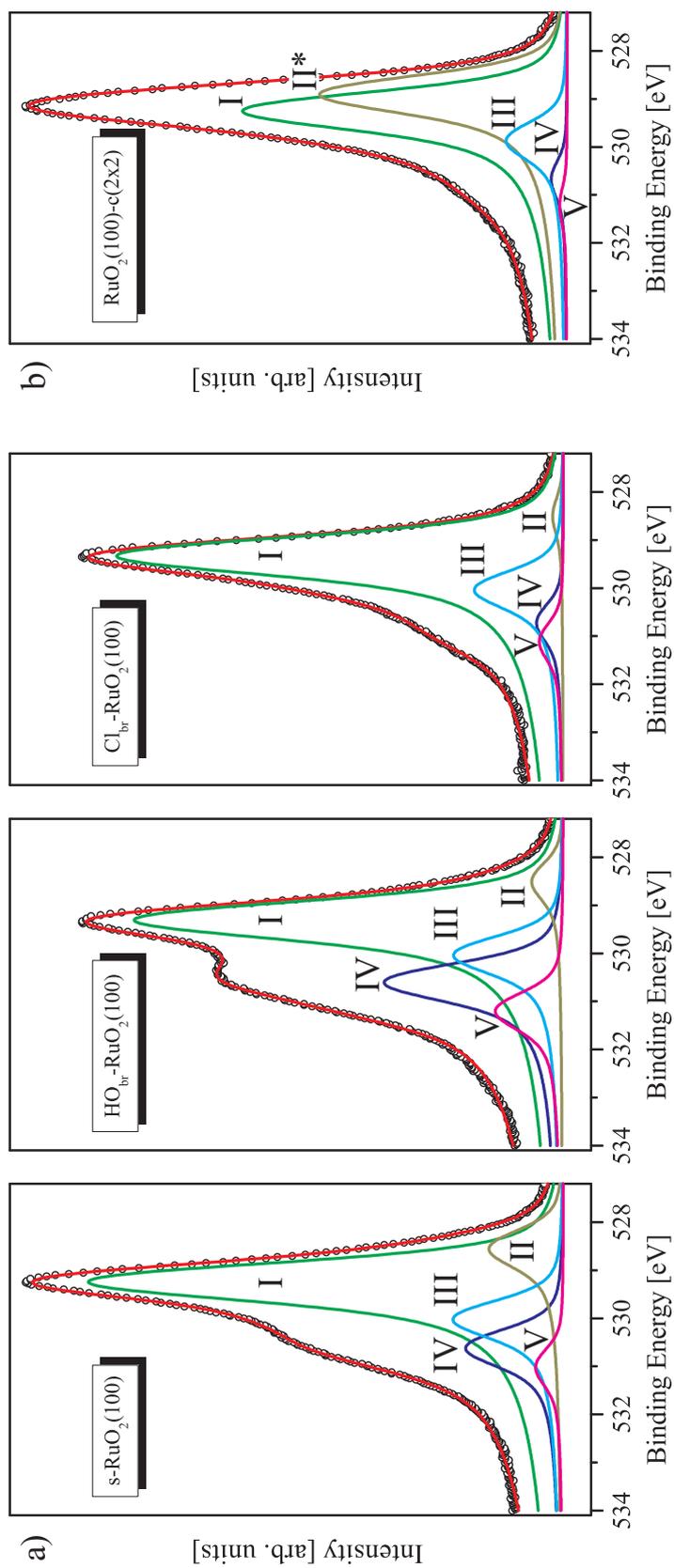


Abbildung C.4: *a)* Dekonvolution der O 1s-Spektren der Chlorierung von RuO₂(100) aus *Abbildung 11.7 b* mit Wasserstoffvorbelegung. *b)* Dekonvolution des O 1s-Spektrums der RuO₂(100)-c(2×2)-Rekonstruktion.

	Peak-Nr.	exp. BE [eV]	exp. shift [eV]	rel. Fläche
a) s-RuO ₂ (100)	I	529.15	Referenz	1
	II	528.50	-0.65	0.16
	III	529.95	0.80	0.23
	IV	530.55	1.40	0.20
	V	530.95	1.80	0.06
HO _{br} -RuO ₂ (100)	I	529.25	Referenz	1
	II	528.45	-0.80	0.07
	III	529.95	0.70	0.26
	IV	530.55	1.30	0.42
	V	531.15	1.90	0.16
Cl _{br} -RuO ₂ (100)	I	529.25	Referenz	1
	II	528.45	-0.80	0.02
	III	529.95	0.70	0.20
	IV	530.65	1.40	0.06
	V	531.05	1.80	0.05
b) RuO ₂ (100)-c(2×2)	I	529.20	Referenz	1
	II*	528.85	-0.35	0.76
	III	529.80	0.60	0.19
	IV	530.60	1.40	0.05
	V	531.15	1.95	0.02

Tabelle C.1: Zusammenfassung der Dekonvolutionen aus *Abbildung C.4*. Für einen ersten Ansatz wurden für alle Spezies konstante Werte für Lorentz- (LFWHM = 0.39) und Gaussfaktoren (GFWHM = 0.66) sowie für die Asymmetrie-Terme ($\alpha = 0.15$) verwendet. Dabei wurde zunächst bewusst vernachlässigt, dass durch Wasserstoffbrückenbindungen Peakverbreiterungen auftreten können.

deutet darauf hin, dass es sich hierbei um den korrespondierenden Peak zur Sauerstoffbrückenspezies handelt. Die Lage von *Peak III* und dessen geringe Intensitätsänderung sprechen für eine chemisorbierte Sauerstoffphase auf Ru(10-10), wie sie bereits in der Literatur beschrieben wurde [115]. Die Intensitätszunahme von *Peak IV* nach der Wasserstoffbehandlung der Fläche bei Raumtemperatur und die Abnahme nach der Brückenchlorierung deuten auf eine, durch Wasserstoff beeinflusste Sauerstoffbrückenspezies hin. Hierbei liegt der Verdacht nahe, dass es sich um das korrespondierende Signal der HO_{br}-Spezies handelt. Bei *Peak V* scheint es sich ebenfalls um eine durch Wasserstoff beeinflusste Sauerstoffspezies zu handeln. Aufgrund der größten Verschiebung zu hohen Bindungsenergien könnte es sich hierbei um das Signal zugehörig zu einer Wasserspezies handeln. Es lässt sich jedoch nicht abschätzen, ob es sich hierbei um ein intaktes Wassermolekül handelt oder auf welchem Adsorptionsplatz es sich befindet. Eine Zusammenfassung dieser Zuordnungen und einen Vergleich mit der (110)-orientierten Fläche findet sich in *Tabelle C.2* wieder. Es darf hierbei jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass die koexistierende, c(2×2)-rekonstruierte Oxidphase keinem dieser Signal zugeordnet werden konnte. Hierfür wurde das Oxidwachstum bei

Zuordnung (100)	exp. BE [eV] (100)	lit. BE [eV] (110) ^a	Zuordnung (110)
O _{bulk}	529.20	529.2	O _{bulk}
O _{br}	528.45	528.4	O _{br}
O _{chem}	529.95/529.85 ^b	529.8	O _{chem}
O _{br} -H	530.55	530.4	O _{br} -H
„O-H ₂ “	531.05	531.9	O _{ot} -H ₂

Tabelle C.2: Vergleich der Signale der RuO₂(100)-Oberfläche mit denen der RuO₂(110)-Oberfläche. ^aDaten aus [73], ^bDaten aus [115].

höheren Temperaturen (880 K) durchgeführt, unter denen die Ausbildung der c(2×2)-Rekonstruktion bevorzugt sein sollte. Die in *Abbildung C.4 b*) gezeigte Entfaltung des Spektrums unterscheidet sich hierbei in Lage und Intensität von *Peak II* (daher hierbei auch als *Peak II** gekennzeichnet). Dieser ist deutlich zu höheren Bindungsenergien verschoben und weist eine Fläche ähnlich der des Volumensauerstoffs auf. Daher wird vermutet, dass er nicht der selben Spezies wie in den Spektren aus *Abbildung C.4 a*) (dort war es die O_{br}-Spezies) zugeordnet werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Chlorine Industry Review 2009-2010; *Euro Chlor* **2010**, www.eurochlor.org.
- [2] Positionen zur Chemie mit Chlor; *Verband der Chemischen Industrie* **2010**, www.vci.de.
- [3] MacLeod, R. M.; The Alkali Acts Administration, 1863-84: The Emergence of the Civil Scientist; *Victorian Studies* **1965**, *9*, 85–112.
- [4] Faber, M.; Jöst, F.; Manstetten, R.; Müller-Fürstenberger, G.; Kuppelproduktion und Umweltpolitik: Eine Fallstudie zur Chlorchemie und zur Schwefelsäureindustrie; *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 497–505.
- [5] Deacon, H. *Manufacture of chlorine* U.S. Patent, 85,370, **1868**.
- [6] Deacon, H. *Improvement in manufacture of chlorine* U.S. Patent, 165,802, **1875**.
- [7] Hisham, M.; Benson, S.; Thermochemistry of the Deacon Process; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6194–6198.
- [8] Pan, H. Y.; Minet, R. G.; Benson, S. W.; Tsotsis, T. T.; Process for Converting Hydrogen Chloride to Chlorine; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 2996–3003.
- [9] Nieken, U.; Watzenberger, O.; Periodic operation of the Deacon process; *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 2619–2626.
- [10] Oblad, A. G.; The Kel-Chlor Process; *Ind. Eng. Chem.* **1969**, *61*, 23–26.
- [11] Kiyoura, T. *Manufacturing process of chlorine* U.S. Patent, 4,822,589, **1989**.

- [12] Trasatti, S.; Electrocatalysis: understanding the success of DSA; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2377–2385.
- [13] Jörissen, J.; Turek, T.; Weber, R.; Chlorherstellung mit Sauerstoffverzehrkathoden. Energieeinsparung bei der Elektrolyse; *ChiuZ* **2011**, *45*, 172–183.
- [14] Hibi, T. *Process for producing chlorine* U.S. Patent, 5,871,707, **1999**.
- [15] Iwanaga, K.; Seki, K.; Hibi, T.; Issoh, K.; Suzuta, T.; Nakada, M.; Mori, Y.; Abe, T.; The Development of Improved Hydrogen Chloride Oxidation Process; *Sumitomo Kagaku* **2004**, *1*, 1–11.
- [16] Seki, K.; Development of RuO₂/Rutile-TiO₂ Catalyst for Industrial HCl Oxidation Process; *Catal. Surv. Asia* **2010**, *14*, 168–175.
- [17] Wolf, A. *Processes for the preparation of chlorine by gas phase oxidation* U.S. Patent, 0274897 A1, **2007**.
- [18] Mondelli, C.; Amrute, A. P.; Krumeich, F.; Schmidt, T.; Pérez-Ramírez, J.; Shaped RuO₂/SnO₂-Al₂O₃ Catalyst for Large-Scale Stable Cl₂ Production by HCl Oxidation; *ChemCatChem* **2011**, *3*, 657–660.
- [19] Platinum 2010 Interim Review; *Johnson Matthey* **2010**, www.platinum.matthey.com.
- [20] Seltene Metalle; *Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften* **2010**, *41*.
- [21] Christmann, K. *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Topics in Physical Chemistry; Springer, 1991.
- [22] Krause, P. P. T. *In-situ HCl-Oxidation auf RuO₂(110) - Eine Massenspektroskopische Untersuchung* BSc-Thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2009**.
- [23] Robinson, I. K.; Tweet, D. J.; Surface X-ray Diffraction; *Rep. Prog. Phys.* **1992**, *55*, 599–651.
- [24] Robinson, I. K.; Crystal truncation rods and surface roughness; *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 3830–3836.

- [25] Feidenhans'l, R.; Surface structure determination by X-ray diffraction; *Surf. Sci. Rep.* **1989**, *10*, 105–188.
- [26] Vickermann, J., Gilmore, I., Eds. *Surface Analysis: The Principal Techniques*; John Wiley & Sons Ltd, 2nd ed., 2009.
- [27] Ertl, G.; Küppers, J. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*; VCH-Weinheim, 1985.
- [28] Seah, M. P.; Dench, W. A.; Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids; *Surf. Interf. Anal.* **1979**, *1*, 2–11.
- [29] Pendry, J.; Reliability factors for LEED calculations; *J. Phys. C* **1980**, *13*, 937–944.
- [30] Moritz, W.; Effective calculation of LEED intensities using symmetry-adapted functions; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1984**, *17*, 353–362.
- [31] Stierle, A.; Delheusy, M.; Rohrlack, S. F.; Over, H.; Unveröffentlichte Ergebnisse; *ANKA Karlsruhe* **2009**.
- [32] Balmes, O.; van Rijn, R.; Wermeille, D.; Resta, A.; Petit, L.; Isern, H.; Dufrane, T.; Felici, R.; The ID03 surface diffraction beamline for in-situ and real-time X-ray investigations of catalytic reactions at surfaces; *Catal. Today* **2009**, *145*, 220–226.
- [33] Einstein, A. *Fundamental Ideas and Problems of the Theory of Relativity* Nobel lecture, **1921**.
- [34] Siegbahn, K. *Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter* Nobel lecture, **1981**.
- [35] Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications*; Springer, 2003.
- [36] Koopmans, T.; Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms; *Physica* **1934**, *1*, 104–113.

- [37] Over, H.; Seitsonen, A.; Lundgren, E.; Smedh, M.; Andersen, J.; On the origin of the Ru-3d_{5/2} satellite feature from RuO₂(110); *Surf. Sci.* **2002**, *504*, L196–L200.
- [38] Nyholm, R.; Andersen, J. N.; Johansson, U.; Jensen, B. N.; Lindau, I.; Beamline I311 at MAX-LAB: a VUV/soft X-ray undulator beamline for high resolution electron spectroscopy; *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **2001**, *467-468*, 520–524.
- [39] Adams, D. L.; Andersen, J. N.; FitXPS; *Aarhus University* **2001**.
- [40] Bludau, H. *Strukturuntersuchungen an den Systemen Cs/Ru(0001) und Cs+O/Ru(0001)* PhD thesis, FU Berlin, **1992**.
- [41] Wendt, S. *Komplexe Redox-Chemie auf der RuO₂(110)-Oberfläche* PhD thesis, FU Berlin, **2002**.
- [42] Rard, J. A.; Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species; *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 1–39.
- [43] Over, H.; Rutheniumdioxide, a fascinating material for atomic scale surface chemistry; *Appl. Phys. A* **2002**, *75*, 37–44.
- [44] Over, H.; Surface Chemistry of Ruthenium Dioxide in Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis: From Fundamental to Applied Research; *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3356–3426.
- [45] Zang, L.; Kisch, H.; Room Temperature Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Hydrous Ruthenium Dioxide; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3921–3922.
- [46] Kim, Y.; Schwegmann, S.; Seitsonen, A.; Over, H.; Epitaxial growth of RuO₂(100) on Ru(10 $\bar{1}$ 0): surface structure and other properties; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2205–2211.
- [47] Kim, Y.; Over, H.; Krabbes, G.; Ertl, G.; Identification of RuO₂ as the active phase in CO oxidation on oxygen-rich ruthenium surfaces; *Top. Catal.* **2001**, *14*, 95–100.

- [48] López, N.; Gómez-Segura, J.; Marín, R.; Pérez-Ramírez, J.; Mechanism of HCl oxidation (Deacon process) over RuO₂; April **2008**, *255*(1), 29–39.
- [49] Assmann, J.; Narkhede, V.; Breuer, N. A.; Muhler, M.; Seitsonen, A. P.; Knapp, M.; Crihan, D.; Farkas, A.; Mellau, G.; Over, H.; Heterogeneous oxidation catalysis on ruthenium: bridging the pressure and materials gaps and beyond; *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 184017.
- [50] Blume, R.; Hävecker, M.; Zafeiratos, S.; Teschner, D.; Kleimenov, E.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Barinov, A.; Dudin, P.; Kiskinova, M.; Catalytically active states of Ru(0001) catalyst in CO oxidation reaction; *J. Catal.* **2006**, *239*, 354–361.
- [51] Blume, R.; Hävecker, M.; Zafeiratos, S.; Teschner, D.; Vass, E.; Schnörch, P.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Lizzit, S.; Dudin, P.; Barinov, A.; Kiskinova, M.; Monitoring in situ catalytically active states of Ru catalysts for different methanol oxidation pathways; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3648–3657.
- [52] Boettcher, A.; Niehus, H.; Schwegmann, S.; Over, H.; Ertl, G.; CO oxidation reaction over oxygen-rich Ru(0001) surfaces; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 11185–11191.
- [53] Boettcher, A.; Rogozia, M.; Niehus, H.; Over, H.; Ertl, G.; Transient Experiments on CO₂ Formation by the CO Oxidation Reaction over Oxygen-Rich Ru(0001) Surfaces; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6267–6271.
- [54] Blume, R.; Niehus, H.; Conrad, H.; Boettcher, A.; Aballe, L.; Gregoriatti, L.; Barinov, A.; Kiskinova, M.; Identification of subsurface oxygen species created during oxidation of Ru(0001); *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14052–14058.
- [55] Reuter, K.; Stampfl, C.; Verónica Ganduglia-Pirovano, M.; Scheffler, M.; Atomistic description of oxide formation on metal surfaces: the example of ruthenium; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *352*, 311–317.
- [56] Flege, J. I.; Hrbek, J.; Sutter, P.; Structural imaging of surface oxidation and oxidation catalysis on Ru(0001); *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 165407.

- [57] Flege, J. I.; Sutter, P.; Nanoscale analysis of Ru(0001) oxidation using low-energy and photoemission electron microscopy; *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 314018.
- [58] Peden, C.; Goodman, D.; Kinetics of CO Oxidation over Ru(0001); *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1360–1365.
- [59] Gao, F.; Goodman, D. W.; CO oxidation over ruthenium: identification of the catalytically active phases at near-atmospheric pressures; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6688–6697.
- [60] Rosenthal, D.; Girsdsies, F.; Timpe, O.; Blume, R.; Weinberg, G.; Teschner, D.; Schlögl, R.; On the CO-Oxidation over Oxygenated Ruthenium; *Z. Phys. Chem.* **2009**, *223*, 183–208.
- [61] Aßmann, J.; Crihan, D.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Löffler, E.; Muhler, M.; Narkhede, V.; Over, H.; Schmid, M.; Seitsonen, A. P.; Varga, P.; Understanding the Structural Deactivation of Ruthenium Catalysts on an Atomic Scale under both Oxidizing and Reducing Conditions; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *117*, 939–942.
- [62] Madhavaram, H.; Idriss, H.; Wendt, S.; Kim, Y.; Knapp, M.; Over, H.; Aßmann, J.; Löffler, E.; Muhler, M.; Oxidation Reactions over RuO₂: A Comparative Study of the Reactivity of the (110) Single Crystal and Polycrystalline Surfaces; *J. Catal.* **2001**, *202*, 296–307.
- [63] Over, H.; Muhler, M.; Catalytic CO oxidation over ruthenium - bridging the pressure gap; *Progr. Surf. Sci.* **2003**, *72*, 3–17.
- [64] Over, H.; Kim, Y.; Seitsonen, A.; Wendt, S.; Lundgren, E.; Schmid, M.; Varga, P.; Morgante, A.; Ertl, G.; Atomic-Scale Structure and Catalytic reactivity of the RuO₂(110) surface; *Science* **2000**, *287*, 1474–1476.
- [65] Seitsonen, A. P.; Over, H.; Intimate interplay of theory and experiments in model catalysis; *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1717–1723.
- [66] Kim, Y. D.; Seitsonen, A. P.; Wendt, S.; Wang, J.; Fan, C.; Jacobi, K.; Over, H.; Ertl, G.; Characterization of Various Oxygen Species on an Oxide Surface: RuO₂(110); *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3752–3758.

- [67] Kim, Y.; Seitsonen, A.; Over, H.; Adsorption characteristics of CO and N₂ on RuO₂(110); *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 115419.
- [68] Over, H.; Seitsonen, A. P.; Lundgren, E.; Schmid, M.; Varga, P.; Experimental and simulated STM images of stoichiometric and partially reduced RuO₂(110) surfaces including adsorbates; *Surf. Sci.* **2002**, *515*, 143–156.
- [69] Herd, B. *Initiales Wachstum von RuO₂ auf Ru(0001) - Voraussichtlicher Titel* PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, **to be published**.
- [70] Knapp, M. *Die Schlüsselrolle des Wasserstoffs im Reaktionsverhalten einer oxidischen Katalysatoroberfläche am Beispiel von RuO₂(110)* PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2006**.
- [71] He, Y. B.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Over, H.; Ru(0001) model catalyst under oxidizing and reducing reaction conditions: in-situ high pressure surface X-ray diffraction study; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21825–21830.
- [72] Over, H.; Seitsonen, A.; Lundgren, E.; Schmid, M.; Varga, P.; Direct imaging of catalytically important processes in the oxidation of CO over RuO₂(110); *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11807–11808.
- [73] Knapp, M.; Crihan, D.; Seitsonen, A.; Lundgren, E.; Resta, A.; Andersen, J.; Over, H.; Complex Interaction of Hydrogen with RuO₂(110) Surface; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5363–5373.
- [74] Crihan, D.; Knapp, M.; Seitsonen, A. P.; Over, H.; Comment on „Interaction of Hydrogen with RuO₂(110) Surfaces: Activity Differences between Various Oxygen Species“; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22947–22947.
- [75] Wendt, S.; Knapp, M.; Over, H.; The Role of Weakly Bound On-Top Oxygen in the Catalytic CO Oxidation Reaction over RuO₂(110); *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1537–1541.
- [76] Wang, J.; Fan, C.; Sun, Q.; Reuter, K.; Jacobi, K.; Scheffler, M.; Ertl, G.; Surface coordination chemistry: Dihydrogen versus hydride complexes on RuO₂(110) ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2151–2154.
- [77] Knapp, M.; Crihan, D.; Seitsonen, A. P.; Resta, A.; Lundgren, E.; Andersen, J. N.; Schmid, M.; Varga, P.; Over, H.; Unusual process of water formation

- on RuO₂(110) by hydrogen exposure at room temperature; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14007–14010.
- [78] Knapp, M.; Crihan, D.; Seitsonen, A.; Over, H.; Hydrogen Transfer Reaction on the Surface of on Oxide Catalyst; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3236–3237.
- [79] Wendt, S.; Seitsonen, A.; Over, H.; Catalytic activity of RuO₂(110) in the oxidation of CO; *Catal. Today* **2003**, *85*, 167–175.
- [80] Wendt, S.; Seitsonen, A.; Kim, Y.; Knapp, M.; Idris, H.; Over, H.; Complex redox chemistry on the RuO₂(110) surface: experiment and theory; *Surf. Sci.* **2002**, *505*, 137–152.
- [81] Over, H.; Knapp, M.; Lundgreen, E.; Seitsonen, A.; Schmid, M.; Varga, P.; Visualization of Atomic Processes on Rutheniumdioxide using Scanning Tunneling Microscopy; *Chem. Phys. Chem* **2004**, *5*, 167–174.
- [82] Seitsonen, A. P.; Kim, Y. D.; Knapp, M.; Wendt, S.; Over, H.; CO adsorption on the reduced RuO₂(110) surface: Energetics and structure; *Phys. Rev. B* **2001**, *65*, 035413.
- [83] Arikawa, T.; Murakami, Y.; Takasu, Y.; Simultaneous determination of chlorine and oxygen evolving at RuO₂/Ti and RuO₂-TiO₂/Ti anodes by differential electrochemical mass spectroscopy; *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 511–516.
- [84] Trasatti, S.; Physical electrochemistry of ceramic oxides; *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 225–241.
- [85] Faita, G.; Fiori, G.; Anodic discharge of chloride ions on oxide electrodes; *J. Appl. Electrochem.* **1972**, *2*, 31–35.
- [86] Augustynski, J.; Balsenc, L.; Hinden, J.; X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of RuO₂-Based Film Electrodes; *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 1093–1097.
- [87] Crihan, D.; Knapp, M.; Zweidinger, S.; Lundgren, E.; Weststrate, C. J.; Andersen, J. N.; Seitsonen, A. P.; Over, H.; Stable Deacon Process for HCl-Oxidation Over RuO₂; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2131–2134.

- [88] Crihan, D. *HCl-Oxidation auf RuO₂(110): Neuartiger Deacon Prozess* PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2007**.
- [89] Zweidinger, S. *Die Chlorierung der RuO₂(110)-Oberfläche mit HCl* Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2008**.
- [90] Hofmann, J. P. *Structural Dynamics of Chlorinated Ruthenium Dioxide Model Catalysts under Reaction Conditions* PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2009**.
- [91] Hofmann, J. P.; Heß, F.; Goritzka, J.; Unveröffentlichte Ergebnisse; *Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen* **2010**.
- [92] Hofmann, J. P.; Unveröffentlichte Ergebnisse; *Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen* **2009**.
- [93] Schmid, M.; Rohrlack, S. F.; Knapp, M.; Over, H.; Varga, P.; Unveröffentlichte Ergebnisse; *Institut für Allgemeine Physik, TU Wien* **2008**.
- [94] Hofmann, J. P.; Zweidinger, S.; Knapp, M.; Seitsonen, A. P.; Schulte, K.; Andersen, J. N.; Lundgren, E.; Over, H.; Hydrogen-Promoted Chlorination of RuO₂(110); *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10901–10909.
- [95] Hofmann, J. P.; Zweidinger, S.; Seitsonen, A. P.; Farkas, A.; Knapp, M.; Balmes, O.; Lundgren, E.; Andersen, J. N.; Over, H.; Dynamic response of chlorine atoms on a RuO₂(110) model catalyst surface; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15358–15366.
- [96] Heß, F.; Unveröffentlichte Ergebnisse; *Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen* **2011**.
- [97] Preyss, W.; Ebinger, H. D.; Fick, D.; Polenz, C.; Polivka, B.; Saier, V.; Veith, R.; Weindel, C.; Jänsch, H. J.; Adsorption of chlorine on Ru(0001) and codesorption with lithium; *Surf. Sci.* **1997**, *373*, 33–42.
- [98] Hofmann, J. P.; Rohrlack, S. F.; Heß, F.; Goritzka, J. C.; Krause, P. P. T.; Seitsonen, A. P.; Moritz, W.; Over, H.; Adsorption of chlorine on Ru(0001) – A combined density functional theory and quantitative low energy electron diffraction study; *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 297–304.

- [99] Zweidinger, S.; Hofmann, J. P.; Balmes, O.; Lundgren, E.; Over, H.; In situ studies of the oxidation of HCl over RuO₂ model catalysts: Stability and reactivity; *J. Catal.* **2010**, *272*, 169–175.
- [100] Farkas, A. *In situ IR spectroscopic studies of the CO oxidation reaction over a ruthenium model catalyst* PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2008**.
- [101] Farkas, A.; Mellau, G. C.; Over, H.; Novel Insight in the CO Oxidation on RuO₂(110) by in Situ Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14341–14355.
- [102] Wang, H.; Schneider, W. F.; Effects of coverage on the structures, energetics, and electronics of oxygen adsorption on RuO₂(110); *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 064706.
- [103] Over, H.; Balmes, O.; Lundgren, E.; Direct comparison of the reactivity of the non-oxidic phase of Ru(0001) and the RuO₂ phase in the CO oxidation reaction; *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 298–303.
- [104] Over, H.; Balmes, O.; Lundgren, E.; In situ structure-activity correlation experiments of the ruthenium catalyzed CO oxidation reaction; *Catal. Today* **2009**, *145*, 236–242.
- [105] Zweidinger, S.; Crihan, D.; Knapp, M.; Hofmann, J. P.; Seitsonen, A. P.; Weststrate, C. J.; Lundgren, E.; Andersen, J. N.; Over, H.; Reaction Mechanism of the Oxidation of HCl over RuO₂(110); *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9966–9969.
- [106] Seitsonen, A. P.; Over, H.; Oxidation of HCl over TiO₂-Supported RuO₂: A Density Functional Theory Study; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22624–22629.
- [107] Heß, F. *Kinetische Monte-Carlo-Simulationen zum Deacon-Prozess über RuO₂(110)* MSc-Thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2011**.
- [108] Nieminen, R. M.; Jansen, A. P. J.; Monte Carlo simulations of surface reactions; *Appl. Catal., A* **1997**, *160*, 99–123.

- [109] Hess, F.; Krause, P. P. T.; Rohrlack, S. F.; Hofmann, J. P.; Farkas, A.; Over, H.; One-dimensional confinement in heterogeneous catalysis: Trapped oxygen on RuO₂(110) model catalysts; *Surf. Sci.* **2012**, *606*, L69–L73.
- [110] Over, H.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Schmid, M.; Varga, P.; Unveröffentlichte Ergebnisse; *Institut für Allgemeine Physik, TU Wien* **2000**.
- [111] Zhang, H. J.; Lu, B.; Lu, Y. H.; Xu, Y. F.; Li, H. Y.; Bao, S. N.; He, P.; Growth of RuO₂ thin layer on Ru studied by scanning tunneling microscopy; *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 2297–2301.
- [112] Knapp, M.; Seitsonen, A.; Kim, Y.; Over, H.; Catalytic Activity of the RuO₂(100) Surface in the Oxidation of CO; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14392–14397.
- [113] Blume, R.; Christen, W.; Niehus, H.; Rademann, K.; The Formation of Intermediate Oxygen States on Ru(10-10) at High Pressures; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4774–4779.
- [114] Schwegmann, S.; Seitsonen, A. P.; Renzi, V. D.; Dietrich, H.; Bludau, H.; Gierer, M.; Over, H.; Jacobi, K.; Scheffler, M.; Ertl, G.; Oxygen adsorption on the Ru(10-10) surface: Anomalous coverage dependence; *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 15487–15495.
- [115] Baraldi, A.; Lizzit, S.; Comelli, G.; Paolucci, G.; Oxygen adsorption and ordering on Ru(10 $\bar{1}$ 0); *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 115410.
- [116] Pérez-Ramírez, J.; Mondelli, C.; Schmidt, T.; Schluter, O. F.-K.; Wolf, A.; Mleczko, L.; Dreier, T.; Sustainable chlorine recycling via catalysed HCl oxidation: from fundamentals to implementation; *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4786–4799.
- [117] Hevia, M. A. G.; Amrute, A. P.; Schmidt, T.; Pérez-Ramírez, J.; Transient mechanistic study of the gas-phase HCl oxidation to Cl₂ on bulk and supported RuO₂ catalysts; *J. Catal.* **2010**, *276*, 141–151.
- [118] Teschner, D.; Farra, R.; Yao, L.; Schlögl, R.; Soerijanto, H.; Schomäcker, R.; Schmidt, T.; Szentmiklósi, L.; Amrute, A. P.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez,

- J.; Novell-Leruth, G.; López, N.; An integrated approach to Deacon chemistry on RuO₂-based catalysts; *J. Catal.* **2012**, *285*, 273–284.
- [119] Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Hansen, H. A.; Man, I. C.; Rossmeisl, J.; Bligaard, T.; Volcano Relation for the Deacon Process over Transition-Metal Oxides; *ChemCatChem* **2010**, *2*, 98–102.
- [120] Amrute, A. P.; Mondelli, C.; Hevia, M. A. G.; Pérez-Ramírez, J.; Temporal Analysis of Products Study of HCl Oxidation on Copper- and Ruthenium-Based Catalysts; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *115*, 1056–1063.
- [121] Mondelli, C.; Amrute, A. P.; Schmidt, T.; Pérez-Ramírez, J.; A delafossite-based copper catalyst for sustainable Cl₂ production by HCl oxidation; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7173–7175.
- [122] Tarabanko, V.; Tarabanko, N.; Koropachinskaya, N.; Using vanadium catalysts for the oxidation of hydrogen chloride with molecular oxygen; *Catalysis in Industry* **2010**, *2*, 259–265.
- [123] Amrute, A. P.; Mondelli, C.; Hevia, M. A. G.; Pérez-Ramírez, J.; Mechanism-Performance Relationships of Metal Oxides in Catalyzed HCl Oxidation; *ACS Catal.* **2011**, *1*, 583–590.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Syntheseroute der Polyurethandarstellung.	4
3.1	Abgeänderte technische Zeichnung des Massenspektrometers mit Erlaubnis der Firma HIDEN-Analytical [22].	17
4.1	Beugungsschema bei elastischer Streuung.	21
4.2	Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern als Funktion ihrer Energie.	22
4.3	Schematische Darstellung der Drei-Gitter-LEED-Optik.	24
4.4	CTR von Ru(0001).	26
4.5	Messprinzip der in-situ-Verfolgung der HCl-Oxidation.	27
5.1	Energieniveau-Schema bei XPS.	30
6.1	Skizze der verwendeten UHV-Apparatur.	34
8.1	Kugel-Stab-Modell und Pseudovalenz-Dichtedifferenzplot der stöchiometrischen RuO ₂ (110)-Oberfläche.	44
8.2	LEED-Bild von RuO ₂ (110).	46
8.3	STM-Aufnahme von RuO ₂ (110) auf Ru(0001).	46
8.4	In-situ Verfolgung des Oxidwachstums auf Ru(0001).	47
8.5	Zusammengesetztes TD-Spektrum der desorbierenden Sauerstoff-Spezies auf RuO ₂ (110) bzw. Ru(0001).	48
8.6	LEED-Bilder von Ru(0001) und RuO ₂ (110).	49
8.7	STM-Aufnahme der facettierten RuO ₂ (110)-Oberfläche auf Ru(0001).	51
8.8	Sauerstoff-TD-Spektren in Abhängigkeit der Temperatur bei der Dosierung.	54
8.9	STM-Aufnahmen mit H ₂ behandelter Oxide	57
8.10	Kugel-Stab-Modell der mechanistischen Abläufe der Wasserstoff-transferreaktion.	59
8.11	Effizienz der Wasserbildung in Abhängigkeit der Adsorptionssequenz.	60

8.12	Kugel-Stab-Modell des Mechanismus der CO-Oxidation beim Angebot von CO auf die stöchiometrische Fläche.	61
8.13	STM-Aufnahmen mit CO behandelter Oxide.	62
8.14	TD-Spektren der CO-Spezies auf stöchiometrischem und mild reduziertem RuO ₂ (110).	64
8.15	Adsorptionsplätze von CO auf reduziertem RuO ₂ (110).	65
9.1	HCRL-Spektren von einer mit HCl bei 220 K behandelten stöchiometrischen RuO ₂ (110)-Oberfläche.	71
9.2	STM-Aufnahme einer mit HCl bei RT behandelten und anschließend auf 700 K geheizten RuO ₂ (110)-Oberfläche.	74
9.3	Sauerstoffbrücken-Titrationsexperimente unterschiedlich brückenchlorierter RuO _{2-x} Cl _x (110)-Flächen.	74
9.4	Kugel-Stab-Modell einer chlor-reduzierten RuO _{2-x} Cl _x (110)-Oberfläche.	76
9.5	HCRL-Spektren der selbstlimitierenden Chlorierung der RuO ₂ (110)-Oberfläche.	77
9.6	Brückenchlorierungsexperimente von RuO ₂ (110) mit molekularem Chlor.	79
9.7	Mechanismen der Brückenchlorierung von RuO ₂ (110) mit Chlorwasserstoff.	81
9.8	Einfluss der Wasserstoff-Promotion bei der Brückenchlorierung von RuO ₂ (110) mit Chlorwasserstoff.	82
9.9	CO-Adsorption auf RuO _{2-x} Cl _x (110).	84
9.10	STM-Aufnahme einer maximal brückenchlorierten RuO _{2-x} Cl _x (110)-Oberfläche.	86
9.11	Charakterisierung der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-1/3Cl-Ru(0001)-fcc-Struktur.	87
9.12	Experimentelle Darstellung der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-1/3Cl-Ru(0001)-fcc-Struktur.	88
9.13	TD-Spektrum der thermischen Dekomposition einer RuO _{2-x} Cl _x (110)-Oberfläche.	89
9.14	Thermische Stabilität von RuO _{2-x} Cl _x (110) bei 700 K.	91
9.15	In-situ Verfolgung der Stabilität von RuO ₂ (110) in HCl mit SXR.	94

9.16	TD-Dechlorierungsexperimente einer $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche mit O_2	98
9.17	HRCL-Dechlorierungsexperimente einer $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche mit O_2	99
9.18	Energetik im Falle einer Koadsorption von CO , O und Cl auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche.	101
9.19	In-situ-Verfolgung der Dynamik der chlorierten Fläche unter CO -Oxidationsbedingungen.	102
10.1	In-situ Verfolgung der Stabilität von $\text{RuO}_2(110)$ unter HCl -Oxidationsbedingungen.	107
10.2	In-situ Verfolgung der Stabilität von $\text{RuO}_2(110)$ unter quasi-stöchiometrischen Reaktionsbedingungen.	108
10.3	Typisches MS-Signal während einer Reaktionsmessung der HCl -Oxidation.	113
10.4	Verfolgung der Reaktivität von $\text{RuO}_2(110)$ unter HCl -Oxidationsbedingungen.	114
10.5	TD- und TPR-Experimente zur HCl -Oxidation auf $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$	117
10.6	Systematische TPR-Experimente zur HCl -Oxidation auf brückenchloriertem $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$	118
10.7	HCl/O_2 -Koadsorptionsexperiment auf der $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche mit HRCLS.	119
10.8	Reaktionspfad und Energien der HCl -Oxidation auf der stöchiometrischen Fläche nach DFT-Kalkulationen.	124
10.9	Katalysezyklus und Reaktionspfad der HCl -Oxidation auf der vollständig brückenchlorierten Fläche nach DFT-Kalkulationen.	127
10.10	Aufeinander folgende TPR-Experimente zur HCl -Oxidation auf s- $\text{RuO}_2(110)$	128
10.11	Schematische Darstellung der Natur des verspäteten Sauerstoffdesorptionssignals.	129
10.12	Systematische TPR-Experimente auf s- $\text{RuO}_2(110)$ zur HCl -Oxidation.	131
11.1	Aufwachsen und Gestalt der s- $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche auf $\text{Ru}(10-10)$	135
11.2	STM-Aufnahmen von $\text{RuO}_2(100)$ auf $\text{Ru}(10-10)$	136

11.3	TD-Spektren und LEED-Bilder der Sauerstoffphasen auf Ru(10-10).	139
11.4	Aufeinander folgende TDS-Experimente zur Adsorption von Sauerstoff auf s-RuO ₂ (100).	140
11.5	Aufeinander folgende TDS-Experimente zur Adsorption von Wasserstoff auf RuO ₂ (100).	143
11.6	Aufeinander folgende TDS-Experimente zur Untersuchung der Wechselwirkung der RuO ₂ (100)-Oberfläche mit HCl.	147
11.7	Untersuchung der Brückenchlorierung von RuO ₂ (100) mit Chlorwasserstoff.	149
11.8	Effizienz der Chlorierung der RuO ₂ (100)-Oberfläche mit HCl.	151
11.9	TD-Spektrum der thermischen Dekomposition einer RuO _{2-x} Cl _x (100)-Oberfläche.	153
11.10	In-situ Verfolgung der Stabilität von RuO ₂ (100) in HCl mit SXR.	156
11.11	In-situ Verfolgung der Stabilität von RuO ₂ (100) in H ₂ mit SXR.	157
11.12	HCl/O ₂ -Koadsorptionsexperiment auf der RuO _{2-x} Cl _x (100)-Fläche.	160
11.13	HCl/O ₂ -Koadsorptionsexperimente auf der s-RuO ₂ (100)-Fläche.	163
11.14	Thermischen Dekomposition nach HCl/O ₂ -Koadsorptionsexperimenten auf der s-RuO ₂ (100)-Fläche.	163
11.15	In-situ Verfolgung der Stabilität von RuO ₂ (100) unter HCl-Oxidationsbedingungen.	167
11.16	In-situ Verfolgung der Stabilität von RuO ₂ (100) unter quasi-stöchiometrischen Reaktionsbedingungen.	168
11.17	Verfolgung der Reaktivität von RuO ₂ (100) unter HCl-Oxidationsbedingungen.	170
12.1	Katalysezyklus der HCl-Oxidation über Kupfer-Katalysatoren.	184
C.1	TD-Spektren der ersten Oxidationen von Ru(10-10)	202
C.2	SXR-Spektren der ersten Oxidationen von Ru(10-10)	203
C.3	HCRL-Spektren der ersten Oxidationen von Ru(10-10)	204
C.4	Dekonvolution der O 1s-Spektren von RuO ₂ (100).	205