

II

HCl-Oxidation auf $\text{RuO}_2(110)$: Neuartiger Deacon-Prozess

Im Fachbereich Chemie und Biologie
der Justus-Liebig-Universität Gießen
genehmigte Dissertation

von

Daniela Crihan

Gießen, November 2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2003 bis November 2007 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Herbert Over angefertigt.

Danksagung

Zunächst einmal möchte ich mich bei all denen bedanken, die durch ihre direkte oder indirekte Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Prof. Dr. Herbert Over für die intensive Betreuung, die engagierte Unterstützung, die Ermutigungen und das Vertrauen, sowie das freundschaftliche Verhältnis.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Jurgen Janek für das Vertrauen und die gewährte Unterstützung bei der Suche nach einem Betreuer.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Claus-Dieter Kohl für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Marcus Knapp danke ich für die vielen Diskussionen sowie die Hilfe bei den Messungen in der Anfangsphase. Für die wissenschaftliche Zusammenarbeit und Unterstützung, insbesondere bei der Bewältigung apparativer Probleme und die Durchsicht des Manuskripts, möchte ich mich ganz besonders bei ihm bedanken.

Herrn Jan Philipp Hofmann danke ich besonders für die wissenschaftliche Zusammenarbeit und die Durchsicht des Manuskripts.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Georg Mellau, der mir zu jeder Zeit mit Rat und Tat zur Seite stand.

Attila Farkas danke ich für die Hilfsbereitschaft bei jedem Problem, das ich hatte, und die Unterstützung während meiner RAIRS-Messungen.

Ein sehr großer Dank geht ebenfalls an Herrn Dr. Edvin Lundgren sowie seinen Mitarbeitern für die sehr gute und sehr erfolgreiche Kooperation am MAXlab.

Des weiteren danke ich Herrn Dr. Ari P. Seitsonen für die begleitenden DFT-Rechnungen.

Besonderer Dank gilt natürlich den Mitgliedern der Feinmechanik- und der Elektronik-Werkstatt, ohne deren Hilfe mein Projekt zu langsam voran gekommen wäre.

VI

Bei allen Mitgliedern des Instituts bedanke ich mich für ihre vielfältige Mithilfe und das angenehme Arbeitsklima.

Meiner Familie danke ich für die moralische Unterstützung während der gesamten Zeit der Promotion.

Nicht zuletzt danken möchte ich der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ für die finanzielle Unterstützung.

Publikationsliste

Hydrogen Transfer Reaction on the Surface of an Oxide Catalyst.

Knapp, M.; Crihan, D.; Seitsonen, Ari P.; Over, H.;

J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 3236-3237.

Understanding the structural deactivation of ruthenium catalysts on an atomic scale under both oxidizing and reducing conditions.

Aßmann, J.; Crihan, D.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Löffler, E.; Muhler, M.; Narkhede, V.; Over, H.; Schmid, M.; Seitsonen, A.P.; Varga, P.;

Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 917-920.

Comment on „Interaction of Hydrogen with RuO₂(110) Surfaces: Activity Differences between Various Oxygen Species“.

Crihan, D.; Knapp, M.; Seitsonen, A.P.; Over, H.;

J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 22947.

Unusual Process of Water formation on RuO₂(110) by Hydrogen Exposure at Room Temperature.

Knapp, M.; Crihan, D.; Seitsonen, A.P.; Resta, A.; Lundgren, E.;

Andersen, J.; Schmid, M.; Varga, P.; Over, H.;

J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 14007-14010.

Complex Interaction of Hydrogen with the RuO₂(110) Surface.

Knapp, M.; Crihan, D.; Seitsonen, A.P.; Lundgren, E.; Resta, A.;

Andersen, J.; Over, H.;

J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 5363-5373.

VIII

Stable Deacon Process for HCl-Oxidation over RuO₂(110).

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

Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 2131-2134.

Reaction Mechanism of the Oxidation of HCl over RuO₂(110).

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

J. Phys. Chem. C , (Letter); 2008; ASAP Article; DOI: 10.1021/jp803346q.

Vorträge

Hydrogen Transfer Reaction on the Surface of an Oxide Catalyst.

Crihan, D.; Knapp, M.; Over, H.;

O 3.4, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), 2/2005.

Posterpräsentationen

Interaction of H₂, H₂O und NH₃ with the RuO₂(110) surface.

Crihan, D.; Knapp, M.; Over, H.;

Tag der Physikalischen Chemie, Rauischholzhausen, Februar 2006

Abstract

Industrial chemistry deploys intensively chlorine as oxidizing agent in a variety of organic processes. In the course of these industrial processes hydrogen chloride is formed as an inevitable by-product either directly by the substitution reaction or by the subsequent production steps to attain chlorine-free final products. Industrial uses exist for HCl, but chlorine processes produce much more of the by-product than the market can absorb, resulting in a toxic-waste disposal problem.

Consequently there has been growing interest in finding efficient methods for recycling chlorine from the by-product hydrogen chloride in order to design closed process cycles in industrial (chlorine-related) chemistry. All the known heterogeneously catalyzed processes for the HCl oxidation with air producing Cl₂ and water (Deacon process) have suffered, however, from a too high reaction temperature, from difficulties associated with handling the extremely corrosive mixture created by the reaction and most importantly from the rapid loss of catalyst activity. Therefore, the Deacon process has largely been displaced by electrolysis, a highly energy-consuming process. Only very recently, Sumitomo Chemicals¹ developed a highly efficient and stable reaction route for the catalyzed HCl oxidation over supported ruthenium dioxide on rutile TiO₂ (Sumitomo Process). The Sumitomo process is considered as a true break through in the recovery of Cl₂ from HCl and a big step towards sustainable chemistry by reducing the unit energy consumption to only 15% of that consumed by the recently developed Bayer-UhdeNora electrolysis method² and reducing the waste production.

In this work it is demonstrated that the extraordinary chemical stability of RuO₂(110), a model catalyst for the Sumitomo process, is determined by the

¹K. Iwanaga, K. Seki, T. Hibi, K. Issoh, T. Suzuta, M. Nakada, Y. Mori, T. Abe, *Sumitomo Kagaku* **2004-I**, p. 1-11.

²F. Gestermann, A. Ottaviani, *Mod. Alkali Technol.* **2001**, 8, p. 49-56.

selective replacement of bridging O atoms (O_{br}) at the catalyst's surface by chlorine atoms. The chlorination process of $\text{RuO}_2(110)$ is self limiting in that chlorine incorporation terminates when all bridging O atoms are replaced.

High resolution core level shift spectroscopy together with density functional theory calculations reveal that the oxidation of HCl with oxygen producing Cl_2 and water proceeds on the chlorine-stabilized $\text{RuO}_2(110)$ surface via an one-dimensional Langmuir-Hinshelwood mechanism. The rate determining step in this novel Deacon-like process constitutes the recombination of two adjacent chlorine atoms on the catalyst's surface.

The stabilization of the chlorinated $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ surface is not only important for the HCl oxidation reaction, but may equally be utilized in other catalytic reactions over RuO_2 , such as the partial methanol oxidation, in terms of improved catalyst's stability and fine tuning of activity and selectivity.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Untersuchungsmethoden	7
2.1	Beugung langsamer Elektronen (LEED)	7
2.2	Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)	10
2.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	13
2.4	Reflektions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie (RAIRS)	16
3	Aufbau der Apparatur	19
3.1	Das Vakuum-System	19
3.2	Präparation von Rutheniumdioxid RuO ₂ (110)	23
4	Adsorptions- und Reduktionsverhalten von RuO₂(110)	29
4.1	Adsorptionsverhalten auf RuO ₂ (110)	29
4.1.1	Adsorption von Sauerstoff auf RuO ₂ (110)	29
4.1.2	Adsorption von Wasserstoff auf RuO ₂ (110)	33
4.2	Reduktionsverhalten von RuO ₂ (110)	43
4.2.1	Reduktion von RuO ₂ (110) mit H ₂	43
4.2.2	Reduktion von RuO ₂ (110) mit CO	45
5	Heterogen-katalysierte HCl-Oxidation	47
5.1	Einleitung	47
5.2	Die Wasserstoff-Transfer-Reaktion	51
5.3	Wechselwirkung von HCl mit RuO ₂ (110)	65
5.3.1	Chloradsorption auf einer Rutilstruktur, TiO ₂ (110)	65
5.3.2	RuO _{2-x} Cl _x (110)	67
5.3.3	HCl-Oxidation auf RuO _{2-x} Cl _x (110)	81

5.3.4	Koadsorptionsexperimente auf RuO ₂ (110) und RuO _{2-x} Cl _x (110)	88
5.3.5	Zusammenfassung	94
6	Ausblick	95
7	Zusammenfassung	97
8	Anhang	101
A	Adsorption von Sauerstoff auf RuO₂(110)	101
A.1	Schwach gebundener Sauerstoff	101
A.2	RAIRS-Untersuchung der O-Adsorption auf RuO ₂ (110)	103
A.3	Zusammenfassung	106
B	Die H₂/CO Koadsorption auf RuO₂(110)	107
B.1	Allgemeines zur CO-Oxidation auf RuO ₂ (110)	107
B.2	Reversible Deaktivierung des RuO ₂ (110)	109
B.3	Zusammenfassung	114
C	Adsorption von Wasser auf RuO₂(110)	115
C.1	Literaturübersicht	115
C.2	Adsorption von Wasser auf RuO ₂ (110)	117
C.3	Adsorptionsmodelle für Wasser auf RuO ₂ (110)	127
C.4	Zusammenfassung	134
D	Katalytische NH₃-Oxidation über RuO₂(110)	135
D.1	Katalytische Oxidation von Ammoniak	135
D.2	Alternative zum Ostwald-Prozess	139
D.3	Zusammenfassung	145
9	Literaturverzeichnis	145

Kapitel 1

Einleitung

Chlor ist heute ein unerlässlicher Bestandteil von Werkstoffen in der Automobilproduktion, in der Bau- und Elektroindustrie, in der Luftfahrt, Medizin und Haushalt. Weniger bekannt ist die dominante Rolle des Chlors in der pharmazeutischen Industrie. So enthalten mehr als 85% der Pharmazeutika und Arzneimittel Chlor bzw. werden mit dessen Hilfe hergestellt. Darüber hinaus werden 98% des Trinkwassers in Westeuropa durch Chlorierung gereinigt. Die derzeitige Chlorproduktion in Europa beträgt etwa 9 Millionen Tonnen pro Jahr [1]. Die Bundesrepublik Deutschland bleibt mit 4,492 Millionen Tonnen im Jahr 2006 der größte Chlorproduzent in Europa [2].

Doch die Verarbeitung von Chlor wirft auch Probleme auf. Sein vielfältiger Einsatz als Reaktionsvermittler führt in der Regel auch zur Bildung von Chlorwasserstoff, für das es nur sehr eingeschränkte Verwendungsmöglichkeiten gibt. Darüber hinaus ist Chlorwasserstoff insbesondere in Verbindung mit Wasser sehr korrosiv, was eine Lagerfähigkeit kostenintensiv macht. Daher stellt die effiziente und kostengünstige Rückgewinnung von Chlor aus Chlorwasserstoff nach wie vor eine große Herausforderung dar.

Alle bekannten heterogen katalysierten Prozesse (vgl. Deacon-Prozess) für die Chlorwasserstoff-Oxidation mit Luft, in denen Chlor und Wasser gebildet wird, finden bei zu hohen Temperaturen statt (600 K-700 K). Aus diesem Grund gibt es Schwierigkeiten mit der Handhabung der sehr heißen und extrem korrosiven Reaktionsmischung. Des Weiteren stellt der schnelle Verlust der Katalysatoraktivität wegen der Flüchtigkeit der Kupferchloride bei Temperaturen über 400 C ein ernstzunehmendes Problem dar. Da die Oxidation von Chlorwasserstoff zu

Wasser und Chlor leicht exotherm ist, ist die Ausbeute klein wenn die Reaktionstemperatur hoch ist (ungefähr 70% bis 76,5%). Wegen dieser Probleme wurden der Deacon-Prozess und andere ähnliche katalytische Prozesse durch elektrolytische Verfahren ersetzt.

Seit 1964 ist die Salzsäure-Elektrolyse eine etablierte Methode bei Bayer AG. Da der Elektrolyse-Prozess energieaufwändig ist, wurde im Laufe der Jahre versucht dieses Verfahren zu verbessern. Nach einer Kooperation zwischen der Bayer AG und UhdeNora wurde eine neue Technologie entwickelt, die eine Sauerstoffverzehrkatode verwendet, sodass die Elektrolyse etwa 30 Prozent weniger elektrische Energie benötigt als die klassische Salzsäureelektrolyse.

Die Produzenten waren jedoch bestrebt, den Energieverbrauch weiter zu reduzieren. Folglich hat Sumitomo Chemicals vor kurzem einen effizienten und stabilen Prozess für die heterogen-katalysierte Chlorwasserstoff-Oxidation entwickelt [3]. Das katalytisch aktive Material ist dabei Rutheniumdioxid (RuO_2), welches von Titandioxid (TiO_2) geträgert wird. Durch diesen Katalysator konnte die Reaktionstemperatur um 200 K gegenüber dem Deacon-Prozess bei nur 400 K bis 500 K abgesenkt werden. Neben der Energieeinsparung ist das Chlorprodukt reiner als aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse. Die Chlor-Ausbeute des Sumitomo-Prozesses übersteigt 95% und die Reinheit des Chlors ist besser als 99.5% bei nur 15% Energieverbrauch von dem, der bei Elektrolysemethode benötigt wird. Das macht den Sumitomo-Prozess besser als den Bayer-UhdeNora-Prozess. Der Sumitomo-Prozess wird als Durchbruch in der Cl_2 Rückgewinnung aus HCl betrachtet. Es gehört zu den herausragenden Bemühungen auf dem Gebiet der nachhaltigen Chemie, neue Oxidationsverfahren zu finden und effiziente Katalysatoren zu entwickeln um den Energieverbrauch zu reduzieren.

Das Ziel dieser Arbeit ist ein atomares Verständnis der durch Chlorwasserstoff auf $\text{RuO}_2(110)$ induzierten Veränderungen des Katalysators. Um den Oxidations-Prozess von Chlorwasserstoff optimieren zu können, soll der mikroskopische Reaktionsmechanismus studiert und aufgeklärt werden. Insbesondere sollen die Gründe erforscht werden, warum RuO_2 solch ein effizienter Katalysator für die HCl-Oxidation ist. Dieser Punkt kann bedeutend für die Entwicklung von alternativen Katalysatormaterialien sein, da Ruthenium nur begrenzt für eine industrielle Verwendung vorhanden ist.

Die Arbeit ist dabei wie folgt gegliedert: Nachdem im Anschluss die Grundlagen der angewendeten Methoden erläutert werden (Kapitel 2), wendet sich das

nächste Kapitel (Kapitel 3) dem experimentellen Aufbau und der Probenpräparation zu. Um die Wirkungsweise des $\text{RuO}_2(110)$ Katalysators in der HCl -Oxidation genauer zu charakterisieren, werden weiter bekannte Ergebnisse zum Adsorptions- und Reduktionsverhalten dieses Katalysators vorgestellt (Kapitel 4). Der Schwerpunkt liegt hier auf der Adsorption von Sauerstoff (eines der Edukte in der HCl -Oxidation) und Wasserstoff (der mit seiner Fähigkeit, die Reaktivität des Katalysators zu beeinflussen, überrascht hat) sowie auf der Reduktion des $\text{RuO}_2(110)$ durch Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid. Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid genauso wie Chlorwasserstoff sind starke Reduktionsmittel, sodass es Ähnlichkeiten im Reduktionsverhalten von $\text{RuO}_2(110)$ geben würde.

Bevor im nächsten Kapitel (Kapitel 5) die Ergebnisse der Wechselwirkung von Chlorwasserstoff mit $\text{RuO}_2(110)$ vorgestellt und diskutiert werden (das Hauptthema dieser Arbeit), wird die Wasserbildung auf $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche nach einer H_2/O_2 -Koadsorption behandelt. Das Wasser ist ein Produkt der HCl -Oxidation und könnte die Aktivität des Katalysators ändern, z.B. indem es den Katalysator vergiftet [4]. Außerdem entsteht das gebildete Wasser nach der H_2/O_2 -Koadsorption auf $\text{RuO}_2(110)$ aufgrund einem Wasserstofftransfer, der sowohl in der HCl -Oxidation als auch in der NH_3 -Oxidation oder H_2O -Dissoziation eine Rolle spielen könnte (Die letzten zwei Prozesse werden näher im Anhang vorgestellt).

Kapitel 2

Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden beschrieben. Die hier angewandten oberflächenempfindlichen Untersuchungsmethoden umfassten die Beugung langsamer Elektronen (LEED), Thermodesorptionsspektroskopie (TDS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Reflektions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie (RAIRS).

2.1 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Die Beugung langsamer Elektronen (**L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) dient zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von periodischen Anordnungen von Atomen an der Probenoberfläche [5]. Durch Verwendung von Elektronen mit einer Energie von 20 bis 500 eV liegt ihre de Broglie-Wellenlänge nach dem Formeln 2.1 (mit m = Elektronenmasse und h = Plancksche Konstante) im Bereich atomarer Abstände.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (2.1)$$

Die Atome der Oberfläche eines Kristalls können als periodisch regelmäßig angeordnete Streuzentren betrachtet werden. Die Streuung findet durch die Verwendung langsamer Elektronen ausschließlich an den obersten Atomlagen statt. Die Beugungsmaxima der konstruktiv interferierenden Elektronenwellen werden auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet. Das LEED-Bild ist ein reziprokes Abbild der zweidimensionalen periodischen Oberflächenstruktur, im Realraum.

In Abbildung 2.1 ist der Aufbau eines LEED-Systems schematisch dargestellt. Hauptbestandteile sind die Elektronenkanone, das Gittersystem und der Fluoreszenzschirm. In dieser Arbeit wurde eine kommerzielle Vier-Gitter-Optik (SPECS) mit eingebauter dreilinsiger Elektronenkanone verwendet.

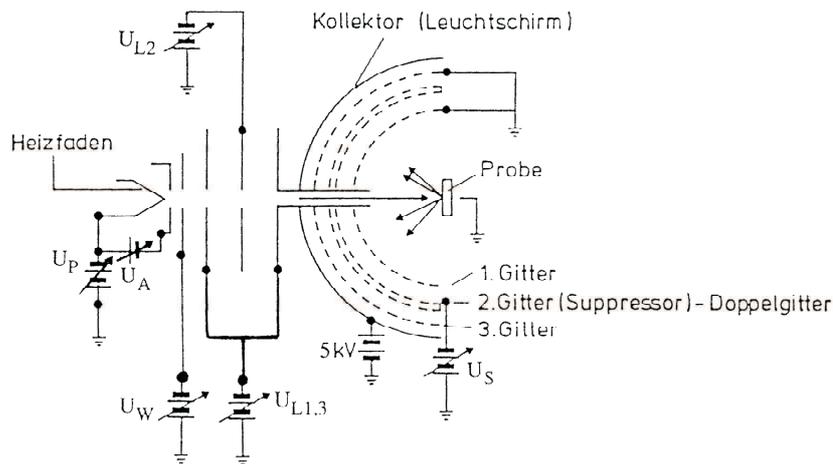


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Vier-Gitter-LEED-Optik (nach [5].)

Die Elektronen werden aus einer Glühkathode emittiert, mit Hilfe eines elektrischen Linsensystems fokussiert und auf die Probe beschleunigt. Die gestreuten Elektronen durchlaufen nach Verlassen der Oberfläche einen feldfreien Raum, was durch die geerdete Probe und das ebenfalls geerdete Gitter G_1 gewährleistet ist. Das Gitter G_2 (Doppelgitter) liegt auf einem negativen Potential. Durch dieses Gitter werden inelastisch gestreute Elektronen herausgefiltert. Das letzte Gitter ist wiederum geerdet. Das Interferenzmuster der elastisch gestreuten Elektronen wird schließlich durch Nachbeschleunigung mit etwa 5kV auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht und kann z.B. mit einer CCD-Kamera aufgenommen werden.

Die Bestimmung von Oberflächenstrukturen ist auch mit einer quantitativen LEED-I-V-Analyse möglich. Die Intensität I der verschiedenen Beugungsreflexe werden in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung V der Elektronen vermessen. Anschliessend werden die Messdaten mit Hilfe theoretischer Berechnungen interpretiert. Nach einem vorgegebenen Adsorptionsmodell werden die I-V-Kurven berechnet und mit den experimentell ermittelten verglichen. Die Übereinstimmung wird mittels eines Korrelationsfaktors (Pendry-R-Faktor [6]) quantifiziert.

Werte von $R_p \leq 0.2$ gelten als gute Übereinstimmung zwischen gerechneten und experimentellen I-V-Kurven. Für komplizierte Strukturen können auch größere R_p -Werte akzeptiert werden. Trotzdem zeigen Werte von $R_p \geq 0.5$ für das Strukturmodell nur geringe Ähnlichkeit mit der tatsächlichen Oberflächenstruktur.

Die Beugung langsamer Elektronen wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Abschätzung der Stöchiometrie und Ordnung der Substratoberfläche genutzt. Außerdem erfolgte mittels einer LEED-I-V-Analyse die Strukturbestimmung nach der Wechselwirkung der $\text{RuO}_2(110)$ Oberfläche mit Chlorwasserstoff.

2.2 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Eine häufig angewandte Technik in der Oberflächenanalyse und Katalyse ist die Thermodesorptionsspektroskopie (TDS). Um Bedeckungsgrade oder Bindungsverhältnisse der Teilchen auf der Oberfläche zu ermitteln, wird die thermische Desorption von Teilchen von der Festkörperoberfläche genutzt. Bei einem Thermodesorptionsexperiment wird die saubere Probe bei niedriger Temperatur mit einem Adsorbat aus der Gasphase belegt und anschließend mit einer linearen Heizrampe $T(t) = T_0 + \beta t$ im Vakuum geheizt. Durch Erhöhen der Proben temperatur kommt es zu einem Bruch der Substrat-Adsorbat-Bindungen, so dass die Teilchen desorbieren und abgepumpt werden. Mit Hilfe eines Massenspektrometers (QMS) wird die Anzahl der desorbierenden Teilchen als Funktion der Zeit bzw. der Temperatur detektiert und aufgezeichnet.

In Abbildung 2.2 ist ein typischer experimenteller Aufbau dargestellt. Die grundlegenden Komponenten sind die Temperaturregelung der Probe, das Quadrupolmassenspektrometer und das Gaseinlasssystem.

Um sicher zu sein, dass nur die desorbierenden Spezies von der Probe und nicht vom Probenhalter detektiert werden, befindet sich eine Blende oder Tülle zwischen Massenspektrometer und Probe. Sind Pump- und Heizgeschwindigkeit ausreichend groß, können Readsorptionseffekte bzw. Desorption von den Kammerwänden vernachlässigt werden. Einen Überblick über die Analyse von TD-Spektren wird in den Artikeln von Jong [7], Habenschaden [8] und Soler [9] gegeben.

Unter der Annahme, dass die Adsorbat-Teilchen nicht untereinander wechselwirken, kann die Desorptionsrate, die sowohl bedeckungs- als auch temperaturabhängig ist, durch die Polanyi-Wigner-Gleichung formuliert werden,

$$-\frac{d\sigma}{dt} = -\sigma_{max} \frac{d\theta_\sigma}{dt} = \nu(x) \exp\left(-\frac{\Delta E_{des}^*}{RT}\right) \theta_\sigma^x \quad (2.2)$$

wobei θ der Bedeckungsgrad, ν der Frequenzfaktor, E_{des}^* die Aktivierungsenergie der Desorption, x die Desorptionsordnung, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur in K sind.

Über die Aktivierungsenergie werden die Temperatureffekte, über die Ordnung die Bedeckungsabhängigkeit erfasst. Bezüglich der Desorptionsordnung treten in der Praxis folgenden Typen auf [10]:

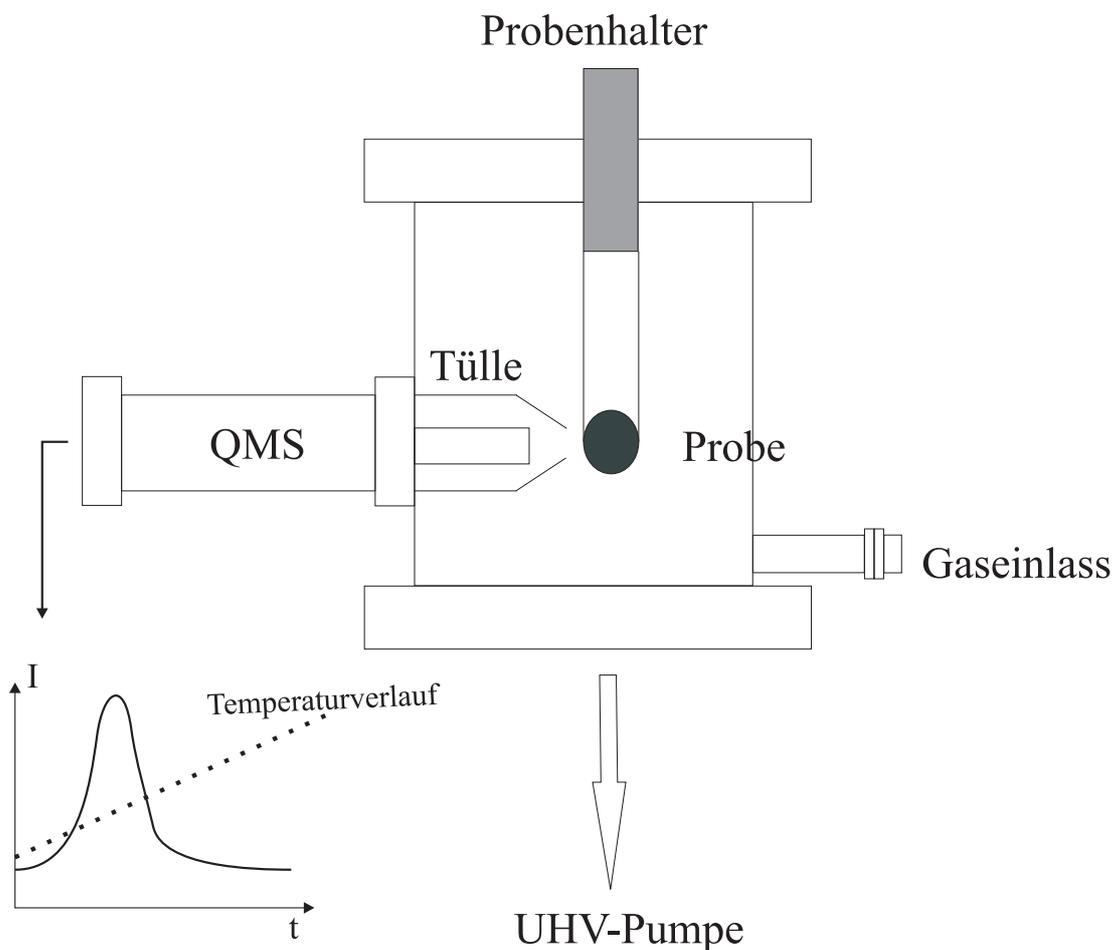


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer TDS-Apparatur

x=1 Bei der Desorption erster Ordnung wird der Bruch der Adsorbat-Substrat-Bindung die Desorptionsgeschwindigkeit bestimmen. T_{max} bleibt konstant, während die Peakform asymmetrisch ist.

Die von Readhead [11] eingeführte Formel

$$\Delta E_{des}^* = RT_{max} \left(\ln \frac{\nu_1 T_{max}}{\beta} - 3.64 \right) \quad (2.3)$$

kann für die Bestimmung von ΔE_{des}^* verwendet, wenn die Heizrampe β bekannt ist und das Desorptionsmaximum T_{max} aus dem Spektrum ermittelt wird.

x=2 Wenn die Rekombination von zwei Spezies auf der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, dann tritt meist Desorption zweiter Ordnung auf. Während die Peakform relativ symmetrisch ist, verschiebt sich das TD-Signal mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen.

x=0 Nach nullter Ordnung erfolgt die Desorption aus Multilagenn, die sich oft als konzentrationsunabhängig erweist. Charakteristisch für TD-Kurven sind eine gemeinsame Anstiegsflanke mit einem exponentiellen Anstieg im Niedertemperaturbereich sowie das Verschieben der Maximumtemperatur mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen und der rasche Abfall nach Erreichen des Maximums.

Aus den Daten lassen sich beispielsweise Informationen über Haftwahrscheinlichkeiten, Adsorptionzustände, Grenzbedeckungen für Oberflächenreaktionen, sowie über Adsorbat-Substrat und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen gewinnen. Aufgrund des relativ geringen experimentellen Aufwandes gehört die Thermodesorptionsspektroskopie zu den ältesten Methoden in der Oberflächenanalyse.

2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine viel benutzte Technik, um Elektronenzustände und die chemische Zusammensetzung der Probe zu ermitteln, nachdem in den sechziger Jahren durch die Arbeiten von Kai Siegbahn [12] (Nobelpreis 1981) diese Methode entwickelt wurde. Sie beruht auf dem 1905 von Einstein als Quanteneffekt beschriebenen äußeren Photoeffekt. Durch monochromatische Photonenstrahlung werden Photoelektronen ausgelöst und ihre Energieverteilung analysiert.

Traditionell unterscheidet man je nach Anregungsquelle zwischen Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) (Anregung mit Röntgenstrahlung, $E > 100$ eV) und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) (Anregung mit UV-Strahlung, $10 \text{ eV} \leq E \leq 100$ eV). Obwohl mit Synchrotronstrahlung heutzutage eine kontinuierliche Anregungsquelle zur Verfügung steht, wird diese Unterscheidung beibehalten, da man bei XPS die Rumpfelektronen und bei UPS die Valenzelektronen spektroskopiert und sich deshalb die erhaltenen Informationen in charakteristischer Weise unterscheiden. Bei XPS nutzt man die Information über die chemische Zusammensetzung der Probe aus, während UPS hauptsächlich zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Oberflächen eingesetzt wird [13].

In der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) werden Elektronen aus inneren Schalen auf Energien oberhalb des Vakuumniveaus angeregt. Die kinetische Energie dieser Elektronen wird gemessen. Sie ist abhängig vom Element selbst und dem chemischen Zustand des Elements, wie der Oxidationsstufe oder der Anwesenheit ausgedehnter Elektronenzustände (wie ungesättigte Bindungen oder π -Bindungssysteme). Bei sehr hoher Energieauflösung kann auch der Beitrag der ersten Monolage vom Signal tieferer Lagen unterschieden werden (surface core level shift).

Das physikalische Prinzip der XP-Spektroskopie ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Der Probenhalter und damit die Probe und das Spektrometer stehen elektrisch in Kontakt und die Fermi-niveaus gleichen sich an. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen kann in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Photonen durch Gleichung 2.4 gegeben werden:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \theta_{sp} \quad (2.4)$$

wobei θ_{sp} die Austrittsarbeit des Spektrometers, E_b die Bindungsenergie (relativ zum Fermi-niveau E_F) und E_{kin} die kinetische Energie des Photoelektrons (relativ zum Vakuumniveau E_V) darstellt.

Da die Austrittsarbeit des Spektrometers meist nicht bekannt ist, verwendet man eine Referenz, nämlich das Fermi-niveau, um Elektronenbindungsenergien zu bestimmen ($E_b^F = 0$)

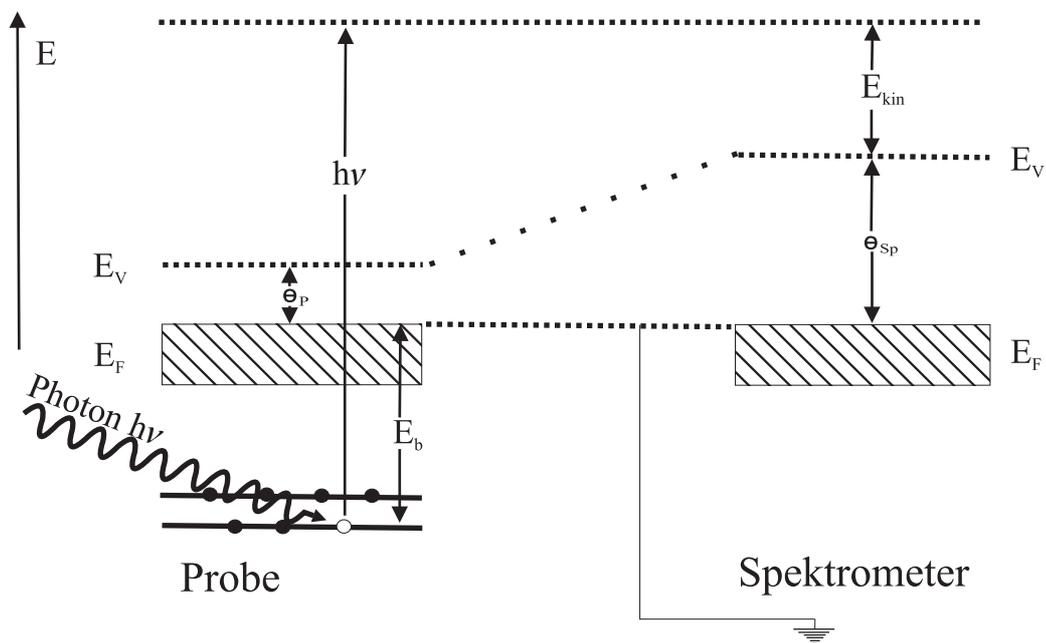


Abbildung 2.3: Energieniveaudiagramm

Das physikalische Prinzip der XP-Spektroskopie ist viel komplizierter als hier beschrieben wurde. Eine ausführliche Beschreibung ist in der Standardliteratur zu finden [14, 15].

Durch die Spin-Bahn-Kopplung von Elektronen kann es zu einer Multiplett-Aufspaltung kommen. Als Folge dieser Kopplung wird die Entartung von Niveaus mit gleicher Bahn- aber unterschiedlicher Spinquantenzahl aufgehoben.

Die Analyse von Rumpfniveaus in einem HRCLS¹-Experiment wird benutzt, um Atome in verschiedenen chemischen Umgebungen zu identifizieren und ihre Konzentration zu bestimmen. Dafür muss man das Spektrum in einzelne Kompo-

¹HRCLS= **H**igh **R**esolution **C**ore **L**evel **S**hift

nennten zerlegen (Dekomposition) entsprechend den verschiedenen Spezies, die auf der Oberfläche vorliegen. Die Dekomposition basiert auf dem Auffinden der Bindungsenergien, Intensitäten und der Gestalt der Signale zu den jeweiligen Spezies. Die resultierende Gestalt eines Signals setzt sich aus drei verschiedenen Anteilen zusammen (Lorentz- und Gauss-Verbreiterung sowie einem Asymmetrie-Term) [16]. Die Analyse der HRCLS-Spektren, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wurde mit dem Computer-Programm FitXPS [17] durchgeführt. Zuerst werden die Bindungsenergie, Intensität, Gauss- und Lorentzverbreiterung sowie die Asymmetrie als Parameter für jedes Signal in das Computer-Programm eingegeben. Diese Parameter werden dann vom Programm solange variiert, bis eine möglichst große Übereinstimmung zum gemessenen Spektrum erreicht ist. Wenn sich verschiedene Spezies auf der Oberfläche befinden, lässt sich das gesamte Spektrum als Summe der einzelnen Signale wiedergeben.

Die Intensität eines Signals ist proportional zur Anzahl der es verursachenden Atome und hängt auch von der Photonenenergie ab. Wenn man eine niedrigere Photonenenergie auswählt, erzielt man zwar eine hohe Oberflächenempfindlichkeit, es können jedoch inelastische Streuprozesse auftreten. Photoelektronen, die auf ihrem Weg zur Probenoberfläche infolge inelastischer Stöße einen Teil ihrer kinetischen Energie verlieren, tragen zum Untergrund der XP-Spektren bei. Der Untergrund steigt aufgrund der Energieverluste zu höheren Bindungsenergien an. Ein Teil der in dieser Arbeit gezeigten O_{1s} -Spektren (Kapitel 4.1.2 und 5.2) wurden bei einer (niedrigen) Photonenenergie von 580 eV aufgenommen. Da hierbei der kaum reproduzierbare Sekundärelektronenuntergrund eine quantitative Auswertung der Spektren erschwerte, wurde für alle anderen O_{1s} -Spektren eine höhere Photonenenergie von 625 eV gewählt. Die Cl_{2p} -Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 250 eV und die N_{1s} -Spektren bei einer Photonenenergie von 485 eV aufgenommen.

2.4 Reflektions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie (RAIRS)

In den letzten Jahren ist die Reflektions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie als eine wichtige Methode zur Charakterisierung der Adsorbate in der Oberflächenchemie eingesetzt worden. RAIRS kann Informationen über die Natur der chemischen Bindungen, die Geometrie und die Position der adsorbierten Moleküle, die laterale Interaktion zwischen Adsorbaten und die Präsenz von Zwischenprodukten liefern.

Der IR-Strahl wird auf die Oberfläche fokussiert und dort reflektiert. Auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle absorbieren die Strahlung und werden dadurch zu Schwingungen angeregt. Folglich wird der reflektierte Strahl abgeschwächt. Detektiert wird das Ausmaß der Reflexion in Abhängigkeit der Frequenz des eingestrahnten Infrarotlichts.

Im adsorbierten Zustand sind die Schwingungsbanden der Moleküle im Vergleich zu den entsprechenden Gasphasenspektren verschoben. Die Interaktionen zwischen Adsorbat und Substrat beeinflussen die Frequenzen, die Intensität und die Linienbreite der Absorptionsbanden.

Elektromagnetische Strahlung kann von einem Molekül absorbiert werden, wenn mit der angeregten Schwingung der betreffenden Atomgruppe eine Dipolmomentänderung verbunden ist. Homonukleare Moleküle können also prinzipiell nicht durch IR-Strahlung zur Schwingung angeregt werden. Wenn nicht von vornherein ein Dipolmoment vorhanden ist, dann werden zumindest diejenigen Schwingungen angeregt, bei denen durch asymmetrische Verlagerung der Ladungsschwerpunkte ein Dipolmoment entsteht. Schwingungen, mit denen keine Dipolmomentänderung verbunden ist, bezeichnet man als IR-inaktiv. Eine zusätzliche Auswahlregel ergibt, dass auf leitenden Oberflächen nur Schwingungen mit einem dynamischen Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche anregbar sind, da parallele Dipolmomente von den Bilddipolen der Oberfläche ausgelöscht werden.

Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit ist ein FTIR-Spektrometer IFS 120 HR der Firma Bruker benutzt worden. Die wichtigsten Einheiten eines FTIR-Spektrometers stellen Strahlungsquelle, das Michelson-Interferometer, der Detektor und der Computer dar. Zur Analyse der Messsignale wird die Fourier-Transformation (FT) verwendet. Das Gesamtkonzept der Anlage und

die theoretischen Grundlagen der FTIR-Spektroskopie sind im Detail in der Dissertation von A. Farkas und der Wissenschaftlichen Hausarbeit von R. Goldstein beschrieben worden [18].

Kapitel 3

Aufbau der Apparatur

3.1 Das Vakuum-System

Die TDS-Experimente wurden in der von H. Bludau im Rahmen seiner Dissertation [19] aufgebauten UHV-Apparatur durchgeführt. Um das Gesamtkonzept der Anlage besser zu verstehen, ist ein Schnitt in Aufsicht und ein Seitenansicht der zylinderförmigen Messkammer in Abbildung 3.1 gezeigt. Diese Messkammer wird durch eine Drehschieberpumpe (Vordruck: 1×10^{-3} mbar), eine Turbomolekularpumpe und eine Titansublimationspumpe gepumpt. Der nach dem Ausheizen (mindestens 15 h bei 150 C) durch dieses Pumpsystem erzielte Basisdruck beträgt 9×10^{-11} mbar. Während der Messungen wurde der Restgasdruck von 5×10^{-10} mbar nicht überschritten, wobei sich das Restgas im Wesentlichen aus H_2 , H_2O , CO und CO_2 zusammensetzt.

Die Probe befindet sich im Zentrum der Messkammer, auf dem Probenhalter, der am Ende eines in fünf Freiheitsgraden beweglichen Manipulators montiert ist. Die Probe ist ein als zylinderförmige Scheibe geschnittener Einkristall (Durchmesser: ca. 1 cm), hat seitlich zwei Schlitze und wird über diese mit zwei Wolframdrähten (Durchmesser: 0.3 mm) an zwei Tantaldrahtstifte („Steher“; Durchmesser: 1.5 mm) punktgeschweißt. Letztere sind an zwei elektrisch voneinander und von der Apparatur isolierte Kupferblöcke geschraubt, die über ein Saphirplättchen (elektrisch isolierend) in thermischem Kontakt mit einem weiteren Kupferblock (Kühlblock) stehen. Der Kühlblock ist mittels einer Kupferlitze mit einem Kühlfinger verbunden, an den ein He-Kryostat angeschlossen werden kann. Während dieser Arbeit wurde jedoch ausschließlich flüssiger Stickstoff für die Kühlung be-

nutzt, womit eine Proben-Temperatur von ungefähr 110 K erreichbar ist. Die Temperaturmessung erfolgte über ein, an der Rückseite der Probe angeschweißtes NiCr/Ni-Thermoelement („K-Typ“). Als Temperatur-Referenz wurde Wassereis verwendet. Die Genauigkeit der Temperaturmessung kann mit $\pm 3 K$ angegeben werden. Die Einstellung konstanter Temperaturen sowie verschiedener Heizraten mit frei wählbaren Start- und Endtemperaturen erlaubt ein Temperaturregler. Die in dieser Arbeit verwendeten Heizraten liegen zwischen 3 und 10 K/s. Mit dem oben geschriebenen Aufbau wurde eine maximale Proben-Temperatur von $(1300 \pm 10) K$ erreicht.

Um einen hohen lokalen Gasdruck direkt auf der Probe zu erzeugen, wurde zusätzlich an der Apparatur eine „Gasdusche“ eingebaut (Abb. 3.2). Damit kann ein Gas-Strom auf die Probe gelenkt werden, ohne den Gesamtdruck in der Kammer stark zu erhöhen. So lässt sich eine unnötige Belegung von Kühlfinger und Kammerwänden mit Gasmolekülen während des Dosierens umgehen, was die Abpumpzeit danach deutlich verkürzt.

Die „Gasdusche“ ist folgendermaßen aufgebaut: Das zu dosierende Gas wird durch ein unbeschichtetes „Micro-Channel-Plate“ auf die Probe gelenkt. Das T-Stück dient zum Abpumpen nach dem Dosiervorgang und wird direkt zur Hauptkammer geführt. Während des Dosierens bleibt das Eckventil¹ geschlossen (siehe Abbildung 3.2).

Jedoch ist es schwierig eine definierte Dosis² reproduzierbar über die Gasdusche anzubieten. Aus diesem Grund wurde sie nur zur Präparation des Oxidfilms eingesetzt. Für eine reproduzierbare Präparation mit der Gasdusche ist die Position der Probe davor sehr wichtig. In einer Serie von Sauerstoff-TD-Spektren wurde ein Umrechnungsfaktor zwischen der Dosis D_d , bei direktem Gaseinlaß, und der Dosis D_G , bei Verwendung der Gasdusche, von 100 bis 140 festgestellt, bei einem Abstand von 1-2 mm. Die „Effizienz“ der Gasdusche hängt empfindlich vom Abstand zur Probe ab, aber scheint unabhängig von der Gasart zu sein [20].

¹Das Auspumpen der Doserleitung über die Hauptkammer führt unmittelbar nach dem Öffnen des Eckventils zu einem starken Druckanstieg in der Hauptkammer. Dabei werden mitunter Drücke $> 1 \times 10^{-4}$ mbar erreicht. Die Dauer des Druckanstiegs beträgt weniger als eine Sekunde. Nach ca. 10 s ist der Druck bereits wieder in der Größenordnung, wie vor dem Abpumpen der Zuleitung.

²Die *Dosis* ist als Produkt aus Zeit und Druck definiert. Als Einheit ist $1L = 1 \times 10^{-6} Torr \times s$ üblich.

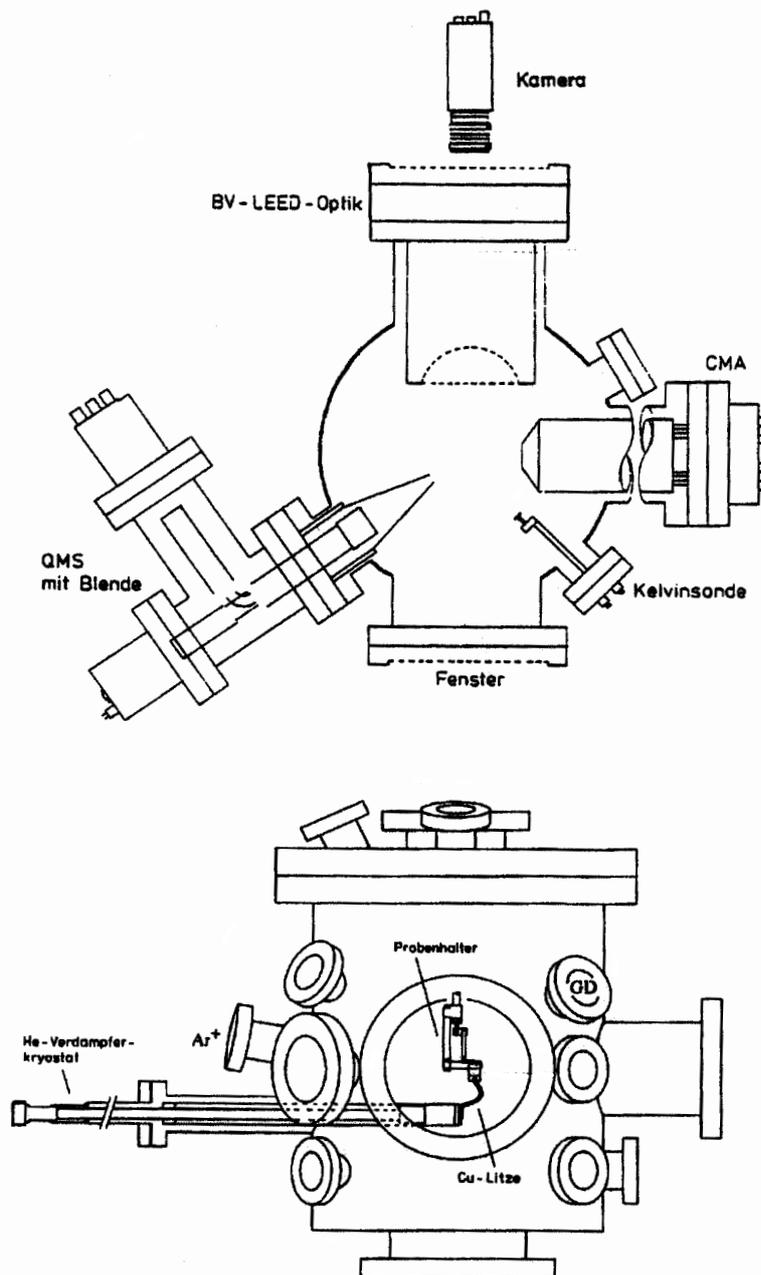


Abbildung 3.1: Skizze der verwendeten UHV-Apparatur (oben: Schnitt in Aufsicht; unten: Seitenansicht). An dem mit „Ar⁺“ bezeichneten Flansch ist eine Ionenkanone zum Sputtern der Probe installiert, an dem mit „GD“ bezeichneten eine Gasdusche. „BV-LEED-Optik“ steht als Abkürzung für „backview-LEED-Optik“. (nach [19])

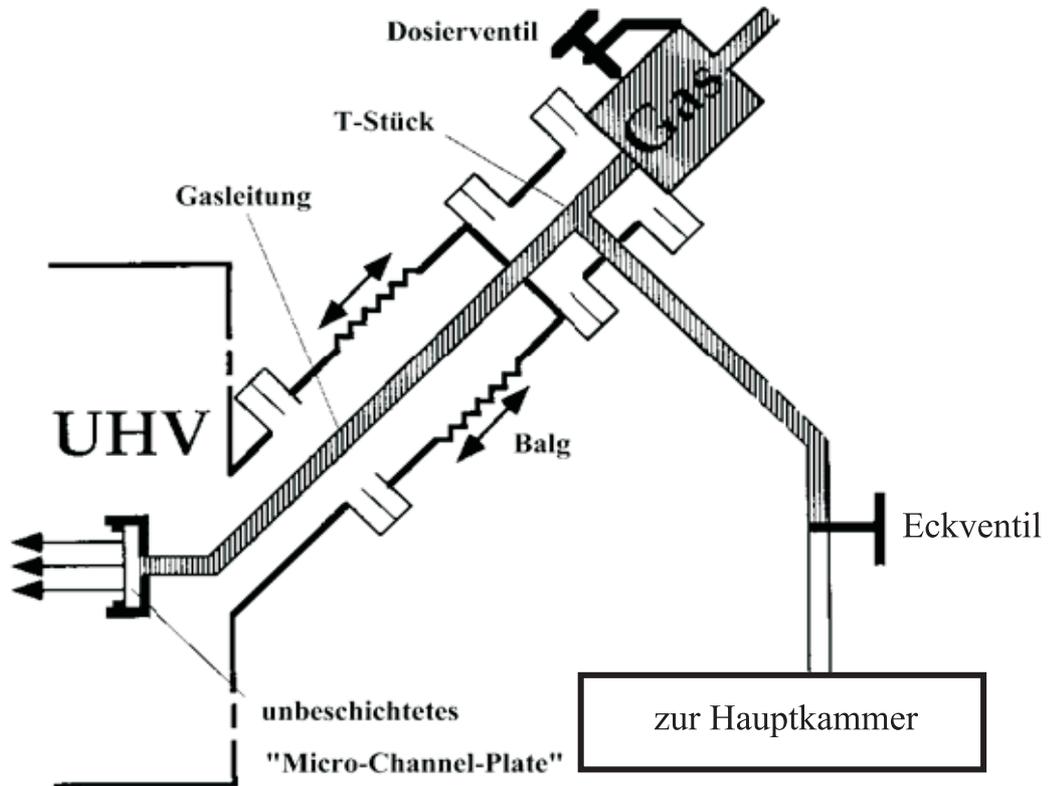


Abbildung 3.2: Aufbau der „Gasdusche“

An die Messkammer sind folgende Analyseinstrumente angebaut:

eine Drei-Gitter-“backview“-LEED-Optik (der Firma SPECS), deren Elektronenkanone mit einer LaB_6 -Kathode ausgestattet ist;

ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) der Firma BALZERS für die TD-Experimente und zur Restgasanalyse. Im Laufe der Arbeit wurde dieses durch ein QMS der Firma Pfeiffer ersetzt;

ein Zylinderspiegel-Analysator (CMA) mit integrierter Elektronenkanone (Fa. PERKIN ELMER) zur Auger-Elektronen-Spektroskopie;

zusätzlich ist eine Ar^+ -Ionen-Kanone (VARIAN) zum Sputtern der Probe vorhanden.

3.2 Präparation von Rutheniumdioxid, $\text{RuO}_2(110)$

Der erste Schritt in der Probenpräparation ist die Reinigung des in [0001]-Richtung geschnittenen und polierten Ruthenium-Einkristalls. Sie wird mittels einer Sputterkanone durchgeführt.

Durch Stöße mit Ar^+ -Ionen werden Verunreinigungen, aber auch obere Schichten des Substrates entfernt. Die dann raue Oberfläche kann bei hohen Temperaturen wieder geglättet werden. Durch das Heizen der Probe gelangt insbesondere Kohlenstoff aus dem Volumen in den Oberflächen-Bereich und wird oxidativ entfernt, indem die Probe bei 1000 K in 2×10^{-7} mbar Sauerstoffpartialdruck 20 Minuten lang gehalten wird.

Das Oxid wird anschließend präpariert, indem man den gut vorgereinigten Ru(0001)-Einkristall bei einer Temperatur von 650 K hohen Sauerstoffdosen aussetzt. Um den Sauerstoffhintergrunddruck in der UHV-Kammer gering zu halten, wurde Sauerstoff durch die Gasdusche (siehe Abbildung 3.2) ungefähr 1 Millimeter entfernt von der Probe dosiert. Auf diese Art konnte der Hintergrunddruck während des Dosierens unter 10^{-5} mbar gehalten und der lokale Sauerstoffdruck an der Probe um den Faktor 100 erhöht werden.

Typische Sauerstoffdosis (lokaler Druck \times Zeit) für die Präparation in dieser Arbeit waren 6×10^5 Langmuir. Nachdem der Hintergrunddruck in der UHV-Kammer einen Wert unter 10^{-9} mbar erreicht, wird die Probe kurz bis 600 K getempert, um Verunreinigung durch Restgasaufnahme zu entfernen.

Die Standardpräparation der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche setzt sich im Detail aus folgenden Schritten zusammen:

1. Sputtern des Ru(0001)-Einkristalls mit Ar^+ -Ionen bei 640 K und 1 kV, 20 Minuten lang (zum Entfernen der Verunreinigungen)
2. Heizen der Probe bis 1200 K (zur Glättung der aufgerauten Oberfläche)
3. Halten der Probe bei 1000 K in Sauerstoff ($p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-7}$ mbar) für 20 Minuten (zum oxidativen Entfernen des Kohlenstoffes)
4. Oxidation bei 640 K für 1000 s, $p_{\text{O}_2} = 6 \times 10^{-6}$ mbar

Das Resultat dieser Präparation ist eine saubere Oxidoberfläche, deren Zustand mittels LEED dokumentiert wurde. Das LEED-Bild zeigt scharfe Reflexe und einen geringen Untergrund über einen weiten Energiebereich.

In Abbildung 3.3 ist das experimentelle LEED Muster eines solchen Oxids bildlich dargestellt. Außer dem (1x1) sechseckigen Muster (hier durch Kreuze gekennzeichnet), sind zusätzliche Punkte sichtbar, die von drei Rotationsdomänen mit einer rechteckigen Symmetrie stammen.

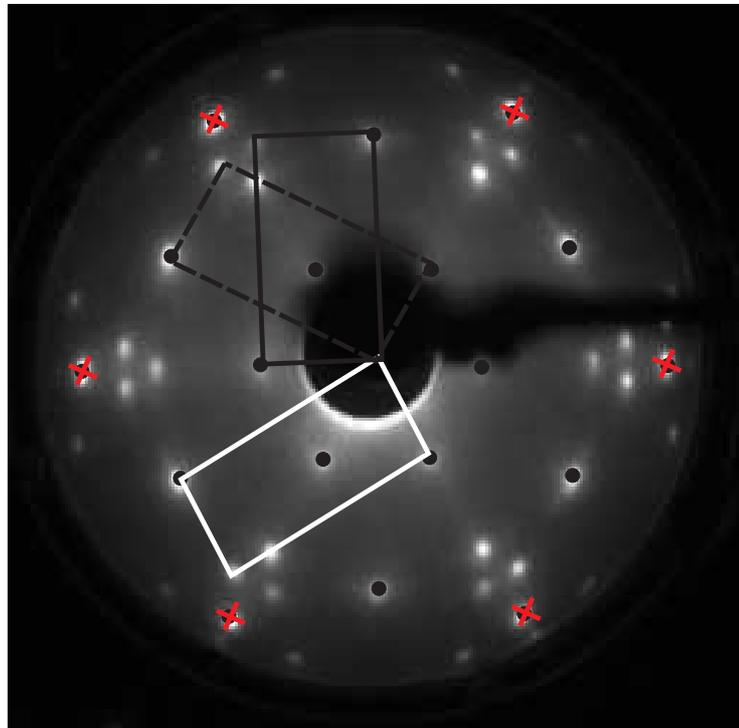


Abbildung 3.3: LEED-Bild des Oxids für $E=58$ eV bei $T=110$ K. Es besteht aus einer (1x1)O-Phase, die durch Kreuze markiert ist (hexagonale Einheitszelle) und drei Domänen der $\text{RuO}_2(110)$ -Phase, jeweils um 60° zueinander gedreht. $\text{RuO}_2(110)$ hat eine rechteckige Einheitszelle mit der Größe $3.12 \text{ \AA} \times 6.38 \text{ \AA}$ und ist inkommensurat zum Substrat.

Dennoch liegt nach der Oxidpräparation kein einheitlicher Oxidfilm vor. Vielmehr haben sich auf der Ru-Oberfläche Oxid-Inseln gebildet, die von einer $(1 \times 1)\text{O}$ -Bedeckungsphase umgeben sind (siehe Abbildung 3.4).

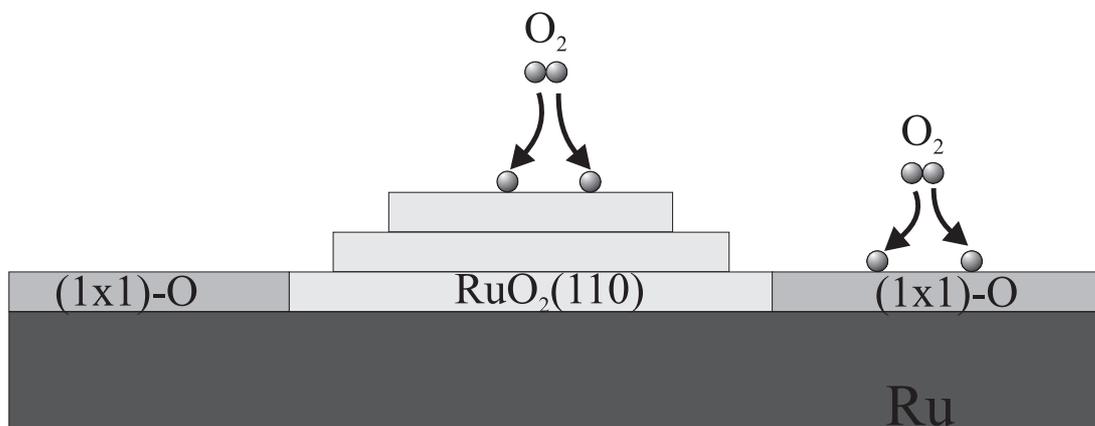


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Koexistenz von Oxidinseln und $(1 \times 1)\text{O}$ -Bedeckung. Die Wahrscheinlichkeit für Sauerstoff aus der Gasphase auf einer der Oxid-Inseln bzw. auf der $(1 \times 1)\text{O}$ -Bedeckungsphase dissoziativ zu adsorbieren, beträgt 0.7 bzw. 10^{-6} [21]

Die Koexistenz der $\text{RuO}_2(110)$ und der $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase wurde mittels STM³-Messungen [22] festgestellt, wo beide Domänen zugleich abgebildet sind.

Die Reaktivität der $\text{RuO}_2(110)$ und der $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase wurde in einem Experiment untersucht [23], in dem während der CO-Dosierung bei einer Proben-temperatur von 200 K die LEED-Intensitäten sowohl der (1×1) -Reflexe als auch der Oxid-Reflexe gemessen wurden. Das CO-Adsorptions-Experiment zeigte, dass die LEED-Intensität der (1×1) -Reflexe nicht beeinflusst wird, währenddessen die LEED-Intensität der Oxid-Reflexe sich deutlich änderte, da die CO-Moleküle auf den $\text{RuO}_2(110)$ -Domänen adsorbieren.

Außerdem konnten die Autoren ausschließen, dass die (1×1) -Reflexe nicht von reinen $\text{Ru}(0001)$ stammen, da darauf CO bei 200 K adsorbieren würde und bis 450 K stabil wäre.

Bei der Oxidbildung adsorbiert zuerst Sauerstoff dissoziativ aus der Gasphase auf der $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche und bildet eine $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase, die wegen der starken Sauerstoff-Ruthenium-Bindung in der CO-Oxidation inaktiv ist. King und Mitarbeiter [24] schlugen eine kritische Bedeckung vor, bei der der Übergang von chemisorbierter Phase zur Oxidbildung auftritt (und thermodynamisch festgestellt

³STM: Scanning Tunneling Microscopy bzw. Rastertunnelmikroskopie

werden kann). Unterhalb dieser kritischen Bedeckung ist die Enthalpie der Chemisorption größer als die des Oxids. Neue Berechnungen stützen diese Hypothese [25]. Für Ru(0001) wird eine Oxidphase nur nach drei vollen Sauerstoff-Monolagen auf der Oberfläche erwartet. Die Sauerstoffaufnahmefähigkeit von Ru(0001) und folglich die Oxidbildung sind stark temperaturabhängig [26]. Unter 600 K führt eine Sauerstoffdosis von 10^6 Langmuir zu einer Einlagerung des Sauerstoffs im oberflächennahen Bereich, die sogenannte sauerstoffreiche Phase. Auch bei einem Druck von ca. 10^{-2} mbar Sauerstoff wird im obengenannten Temperaturbereich die Ru(0001)-Oberfläche kaum oxidiert und im LEED-Bild ist nun die (1x1)O-Phase zu erkennen.

Bei 650 K erfolgt die Oxidbildung in einem autokatalytischen Prozess [27] und daraus resultiert eine ultradünne RuO₂(110) Schicht auf Ru(0001), die außerordentlich aktiv in der CO-Oxidation ist [28]. Im LEED-Bild sind nun sowohl Reflexe von der (1x1)O-Phase als auch von den RuO₂(110)-Domänen zu sehen.

Bei höheren Temperaturen (oberhalb 800 K) wird der RuO₂(110)-Film dicker und rauer und die Reaktivität bzgl. der CO-Oxidation verringert sich. Wenn bei Temperaturen höher als 1000 K präpariert wird, beobachtet man schließlich eine drastische Senkung der Reaktivität [29, 30].

Die Oxidation des Ru(0001) Modell-Katalysators wurde auch in situ mittels Oberflächen-Röntgenbeugung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht [31].

Mit einer Mischung von O₂ und CO (Stöchiometrie 2:1) musste der Sauerstoffpartialdruck bis auf 20 mbar erhöht werden, um den katalytisch aktiven RuO₂(110) Oxidfilm zu bilden, während im reinen Sauerstoff ein Partialdruck von 10^{-5} mbar ausreicht, die Ru(0001)-Oberfläche zu oxidieren. Für Präparationstemperaturen zwischen 550 und 630 K wird ein selbstlimitierender RuO₂(110)-Film von 1.6 nm Dicke produziert. Der RuO₂(110)-Film wächst autokatalytisch nach einer Induktionsperiode.

Offensichtlich ist die Dicke der RuO₂-Domänen (5-6 Schichten RuO₂) in dem Temperaturbereich 580-630 K praktisch konstant. Die Dicke des RuO₂-Films wurde durch die Veränderung des Sauerstoffdrucks zwischen 10^{-5} mbar und 10^{-1} mbar nicht beeinflusst. Für Temperaturen von 670 K und 720 K erhöht sich die Dicke des Films erheblich. Außerdem fand ein Facettieren des Films statt. Die laterale Ausdehnung der RuO₂-Domänen ändert sich nicht, wenn die Präparationstemperatur von 580 auf 720 K verändert wird.

Fiel die Temperatur unter 540 K, bildete sich sogar bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-1} mbar kein Oxidfilm auf der $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Dieses Resultat passt zu neueren SPEM⁴ Experimenten [32].

Wie TiO_2 oder VO_2 kristallisiert Rutheniumdioxid in der Rutilstruktur. Während jedes Sauerstoff-Atom zu drei Ruthenium-Atomen in einer planaren Weise koordiniert wird (sp^2 -Hybridisierung), bindet jedes Ruthenium-Atom an sechs Sauerstoffatome und bildet einen RuO_6 -Oktaeder (d^2sp^3 -Hybridisierung). Die Größe der Einheitszelle von $\text{RuO}_2(110)$ auf $\text{Ru}(0001)$ ist $3.12 \text{ \AA} \times 6.38 \text{ \AA}$.

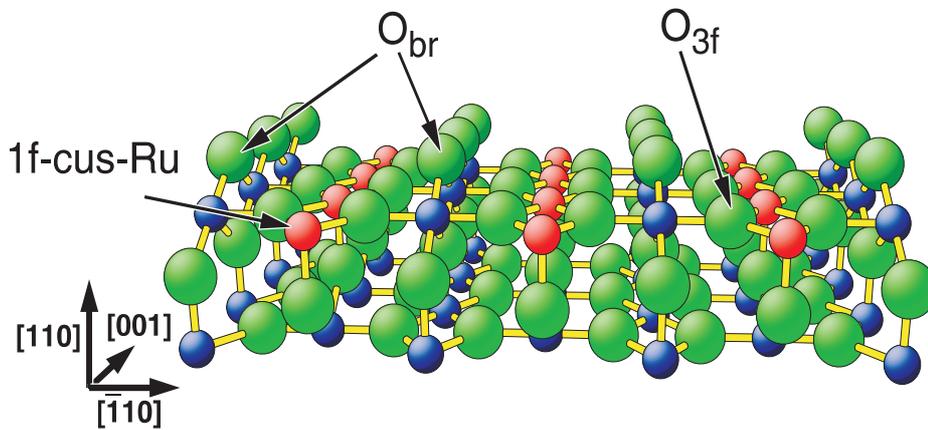


Abbildung 3.5: Kugel-Stab-Modell der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Große (grün) Kugeln stellen O dar, und kleine (blau, rot) Kugeln geben Ru Atome von $\text{RuO}_2(110)$ wieder. Ein unterkoordiniertes Ru Atom (rotes Atom, 1f-cus) sowie die Brücken- und dreifachen koordinierten Sauerstoffatome werden durch Pfeile angezeigt. Die Oberflächenenergie beträgt nach DFT-Rechnungen $71 \text{ meV}/\text{A}^2$ [33].

In Abbildung 3.5 ist die $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche als Hartkugelmodell dargestellt. Es existieren zwei Arten von unterkoordinierten Oberflächenatomen. Die verbrückten Sauerstoffatome sind nur an zwei darunterliegende Ru Atome (anstelle von drei im Volumen) gebunden (Ru-O Bindungslänge 1.94 \AA) und die sogenannten 1f-cus Ru-Atome, die zwischen den O_{br} -Reihen liegen, sind nur von

⁴SPEM= Scanning Photoelectron Microscopy bzw. Röntgen-Photoelektronenmikroskop

fünf Sauerstoffatomen umgeben. In der Bezeichnung 1f-cus stehen die Abkürzungen „1f“ für „*onefold*“ und „cus“ für „*coordinatively unsaturated sites*“.

Aus dem Restgas adsorbieren H_2 , H_2O und CO , auch unter UHV-Bedingungen, auf den unterkoordinierten Atomen - in erster Linie auf den Metallatomen.

Wenn die Anzahl der einfach unterkoordinierten Ruthenium-Atome 1f-cus-Ru und der Brückensauerstoffatomen (O_{br}) gleich ist, und die Oberfläche frei von Adsorbaten bzw. Defekten vorliegt, wird sie als *stöchiometrisch* bezeichnet. Die unterkoordinierten Atome spielen eine Schlüsselrolle in der hohen katalytischen Aktivität von Rutheniumdioxid im Gegensatz zur $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche, wo die Reaktivität stark durch Defekte bestimmt wird [34].

Kapitel 4

Adsorptions- und Reduktionsverhalten von $\text{RuO}_2(110)$

4.1 Adsorptionsverhalten auf $\text{RuO}_2(110)$

4.1.1 Adsorption von Sauerstoff auf $\text{RuO}_2(110)$

Sauerstoffbegasung bei Raumtemperatur reichert einfach koordinierte Sauerstoffatome (O_{ot}) auf den Ru-cus Atomen an. Die Sauerstoffmoleküle aus der Gasphase können bei Raumtemperatur auf $\text{RuO}_2(110)$ mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.7 haften [21] und desorbieren bei ungefähr 420 K.

Nach einem Sauerstoffangebot von 5 Langmuir bei Raumtemperatur sind im Vergleich zur stöchiometrischen Fläche im STM-Bild zusätzliche helle Reihen sichtbar (siehe Abbildung 4.1). Die zusätzlichen Reihen erscheinen zwischen den Sauerstoffbrückenreihen, was heißt, dass der Sauerstoff auf den unterkoordinierten 1f-cus-Ru-Atomen adsorbiert.

Außerdem ändern sich die LEED-I-V-Kurven nach einem Sauerstoffangebot bei Raumtemperatur im Vergleich zur geordneten $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Die LEED-I-V-Analyse ergab, dass der zusätzliche Sauerstoff terminal über den 1f-cus-Ru-Atomen adsorbiert ist [36], sodass diese Ru-Atome wie im Volumen mit sechs O-Atomen koordiniert sind (siehe Abbildung 4.2).

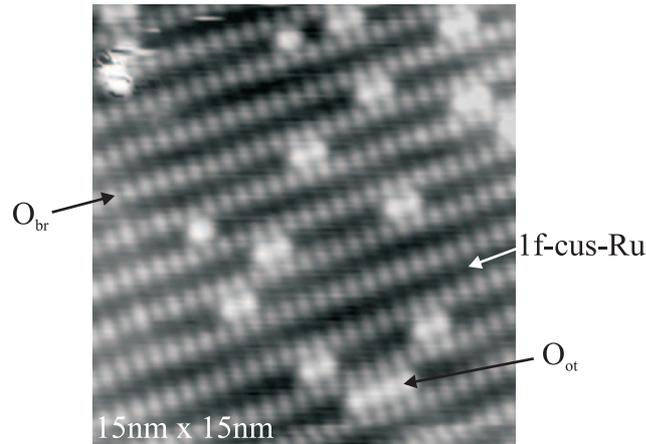


Abbildung 4.1: STM-Bild der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche mit Sauerstoff O_{ot} über den 1f-cus-Ru-Atomen, nachdem die Fläche 0.1 L O_2 bei RT ausgesetzt wurde. Wegen zu hohen Diffusionsbarriere entlang der 1f-cus-Ru-Reihen erscheinen die Sauerstoffatome im STM Bild bei der Temperatur als Paare oder Vielfachen von Paaren zwischen den O_{br} -Reihen [35].

Ein anderer wichtiger Aspekt ist, dass die neuen Merkmale im STM-Bild fast immer als Paare oder Vielfachen von Paaren erscheinen. Dies zeigt die begrenzte Mobilität des schwach gebundenen Sauerstoffs bei Raumtemperatur. Diese Beobachtung stützt die Idee, dass der molekulare Sauerstoff der Precursor für den Dissoziationsprozess ist. Bei Temperaturen unterhalb von 140 K befindet sich der molekulare Sauerstoff in liegender Position auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche (als intaktes Molekül) und überbrückt zwei benachbarte 1f-cus-Ru-Atome. Bei Erhöhung der Proben temperatur, dissoziiert der molekulare Sauerstoff und bildet Ru-O-Bindungen zu benachbarten 1f-cus-Ru-Atomen.

Da die Diffusionsbarriere der Sauerstoffatome auf den 1f-cus-Ru-Atomen hoch ist (1.2 eV entlang der [001] Richtung) [37], bleiben sogar bei Raumtemperatur die on-top Sauerstoffatome hauptsächlich in Paaren gruppiert.

Wenn verschiedene Dosen von Sauerstoff bei Raumtemperatur angeboten werden und nach jedem Angebot ein TD-Spektrum aufgenommen wird, ist deutlich zu erkennen, dass sich die Position des Desorptionsmaximums mit steigendem Bedeckungsgrad zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Die Desorptionsreaktion ist durch die Rekombination zweier O-Atome auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bestimmt (Desorption zweiter Ordnung). Bei einer Heizrate von 5 K/s liegt das Desorptionsmaximum bei ca. 420 K für eine mit Sauerstoff bei Raumtemperatur gesättigte Oxidoberfläche.

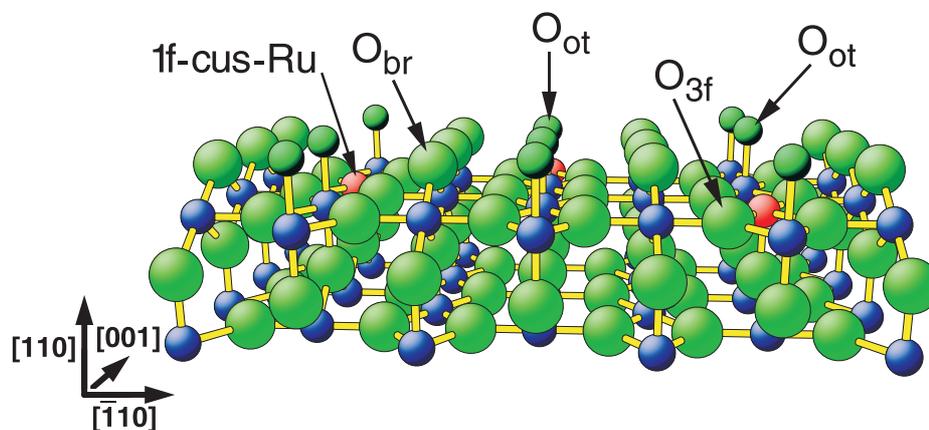


Abbildung 4.2: Kugel-Stab-Modell der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche mit Sauerstoff O_{ot} über den 1f-cus-Ru-Atomen. Die Darstellung beruht auf einer LEED-I-V Analyse, welche durch DFT Rechnungen unterstützt wurde [36].

In einer früheren Arbeit [20] wurde der schwach gebundenen Sauerstoff als Kriterium für einen geordneten und defektfreien $\text{RuO}_2(110)$ -Film eingeführt. Nach langer Standzeit des Oxids adsorbieren Moleküle aus dem Restgas auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Durch Heizen der Probe bis 600 K werden diese entfernt, wodurch aber gleichzeitig Defekte entstehen, die die Experimente danach beeinflussen können.

Um eine möglichst stöchiometrische Oxid-Oberfläche zu bekommen (gleiche Anzahl von einfach unterkoordinierten Ruthenium- und Brückensauerstoff-Atomen (O_{br}) werden mehrmals 5 Langmuir Sauerstoff bei Raumtemperatur angeboten und nach jedem Angebot ein O_2 -TD-Spektrum aufgenommen. Am Anfang ist das Sauerstoffsignal noch nicht maximal, da ein Teil des Sauerstoffs für das Ausheilen von Defekten verbraucht wird. Diese Restaurationsprozedur (5 Langmuir Sauerstoff bei Raumtemperatur anbieten und O_2 -TD-Spektrum im Bereich von 300 bis 600K aufnehmen) wird so oft wiederholt, bis das Signal des Sauerstoffs im TD-Spektrum konstant bleibt (d.h. die Sättigung der O_{ot} -Ausbeute erreicht wird). Vor jedem weiteren Adsorptionsexperiment wurde diese Prozedur erneut

durchgeführt, um von einer möglichst stöchiometrischen Oberfläche zu starten.

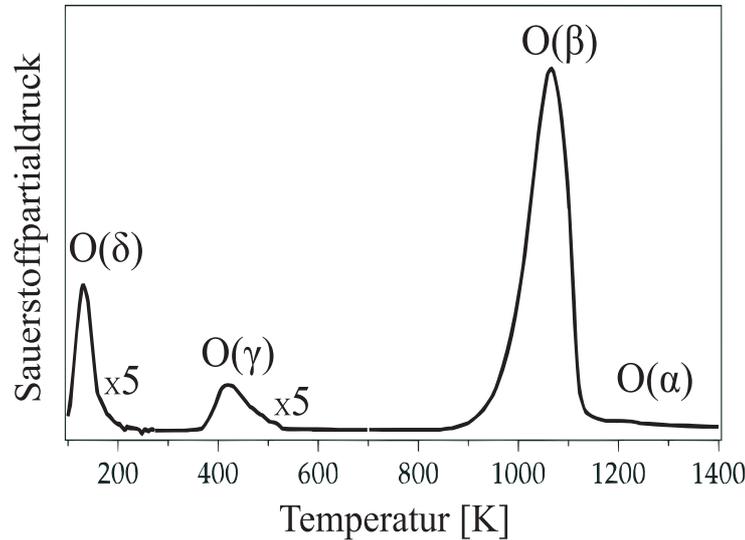


Abbildung 4.3: Sauerstoff-TD-Spektrum von $\text{RuO}_2(110)$ auf $\text{Ru}(0001)$ [nach [36]]. Die Signale lassen sich chemisorbiertem Sauerstoff auf $\text{Ru}(0001)$ (O_α), Gittersauerstoff von $\text{RuO}_2(110)$ (O_β), molekularem Sauerstoff (O_δ) und schwach gebundener Sauerstoff auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche (O_γ) zuordnen.

In Abbildung 4.3 sind die Sauerstoff-Spezies auf $\text{RuO}_2(110)$ zu sehen. Die Sauerstoff-Spezies -hier als O_γ bezeichnet-, die bereits zwischen 350 K und 550 K desorbiert, ist der schwach gebundene Sauerstoff (O_{ot}). Im Vergleich zu dem on-top Sauerstoff (O_{ot} oder O_γ), desorbieren die anderen zwei Sauerstoff-Spezies O_{br} und O_{3f} bei Temperaturen um 1040 K (O_β).

Außerdem ist auch chemisorbierter Sauerstoff (O_α) zu erkennen, welcher bei Temperaturen zwischen 1100 K und 1400 K von der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche desorbiert sowie molekularer Sauerstoff (O_δ), dessen Desorptionsmaximum sich bei ca. 150 K befindet.

4.1.2 Adsorption von Wasserstoff auf RuO₂(110)

Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit der RuO₂(110)-Oberfläche wurde in einer Publikation von Wang et al. [38] beschrieben. Sie haben verschiedene Dosen von H₂ auf eine stöchiometrische RuO₂(110)-Oberfläche bei 85 K angeboten und mit TDS (Thermodesorptionsspektroskopie) und HREELS (hochauflösender Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie) die Fläche untersucht. Neben einem Signal von Wasserstoff bei tiefen Temperaturen wurde ein zweites Signal von H₂ bemerkt, das in dem Desorptionsbereich von 150 K bis 350 K liegt. Dieses zweite Signal wird als eine Dihydrid-Spezies identifiziert, welche sich auf den Sauerstoffbrücken bildet. Die Hälfte der Wasserstoff-Atomen dieser Dihydrid-Spezies soll nun beim Heizen der Probe über 150 K zu molekularem Wasserstoff rekombinieren, während der Rest der H-Atome als „Monohydrid“ auf den Sauerstoffbrücken bleibt.

Trotz zahlreicher Versuche (an unterschiedlich präparierten stöchiometrischen Oxidfilmen, mit verschiedenen Substratkristallen und in verschiedenen UHV-Anlagen) ist es in unsere Arbeitsgruppe nicht gelungen, das H₂-Signal zwischen 150 K und 350 K auf einer stöchiometrischen RuO₂(110) Oberfläche zu reproduzieren. Nur wenn die Oxidoberfläche in einem nicht-stöchiometrischen Zustand vorlag, wurde ein Desorptionssignal für Wasserstoff mit dem Maximum bei ca. 250 K detektiert [39]. Die Fläche wurde präpariert, indem molekularer Wasserstoff bei Raumtemperatur angeboten und anschließend die Probe bis 700 K geheizt wurde. Frühere STM-Messungen haben bewiesen, dass diese Behandlung zur Bildung von Ruthenium-Clustern auf der Oberfläche führt.

Zwei Arbeitsgruppen, Kostov et al. [40] und Feulner et al. [41], haben Experimente an reinen Ru(0001)-Oberflächen durchgeführt und festgestellt, dass bei tiefer Temperatur adsorbierter Wasserstoff im Bereich von 200-450 K wieder desorbiert. Folglich kamen wir zur Schlussfolgerung, dass in den Experimenten von Wang et al. die Ruthenium-Cluster möglicherweise für das Signal verantwortlich waren.

Da der Einfluss von Wasserstoff zum Verstehen der katalytischen Prozesse anderer wasserstoffhaltiger Moleküle nötig ist, wurde sein Verhalten auf RuO₂(110) näher betrachtet. Die Experimente wurden von M. Knapp im Rahmen seiner Dissertation [42] durchgeführt.

Um vom Wasserstoff und Wasser aus dem Restgas zu unterscheiden, wurde in einigen Experimente Deuterium statt Wasserstoff eingesetzt. Im Reaktionsverhalten der RuO₂(110)-Oberfläche konnte aber zwischen den beiden (D₂ und H₂) kein Unterschied festgestellt werden.

Wechselwirkung von H₂ (D₂) mit der RuO₂(110)-Oberfläche

Einer RuO₂(110)-Oberfläche wurden verschiedene Dosen Deuterium bei Raumtemperatur angeboten und TD-Spektren des schweren Wassers D₂O aufgenommen. Nach jedem Angebot und Heizen der Probe mit 10 K/s Heizrate zum Aufnehmen der Spektren, wurde die Probe restauriert, indem bei Raumtemperatur 5 Langmuir Sauerstoff angeboten wurden. So konnte man sicher sein, dass die Fläche vor jedem Experiment stöchiometrisch war.

Offenbar sind zwei Desorptionssignale von $m/e=20$ (D₂O) im TD-Spektrum (siehe Abbildung 4.4) zu erkennen:

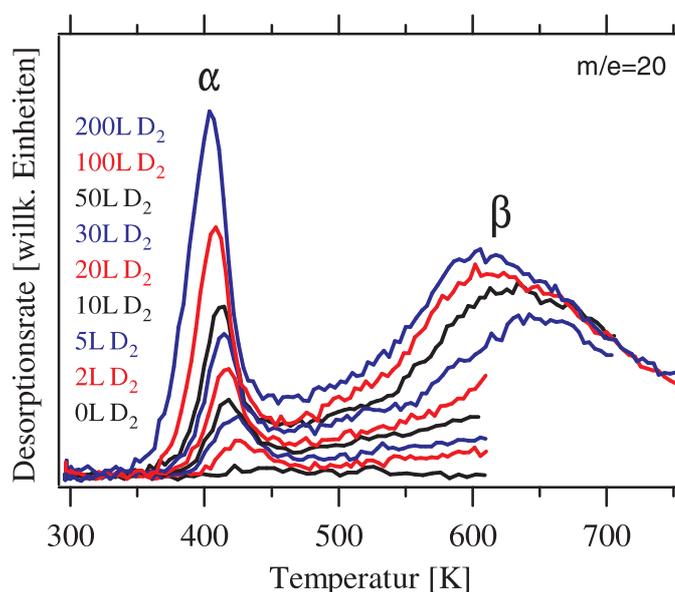


Abbildung 4.4: Thermodesorptionsspektren von deuteriertem Wasser ($m/e=20$). Heizrate 10 K/s. Auf stöchiometrischer Oxidfläche wurden verschiedene Dosen vom Deuterium bei Raumtemperatur angeboten. Nach jedem Spektrum wurde die Oberfläche mit Sauerstoff restauriert. Das α -Signal, mit dem Desorptionsmaximum bei 420 K, lässt auf eine Desorption erster Ordnung schließen, während das breite Signal, β , über 500 K, eine Desorption zweiter Ordnung zeigt [42].

Ein Signal (α) mit dem Desorptionsmaximum bei 420 K und ein zweites, breites Signal (β), das insbesondere bei großen Dosen von Deuterium (≥ 20 Langmuir) und höheren Temperaturen erscheint.

Wie aus den TD-Spektren deutlich zu sehen ist, adsorbiert Wasserstoff bzw. Deuterium bei Raumtemperatur auf der RuO₂(110)-Oberfläche und nach dem

Heizen der Probe desorbiert er nur in Form von Wasser mit Sauerstoff vom Oxid.

Während beim β -Signal eine deutliche Abhängigkeit der Desorptionstemperatur von der angebotenen Deuteriumdosis besteht, ist diese beim α -Signal nicht ausgeprägt. Beim β -Signal ist die Wasserbildung durch Rekombination zwei benachbarter O_{br}H -Gruppen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Desorption zweiter Ordnung) während beim α -Signal die Wasserdesorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Desorption erster Ordnung). Die Gesamtmenge des produzierten Wassers im α -Peak ist 0.02 und 0.1 Monolagen für den Fall von 5 bzw. 100 Langmuir Deuteriumangebot [43].

In Abbildung 4.5 werden hochaufgelöste O_{1s} -Rumpfniveau-Spektren von $\text{RuO}_2(110)$ vor und nach der Begasung mit Wasserstoff gezeigt.

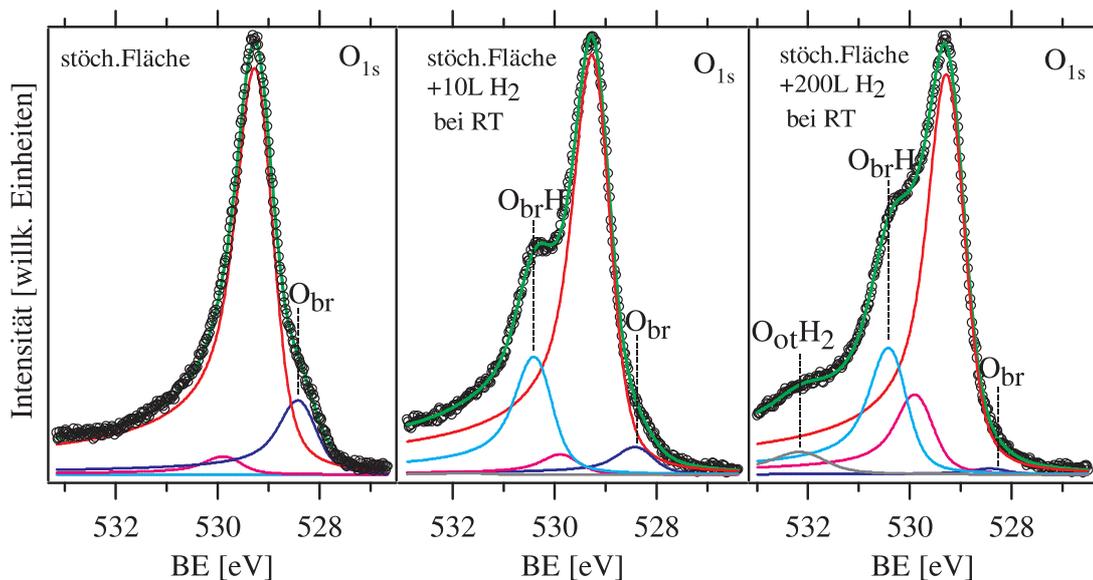


Abbildung 4.5: O_{1s} -XP-Spektren der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche (links) im Vergleich mit O_{1s} -Spektren, in denen die Oxidoberfläche 10 L H_2 (Mitte) und 200 L H_2 (rechts) bei Raumtemperatur ausgesetzt wurde. Mit dem Entstehen des O_{br}H -Signals vermindert sich das O_{br} -Signal, während mit dem Entstehen des O_{ot}H_2 -Signals (532.1 eV) ein weiteres Signal (529.8 eV) mit der gleichen Verschiebung wie das Signal der (1x1)O-Phase entsteht. Da diese nicht-oxidische Phase gegenüber Wasserstoff inaktiv ist, muss man das Integral des neuen Signals um den Betrag des Signals der (1x1)O-Phase entsprechend korrigieren.

Zuerst zeigt die stöchiometrische $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche zwei Sauerstoff-Spezies mit einer Bindungsenergie von 529.2 eV (rotes Signal) und 528.4 eV (dunkelblaues

Signal) auf, die dem Gittersauerstoff bzw. dem Brückensauerstoff zugeschrieben werden [44, 45]. Nach einem Wasserstoffangebot von 10 Langmuir bei Raumtemperatur ändert sich das O_{1s}-Spektrum erheblich (vgl. Abbildung 4.5, Mitte). Die Intensität des Signals der verbrückten Sauerstoffatome verringert sich wesentlich, während eine zusätzliche Komponente bei einer Bindungsenergie von 530.3 eV erscheint. Entsprechend den DFT¹-Rechnungen wird diese neue Komponente O_{br}-H zugewiesen (siehe Tabelle 4.1).

Ein Wasserstoffangebot von 200 Langmuir auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche ergibt das O_{1s}-Spektrum, das in der Abbildung 4.5 rechts gezeigt wird. Die Intensität des O_{br}-Signals verschwindet fast, während zusätzlich ein kleines weiteres Signal bei 532.1 eV auftaucht, das mit einem Signal bei 529.8 eV überlappt.

DFT-Rechnungen zeigen, dass diese zwei zusätzlichen O_{1s}-Signale mit on-top adsorbiertem Wasser über 1f-cus-Ru-Atomen (532.1eV) und mit O_{br}-H wasserstoffverbrückt zu O_{ot}H₂ zusammenhängen. O_{ot} bedeutet Terminalsauerstoffaufnahme auf die 1f-cus-Ru-Atome und O_{ot}H₂ entspricht adsorbiertem Wasser auf den 1f-cus-Ru-Atomen. Diese Zuordnungen werden durch ein Experiment gestützt, in dem die Probe bis 550 K geheizt wurde und es zur Desorption des Wassers und zum Verlust der beiden O_{1s}-Signale kam.

Zusammen mit den TD-Ergebnissen, lässt sich daraus schließen, dass Wasser bereits bei Raumtemperatur gebildet wird, wenn man die RuO₂(110)-Oberfläche molekularem Wasserstoff aussetzt [43]. Diese Aussage wird auch von DFT-Rechnungen unterstützt.

Die DFT-Werte der O_{1s}-Verschiebungen von verschiedenen O-Spezies werden in Tabelle 4.1 mit den experimentellen Werte verglichen. Alle Werte sind bezüglich Gittersauerstoff gerechnet. Offenbar können so die O_{br}-H und O_{ot}H₂ Signale identifiziert werden.

Das O_{br}H₂-Signal würde eine O_{1s}-Verschiebung von 4.9 eV ergeben, das in keinen den experimentellen O_{1s}-Spektren beobachtet worden ist und so im Widerspruch zu der neuen HREELS-Studie steht [38].

Entsprechend den DFT-Rechnungen stellt die gebildete Wasser-Spezies eine Wasserstoffbrückenbindung mit der angrenzenden O_{br}-H her. Dadurch verschiebt sich das O_{1s}-Signal von O_{br}-H mit 0.7 eV zu kleineren Bindungsenergien im Ver-

¹DFT: Dichtefunktionaltheorie

gleich zur Verschiebung der O_{br} -H Gruppe ohne Wasserstoffbrückenbindung.

Die O_{1s} -XP-Spektren, die bis jetzt interpretiert worden sind, wurden aus einer Reihe von Spektren nach einem H_2 -Dosis abhängigen Angebot bei Raumtemperatur gewählt. In Abbildung 4.6 kann man die kontinuierliche Entwicklung neuer Signale mit steigender Dosis deutlich erkennen.

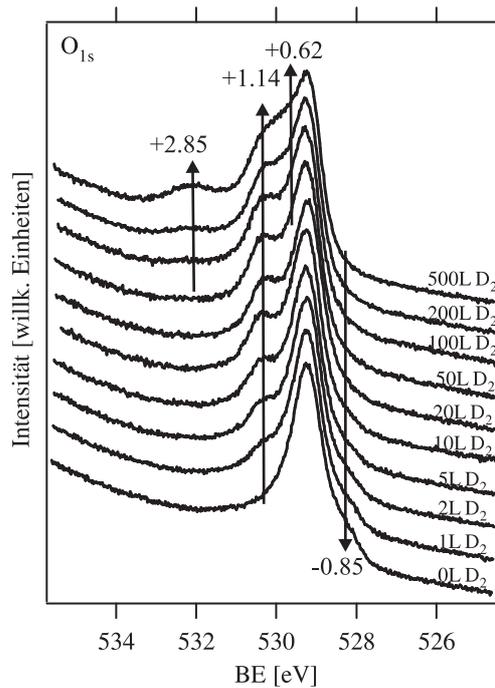


Abbildung 4.6: O_{1s} -XP-Spektren nach einem H_2 -Dosis abhängigen Angebot bei Raumtemperatur. Sowohl die Verschiebungen in eV gegenüber dem Hauptsignal (Volumensauerstoff) als auch die Positionen der sich verändernden Signale sind angegeben. Die Orientierung der Pfeile zeigt, welche Signale mit zunehmender Wasserstoffdosis größer (\uparrow) oder kleiner (\downarrow) werden [42].

Schon bei einer H_2 -Dosis von einem Langmuir sieht man das zusätzliche Signal, das im Vergleich zum Hauptsignal zu höheren Bindungsenergien ($+1.1\text{eV}$) verschoben ist und einen Zuwachs bis zum 20 Langmuir Wasserstoffangebot aufweist. Dieses entspricht, wie schon erwähnt, auf den Sauerstoffbrücken adsorbiertem Wasserstoff (O_{br} -H). Mit zunehmender H_2 -Dosis verschwindet das Signal der Sauerstoffbrücken, welches eine Verschiebung von -0.85eV gegenüber dem Volumensauerstoff hat. Die Intensitätszunahme von O_{br} -H ist mit der Intensitätsabnahme von O_{br} in einer Weise ergänzend, dass die Summe beider Intensitäten unabhängig der Wasserstoff-Begasung über einen breiten Wasserstoffangebotsbereich (0-100L H_2) bleibt.

Bei sehr hohen Dosen (≥ 100 Langmuir) erscheint ein breites Signal bei 532.1 eV mit einer Verschiebung von +2.85 eV, das dem O_{ot}H₂ zugeordnet wurde, weil dieses beim Heizen bis 420 K verschwindet. Dieser Befund passt mit den TD-Ergebnissen zusammen. Gleichzeitig mit dem oben genannten Signal beobachtet man da, wo auch die nicht-oxidische (1x1)O-Phase auftritt (bei 529.8 eV), ein um +0.62 eV verschobenes Signal im Bezug auf das Hauptsignal. Das Anwachsen der (1x1)O-Phase ist unwahrscheinlich, da das Heizen der Probe bis zur Desorptionstemperatur des Wassers zum Verlust beider O_{1s}-Signale führt (O_{ot}H₂ und dieses zusätzliche Signal). Die Intensität entspricht der der stöchiometrischen Fläche. Das bedeutet, dass das Signal bei 529.8 eV aus zwei Komponenten gebildet wird: Eine Komponente die der (unter diesen Bedingungen) unreaktiven (1x1)O-Phase entspricht und eine Komponente, die offenbar mit dem über den 1f-cus-Ru-adsorbierten Wasser verbunden ist.

Jedoch blieb noch eine Frage unbeantwortet: Wie wird dieses Wasser (O_{ot}H₂) auf der RuO₂(110)-Oberfläche nach Wasserstoffbegasung bei Raumtemperatur gebildet?

Um diesen Punkt zu erklären wurden STM-Experimente durchgeführt, die in [43] zusammengefaßt sind. Wasserstoffbegasung bei Raumtemperatur führt zu eindeutigen Modulationen entlang der Brückensauerstoffreihen (in der gleichen Oberflächenregion), die Hydroxylgruppen (O_{br}-H) zugeordnet wurden (siehe Abbildung 4.7b).

Ein Wasserstoffangebot von 100 L auf die RuO₂(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur verursacht eine signifikante Änderung der Oxidoberfläche (Abbildung 4.7c). In der Brückensauerstoffreihen sind im STM-Bild über 5% freien Stellen erkennbar. Mit diesen 5% Brückenlehrstellen erscheinen gleichzeitig entlang der 1f-cus-Ru-Reihen (d.h. zwischen den angrenzenden O_{br}-H Reihen) ungefähr 4-5% neue helle Merkmale in Form weißer Flecken.

Da die Anzahl der Defekte in den Reihen ungefähr der Anzahl der Merkmale zwischen den Reihen entspricht, argumentieren wir, dass offenbar eine Hydroxylgruppe (O_{br}-H) unter Aufnahme eines zweiten Wasserstoffatoms von einem Brücken- auf einen 1f-cus-Ru-Platz wechselt. Dort kann sie sich über eine Wasserstoffbrückenbindung zum nächstliegenden Brückensauerstoffatom stabilisieren und hinterlässt dabei freie Stellen in Brückensauerstoffreihen. Dieses Argument stimmt mit der Entwicklung eines Wassersignals im O_{1s}-Spektrum der Abbildung 4.5 (rechts) überein.

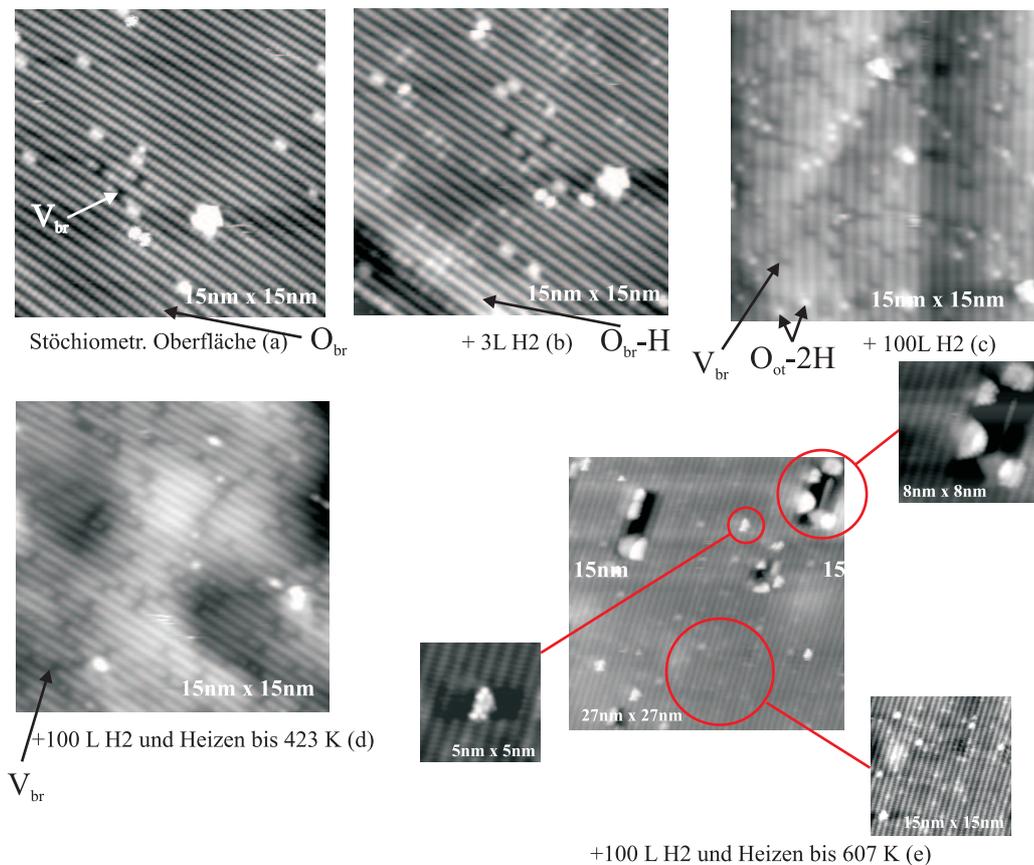


Abbildung 4.7: STM Bilder ($15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$) der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche (a) $+ 3\text{ L H}_2$ (b) und $+ 100\text{ L H}_2$ (c) bei Raumtemperatur. $\text{RuO}_2(110) + 100\text{ L H}_2$ wurde anschließend bis 423 K (d) und 607 K (e) geheizt. V_{br} zeigt eine freie Stelle in der O_{br} Reihe, $O_{br}-H$ entspricht einer Hydroxylgruppe in der Brückenposition und $O_{ot}H_2$ ist Wasser in der on-top Position über den 1f-cus-Ru-Atomen. [nach [43]]

Nach dem Erhitzen der Oberfläche bis 423 K (Desorptionstemperatur des Wassers), verschwinden alle hellen Merkmale entlang den 1f-cus-Ru-Reihen im STM-Bild. Dies untermauert die Zuordnung der hellen Merkmale im STM-Bild dem adsorbierten Wasser. Die freien Stellen in den O_{br} Reihen bleiben auch oberhalb 423 K bestehen.

Wenn die Probe nun bis 607 K geheizt wird, kann man vereinzelt wieder Modulationen in den O_{br} Reihen erkennen, während sich die Defekte an anderen Stellen in Bereichen von über 10 nm^2 Größe zusammenballen. An der Kante solcher Bereiche werden kleine flache Cluster gebildet, die Ru-Inseln zugeschrieben werden (Abbildung 4.7e).

Diese Reduktion, die eine Umstrukturierung der RuO₂(110)-Oberfläche verursacht, ist bereits mit der chemischen Reduktion von RuO₂(110) durch Begasung mit CO [35] bekannt, welche näher im Kapitel 4.2.2 erläutert wird.

In Tabelle 4.1 sind unter anderem die Adsorptionsenergie der verschiedenen Hydroxyl- und Wasser-Spezies im Bezug auf Wasserstoff und Wasser in der Gasphase zusammengestellt.

O-Spezies	Chemische Verschiebung [eV] Experiment	Chemische Verschiebung [eV] DFT	Bindungsenerg. DFT	Bindungsenerg. DFT (Literatur) [46, 47]
O _{Vot}	0.00(Ref.)	0.00(Ref.)		
O _{br}	-0.8	-0.87		
O _{br} -H	+1.1	+1.46	+1.17 eV/ $\frac{1}{2}$ H ₂	+0.94 eV/ $\frac{1}{2}$ H ₂
O _{ot} -H...O _{br}	--	-0.80	+1.43 eV/ $\frac{1}{2}$ H ₂	---
O _{ot} H ₂	+2.7	+2.96	+1.02 eV/H ₂ O	+0.91 eV/H ₂ O
O _{br} -H...O _{ot}	+0.6	+0.72	+1.53 eV/ $\frac{1}{2}$ H ₂	---
O _{br} -2H	--	+4.86	+0.68 eV/H ₂	+0.56 eV/H ₂
			+0.83 eV/H ₂ O	---

Tabelle 4.1: Experimentell beobachtete O_{1s}-Verschiebung im Vergleich mit DFT-Rechnungen. Gegründet auf diesem Vergleich, werden die experimentellen O_{1s}-Verschiebungen bestimmter O und OH-Spezies zugewiesen. "--" bedeutet, dass diese O_{1s}-Verschiebung experimentell nicht beobachtet wurde. "---" bedeutet, dass diese Adsorptionsenergie nicht vorhanden ist. Zusätzlich wird die Adsorptionsenergie in Bezug auf molekulares $\frac{1}{2}$ H₂, H₂ und H₂O in der Gasphase angegeben. Wenn vorhanden, wurden diese Werte mit Literaturwerten verglichen [46, 47].

Die adsorbierten Wasserspezies O_{ot}H₂ über 1f-cus-Ru-Atomen sind um 1.02 eV gegenüber gasförmigem Wasser stabilisiert. Die O_{br}H₂-Spezies werden durch 0.83 eV in der (2x2)-Elementarzelle gegenüber gasförmigem Wasser stabilisiert. Die Anwendung des Born-Haber-Zyklus mit dem Endzustand V_{br} + H₂O(gas) (V_{br} entspricht einer freien Stelle in der O_{br} Reihe von RuO₂(110)) führt zu dem Ergebnis, dass die O_{ot}H₂-Spezies durch 0.19 eV (1.02 eV - 0.83 eV) stabiler ist als die O_{br}-2H-Spezies.

Folglich schlagen wir vor, dass das Wassermolekül gebildet wird, indem O_{br}-H unter Aufnahme eines zusätzlichen Wasserstoffatoms auf einen 1f-cus-Ru-Platz wandert. Als Folge bleiben freie Stellen in den O_{br} Reihen, die im STM-Bild beobachtet wurden.

Das heißt, dass die beobachtete Wasserbildung auf der RuO₂(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur thermodynamisch getrieben ist.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die experimentellen und theoretischen Beweise dafür angeführt, dass Wasser auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bereits bei Raumtemperatur gebildet wird. Zuerst führt Wasserstoffbegasung zu Hydroxylgruppen ($\text{O}_{br}\text{-H}$) entlang der Sauerstoffbrückenreihen. Nach der Sättigung der O_{br} -Reihen reagiert ein Teil der $\text{O}_{br}\text{-H}$ -Spezies mit überschüssigem Wasserstoff. Dadurch bildet sich Wasser (O_{ot}H_2 über den 1f-cus-Ru-Atomen) und freie Stellen in den O_{br} Reihen der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Der zweite Reaktionsschritt wird durch Thermodynamik getrieben.

Der Wasserbildungsmechanismus, der hier beschrieben wurde, kann als Schlüsselprozess zum Verständnis der Oxidation wasserstoffhaltigen Moleküle (z.B. NH_3 oder HCl) auf RuO_2 angesehen werden.

4.2 Reduktionsverhalten von RuO₂(110)

4.2.1 Reduktion von RuO₂(110) mit H₂

Die Reduktion des RuO₂(110) unter dem Einfluss von Wasserstoff ist ein wichtiger Prozess in der heterogenen Katalyse. Sie könnte in katalytischen Reaktionen in denen Wasserstoff eine Rolle spielt zum schnellen Verlust der Katalysatoraktivität führen. Aus diesem Grund war es notwendig, z.B. für die Wechselwirkung der RuO₂(110)-Oberfläche mit HCl, diesen bekannten Prozess näher zu betrachten.

Ein 1.6 nm dicker RuO₂(110)-Film, präpariert auf Ru(0001), wurde einem Wasserstoffdruck von 10⁻⁵ mbar bei einer Temperatur von 417 K ausgesetzt [31]. Mit Oberflächenröntgenbeugung (SXR) wurde in situ die progressive Reduktion von RuO₂ durch Wasserstoff verfolgt. Weder die Größe noch die Dicke der RuO₂-Domänen variiert während der Reduktion durch H₂-Begasung. Die Reduktion des RuO₂-Films scheint über die Reduktion von kompletten RuO₂-Domänen fortzuschreiten. Bei Rh₂O₃, vermutlich wegen zu niedriger Zahl der Adsorptionsplätze für die dissoziative H₂-Adsorption auf der Oxidoberfläche [48], wurde im Gegensatz zu RuO₂ eine Induktionszeit festgestellt.

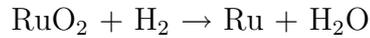
Die oben besprochenen in situ SXR-Experimente zeigten die Reduktion der RuO₂(110)-Fläche durch molekularem Wasserstoff nur bei Temperaturen über der Desorptionstemperatur des Wassers (400 K). Jedoch kann dieser Prozess bei polykristallinen RuO₂-Filmen (Dicke 2 nm) durch atomaren Wasserstoff sogar bei Temperaturen unter 320 K stattfinden [49].

Ein ähnlicher Effekt wurde in unserem Labor beobachtet: Nach Wasserstoffbegasung bis 100 mbar bei Raumtemperatur wurde der RuO₂(110)-Film vollständig innerhalb weniger Sekunden reduziert.

Die Reduktion des Rutheniumdioxids unter Wasserstoffbegasung wurde bei Temperaturen zwischen 150 C und 250 C auch auf geträgerten Oxidfilmen untersucht [50]. Rutheniumdioxidfilme waren auf Siliciumdioxid/Silicium in Dünnschichtwiderstand- und MOS²-Kondensatorstrukturen abgeschieden. Solche Strukturen mit RuO₂ wurden H₂/N₂-Gemischen mit 1% Wasserstoffgehalt in der Temperaturspanne von 150 C bis 250 C ausgesetzt. Ein strenger morphologischer Abbau der RuO₂-Filme konnte durch Rasterelektronenmikroskop (REM) beobachtet werden.

²MOS: Metal Oxid Semiconductor

Auch XRD³-Messungen bestätigten, dass sich unter den Einfluss von Wasserstoff RuO₂ neigt, auf Ruthenium zu reduzieren. Die Dünnschichtreduktion wird durch folgende chemische Gleichung beschrieben [50, 51]:



Dünnschichtwiderstände und MOS-Kondensatoren auf RuO₂-Basis sind mit Wasserstoff inkompatibel. Diese Tatsache erschwert die Herstellung und den Betrieb solcher Bauteile. Folglich ist es notwendig Wasserstoffsperrschichten einzuführen, um Rutheniumdioxidfilme in mikroelektronischen Bauteilen verwenden zu können.

Eine XPS-Analyse [52] zeigte nur eine teilweise Reduktion des Oxids während der Wasserstoffentwicklung, wenn das Rutheniumdioxid als Kathodenmaterial in saurem Medium eingesetzt wurde. Die XP-Spektren wurden vor und nach der H₂-Entwicklung bei Raumtemperatur und bei 80 C aufgenommen. Während das Ru_{3d}-Signal konstant bei einer Bindungsenergie von 280.7 eV bleibt, erscheint im O_{1s}-Spektrum außer dem Hauptsignal um 529.8 eV ein zusätzliches Signal, das zu höherer Bindungsenergie verschoben ist. Dieses neue Signal bei 531.3 eV entspricht der Anordnung der OH-Gruppen. Der Wertigkeitszustand des Metalls bleibt jedoch konstant, wie durch das Ru_{3d}-Signal bei 280.7 eV gezeigt wird.

Folglich kann behauptet werden, dass während der H₂-Entwicklung die RuO₂-Elektrodenoberfläche nur teilweise zum Oxyhydroxid reduziert wird. Die Reduktion zum Metall wurde aber nicht beobachtet. Die XPS-Analyse der RuO₂-Filmelektroden nach der H₂-Entwicklung haben nur eine teilweise Reduktion der Oxidoberfläche bestätigt. Diese teilweise Reduktion des Oxids scheint aber nicht die Wasserstoff-Entwicklungsreaktion zu beeinflussen.

Die Reduktion des Rutheniumoxids ist wichtig für die extreme Ultraviolett-Lithographie (EUVL), in der Ru-Deckschichten als viel versprechender Schutz des EUVL-Spiegels gegen Oxidation und Karbonisation [53] eingesetzt wird. In einer EUV-Ausstattung oxidiert die Ru-Deckschicht stufenweise, dadurch vermindert sich das optische Reflexionsvermögen des mit RuO₂ beschichteten EUV-Spiegels. Dementsprechend muss die Ru-Deckschicht durch chemische Reduktion mit Wasserstoff bei Raumtemperatur routinemäßig wieder hergestellt werden, um das optische Reflexionsvermögen, das für den EUV-Spiegel erfordert wird, zu erhalten.

³XRD: Röntgenbeugung

4.2.2 Reduktion von $\text{RuO}_2(110)$ mit CO

Die CO-Oxidation ist eine der wichtigsten katalytischen Reaktionen sowohl in technologischem als auch in wissenschaftlichem Bereich. Aufgrund ihrer Einfachheit als Modellreaktion für die heterogene Katalyse wurde die CO-Oxidation intensiv mit verschiedenen Methoden untersucht [54, 35, 55, 56, 57, 58].

Auf der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche verbraucht CO, im Zuge seiner Oxidation zu CO_2 , Sauerstoffatome aus dem Oxid. Folglich wird das Oxid reduziert und liegt nach der Reaktion nicht mehr stöchiometrisch vor. Wenn eine geordnete $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche einer CO-Dosis von 10 Langmuir unterhalb 200 K ausgesetzt wird, adsorbieren die CO-Moleküle molekular senkrecht mit ihrem Kohlenstoffatom auf den unterkoordinierten Ruthenium-Atomen (1f-cus-Ru-Atomen). Ein Teil dieser adsorbierten CO-Moleküle desorbiert wieder durch Heizen der Probe auf Raumtemperatur. Der andere Teil aber bildet mit benachbarten Brückensauerstoffatomen CO_2 -Moleküle, die nach dem Heizen die Oberfläche verlassen. In den Reihen der Sauerstoffbrücken bleiben Defekte zurück. Durch die CO-Oxidation wird Sauerstoff aus dem Oxidgitter abgebaut.

Im Übergangszustand sind die CO-Moleküle sowohl an den 1f-cus-Ru-Atomen als auch an den verbrückten Sauerstoffatome (O_{br}) gebunden. Die Defekte in den Sauerstoffbrückenreihen entstehen beim Heizen der Probe durch Desorption der CO_2 -Moleküle wenn die Bindungen Ru-C und O_{br} -C brechen.

Das Abreagieren der O_{br} -Atome mit CO zu CO_2 ist bereits bei Raumtemperatur möglich. Nach 10 Langmuir CO ist der überwiegende Teil der O_{br} -Atome schon während der CO-Dosierung bei Raumtemperatur abreagiert. Ohne O_{br} -Atome auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche können nun die CO-Moleküle die entstandenen Vakanzen auffüllen. Die Oberfläche, auf der O_{br} -Atome durch CO-Atome ersetzt sind, wird als „mild reduziert“ bezeichnet. Nach einer Restaurationsprozedur, die in Kapitel 4.1.1 vorgestellt wurde, kann diese „mild reduzierte“ $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche durch Sauerstoff-Angebot bei Raumtemperatur wieder vollständig in den stöchiometrischen Zustand gebracht werden.

Heizt man die „mild reduzierte“ Oxid-Oberfläche bis 600 K, desorbieren die CO-Moleküle. Unter diesen Bedingungen entstehen zahlreiche Defekte, die größere Bereiche bilden, an deren Rändern häufig Cluster von Ruthenium-Atomen zu finden sind. Diese Oberfläche wird dann als „stark reduziert“ bezeichnet.

Eine stöchiometrische $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche kann aus dieser „stark reduzierten“ Oxid-Oberfläche durch ein Sauerstoffangebot bei Präparationstemperatur (650 K) zurückgewonnen werden.

Auch unter dem Einfluss von CO kann die Aktivität des Katalysators leiden. Kohlenstoffmonoxid baut Sauerstoff aus dem Oxidgitter ab, um Kohlenstoffdioxid zu bilden. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob auch Chlorwasserstoff zur Reduktion des Katalysators führen kann?

Kapitel 5

Heterogen-katalysierte HCl-Oxidation

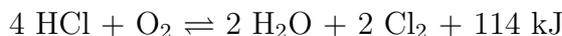
5.1 Einleitung

Die chemische Industrie nutzt Chlor intensiv als Oxidationsmittel in einer Vielzahl von organischen Prozessen. Im Verlauf dieser industriellen Prozesse wird unvermeidlich Chlorwasserstoff als Nebenprodukt gebildet, entweder direkt durch Substitutionsreaktionen oder durch nachfolgende Produktionsschritte um chlorfreie Produkte zu erreichen.

Da der Markt für Chlorwasserstoff eingeschränkt ist, kann die produzierte Chlorwasserstoffmenge nicht vollständig verbraucht werden, was zu einem Problem mit der Beseitigung dieser giftigen Substanz führt. Aus diesem Grund ist es von großem Interesse, effiziente Methoden für die Wiedergewinnung von Chlor aus Chlorwasserstoff zu finden.

Alle bekannten heterogen-katalysierten Prozesse für die HCl-Oxidation mit Luft sind mit großen Problemen verbunden, die die technische Anwendung erschweren. Einerseits führt eine höhere Temperatur auch zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit, aber aufgrund einer exothermen Gleichgewichtsreaktion wird gleichzeitig weniger Chlorwasserstoff umgewandelt. Andererseits nimmt bei einer zu hohen Temperatur die Aktivität des Katalysators wegen seiner Verdampfung stark ab. Die Korrosion, die während der Abkühlung des Reaktionsgemisches (HCl, O₂, Cl₂ und H₂O) auftritt, stellt ein anderes massives Problem dar.

Der Deacon-Prozess benutzt für die Chlorwasserstoff-Oxidation CuCl_2 als Katalysator bei 703 K.



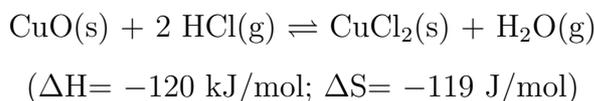
Da die Reaktionstemperatur ziemlich hoch ist, kann die Rückreaktion nicht vernachlässigt werden. Als Folge ist die Ausbeute aus thermodynamischen Gründen nur ungefähr 70%.

Der Shell-Deacon-Prozess benutzt CuCl_2 mit andere Metallchlorverbindungen (z.B. Sc, Y, Zr, U etc.) geträgert auf Silikat. Mit diesem Katalysator beträgt die Reaktionstemperatur nur 623 K und die Ausbeute 76.5%. Probleme wie Korrosion und Deaktivierung des Katalysators blieben aber weiterhin ungelöst.

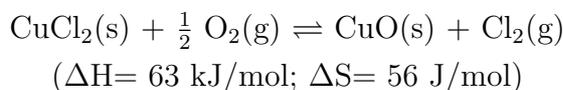
Kürzlich wurde von der BASF AG ein zyklischer Betrieb des Deacon-Prozesses als möglicher Weg für den industriellen Prozess vorgestellt [59].

Es scheint eine allgemeine Übereinstimmung in der Literatur zu sein, dass der Reaktionsmechanismus für den Deacon-Prozess (wenn CuCl_2 als Katalysator benutzt wird) einen katalytischen Zyklus enthält, der durch den folgenden, vereinfachten Reaktionsmechanismus beschrieben werden kann:

1. Chlorwasserstoff Adsorption durch das Kupferoxid um ein Metallchlorid (oder Oxidchlorid) und Wasser zu bilden (Chlorierungsschritt).



2. Oxidation der Metallchlorverbindung durch O_2 zur Freisetzung von Chlor und Regenerierung des Metalloxids (Dechlorierungsschritt).

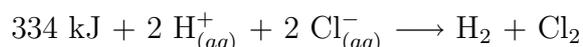


Die Bildung des Metallchlorids ist exotherm, während die Dechlorierung endotherm ist. Der gesamte Deacon-Prozess ist schwach exotherm (57 kJ/mol).

Es kann angenommen werden, dass die oben genannten Reaktionsritte auch für die Chlorwasserstoff-Oxidation über anderen Metalloxidkatalysatoren gelten. Demzufolge kann festgestellt werden, wenn der Chlorierungsprozess für ein alternatives Metalloxid zu exotherm ist, dann ist der Dechlorierungsschritt zu endotherm und folglich zu langsam [60]. Dieses einfache thermodynamische Argument

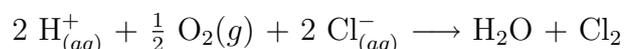
kann die Suche nach effizienten Metalloxidkatalysatoren im Deacon-Prozess vereinfachen.

Eine andere Methode für die Rückgewinnung von Chlor aus Chlorwasserstoff ist die Elektrolyse [61], die von der Firma Bayer betrieben wird. Heute gibt einige Industrieanlagen in der Welt, in denen Chlor aus Salzsäure mittels der Membranelektrolyse zurückgewonnen wird. Dieser Prozess ist stark endotherm. Jedoch sind beide Produkte Cl_2 und H_2 nützlich. Der Gesamtprozess wird beschrieben durch:



Vor kurzem entwarfen Bayer AG mit dem Partner UhdeNora einen neuen elektrochemischen Weg, um Cl_2 aus Chlorwasserstoff zurückzugewinnen. Diese neue Technologie verwendet eine Sauerstoffverzehrkatode, sodass die Elektrolyse etwa 30 Prozent weniger elektrische Energie benötigt als die klassische Salzsäureelektrolyse. Durch die Einleitung von Sauerstoff kann die Elektrolyse mit deutlich verringerter Spannung betrieben werden.

Es gibt keine Veränderung in der Anodenreaktion: Die Chloridionen werden an der Anode oxidiert, wo das gewünschte Chlorgas entsteht, während die Wasserstoffionen die Ionenaustauschmembrane überschreiten und zum kathodischen Raum abwandern. Die Kathode wird an der Rückseite von Sauerstoff umströmt, der im Vergleich zum Proton leichter Elektronen aufnimmt und mit H^+ -Ionen zu Wasser reagiert. Der Bayer-UhdeNora-Prozess ist energieeffizienter als die alte Technologie. Trotzdem bleibt das Verfahren wegen der hohen Überspannung und erheblichen ohmschen Verlusten durch die halb-durchlässige Membran energieaufwändig. Der Gesamtprozess wird beschrieben durch:



Sumitomo Chemicals entwickelte einen effizienten und stabilen Deacon-ähnlichen Prozess für die heterogen katalysierte Oxidation von HCl mit Luft über RuO_2 , in dem Chlor und Wasser produziert werden (Sumitomo-Prozess [3]). Sumitomo wendet RuO_2 an, das auf Rutil TiO_2 geträgert wird, um HCl bei niedrigen Temperaturen zu oxidieren. Der Vorteil des RuO_2 katalysierten Prozesses ist, dass neben der Energieeinsparung die Reaktionstemperatur um 200 K auf 400 K bis 500 K gegenüber den Deacon-Prozessen abgesenkt werden konnte. Der

Sumitomo-Prozess wird als echter Durchbruch in der Cl_2 Rückgewinnung aus HCl betrachtet. Es gehört zu den herausragenden Bemühungen auf dem Gebiet der nachhaltigen Chemie neue Oxidationsverfahren zu finden und effiziente Katalysatoren zu entwickeln um den Energieverbrauch zu reduzieren.

Die Chlor-Ausbeute des Sumitomo-Prozesses übersteigt 95% und die Reinheit des Chlors ist besser als 99.5% bei nur 15% Energieverbrauch von dem, der bei Elektrolyse benötigt wird. Das macht den Sumitomo-Prozess besser als den Bayer-UhdeNora-Prozess. Wir sollen bemerken, dass RuO_2 auch als vielversprechender Katalysator in der Rückgewinnung von Chlor von der verdünnten Salzsäure durch Elektrolyse betrachtet wird [62].

In diesem Kapitel werden neue Experimente zum Adsorptionsverhalten von Chlorwasserstoff auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche vorgestellt und deren Ergebnisse diskutiert. Um die Oxidation von Chlorwasserstoff durch molekularen Sauerstoff über $\text{RuO}_2(110)$ besser zu verstehen, wurden zuerst Experimente zur Koadsorption von Wasserstoff und Sauerstoff auf dieser Oxidoberfläche durchgeführt. Diese Studien sind notwendige Vorbedingungen für das Verstehen sowohl der Wechselwirkung von HCl mit der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche als auch der Oxidation von Chlorwasserstoff durch molekularen Sauerstoff über $\text{RuO}_2(110)$, da in beiden Prozessen ein Wasserstoff-Transfer stattfindet. Aus dem selben Grund ist das $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Koadsorptionsexperiment wichtig auch für andere Prozesse, die auf $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche untersucht wurden, wie z.B. die Ammoniak-Oxidation oder die Wasserdissoziation (siehe Anhang).

5.2 Die Wasserstoff-Transfer-Reaktion

Um die Wasserbildung auf $\text{RuO}_2(110)$ zu untersuchen, wenn Wasserstoff und Sauerstoff gasförmig angeboten werden, wurde die stöchiometrische Oxidoberfläche in 10 Langmuir Deuterium bei Raumtemperatur gehalten und danach ein TD-Spektrum des deuterierten Wassers mit einer Heizrate von 10 K/s aufgenommen. Nach der Restauration (siehe Kapitel 4.1.1) wurde in einem zweiten Experiment die stöchiometrische $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche zuerst 10 Langmuir Deuterium ausgesetzt und dann mit Sauerstoff on-top bei Raumtemperatur gesättigt. Die TD-Spektren sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Die Produktion von deuteriertem Wasser wird um den Faktor 20 erhöht, wenn Sauerstoff on-top auf der Oberfläche anwesend ist.

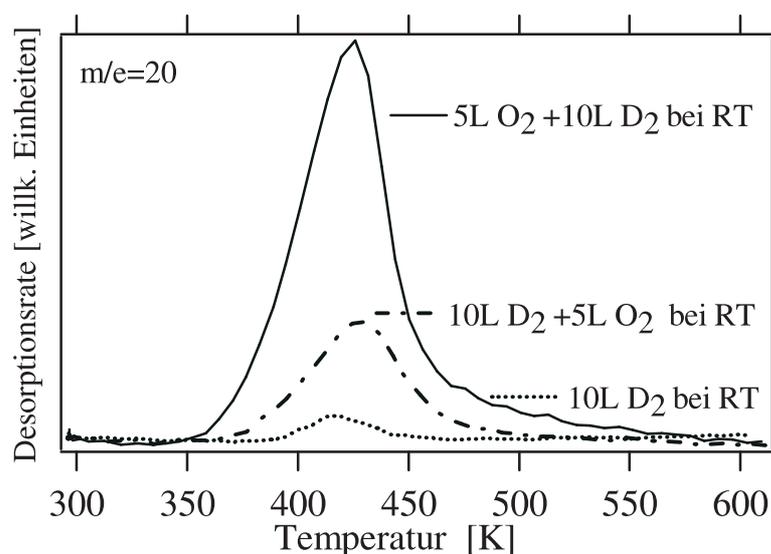


Abbildung 5.1: Temperatur-programmierte-Reaktion des deuterierten Wassers über $\text{RuO}_2(110)$ bei Raumtemperatur durch: 10 Langmuir Deuterium (punktierte Kurve); erst 10 Langmuir Deuterium und dann 5 Langmuir O_2 (gestrichelt-punktierte Linie); erst 5 Langmuir O_2 und dann 10 Langmuir Deuterium (durchgezogene Linie) [39].

In einem weiteren Experiment wurde die Reihenfolge des vorherigen Ko-adsorptionsexperiment umgekehrt: Die $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche wurde zuerst mit Sauerstoff on-top bei Raumtemperatur gesättigt. Dadurch wurden 80% der 1f-cus-Ru-Atome für die weitere Aufnahme blockiert [36]. Anschließend wurde die Oberfläche 10 Langmuir Deuterium bei der gleichen Temperatur ausgesetzt.

Die Menge des gebildeten Wassers ist dreimal größer als bei der ersten Adsorptionsreihenfolge (zuerst 10 Langmuir Deuterium und dann 5 Langmuir Sauerstoff). Um erhebliche Mengen Wasser zu bilden, ist die Koadsorption von Sauerstoff (in Form von on-top Sauerstoff) notwendig.

Im nächsten Experiment wird die Abhängigkeit der Menge des gebildeten Wassers von der D_2 -Dosis untersucht. Es wurden die TD-Spektren von deuteriertem Wasser und Sauerstoff (siehe Abbildung 5.2) nach verschiedenen Dosen Deuterium aufgenommen: In jedem Experiment wurde die $RuO_2(110)$ -Oberfläche mit Deuterium begast und danach bei Raumtemperatur mit Sauerstoff gesättigt (durch das Dosieren von 5 Langmuir Sauerstoff).

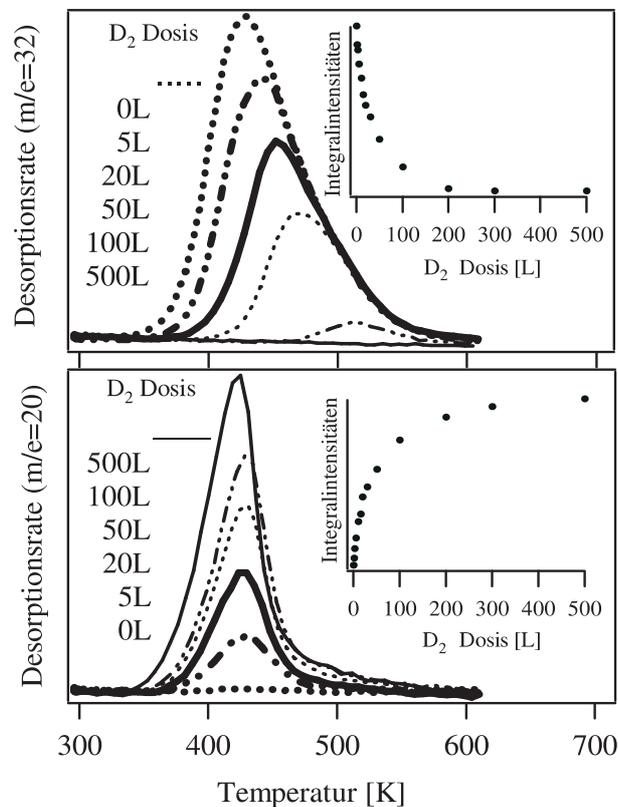


Abbildung 5.2: Auf $RuO_2(110)$ wurden verschiedenen Dosen von Deuterium (0-500L) bei Raumtemperatur angeboten und danach 5 L Sauerstoff, um die Oberfläche mit O_{ot} bei dieser Temperatur zu saturieren. (Oben) Desorption von O_2 für verschiedene D_2 -Dosen. (Einsatz) Integrierte TD-Spektren von O_2 (300-600 K). (Unten) Desorption von D_2O für verschiedene D_2 -Dosen. (Einsatz) Integrierte TD-Spektren von D_2O (300-600 K) [63].

Wie in der Abbildung 5.2 zu erkennen ist, wird mit der Zunahme der D_2 -Dosis mehr deuteriertes Wasser produziert, während weniger on-top Sauerstoff

die Oberfläche verlässt. Wenn die Deuterium-Dosis steigt, wird mehr Deuterium auf den Sauerstoffbrücken adsorbiert und automatisch mehr on-top Sauerstoff für die Wasserbildung verbraucht. Bei einer Deuterium-Dosis von 500 L, verlässt kein Sauerstoff die Oberfläche unterhalb einer Temperatur von 600 K. Die integrale Intensität der gemessenen Spektren von deuteriertem Wasser und Sauerstoff (integriert von 300 K bis 600 K) sind komplementär, sodass die Summe beider TD-Signale von der Deuterium-Dosis unabhängig ist.

Aus der Form der TD-Spektren kann abgeleitet werden, dass die Sauerstoff-desorption mit einer Kinetik zweiter Ordnung abläuft. Dieser Befund lässt sich mit der Rekombination zweier benachbarter on-top Sauerstoffatome in Einklang bringen.

Das D_2O -Signal zeigt eine Reaktion erster Ordnung mit einem Maximum bei 420 K, da die Desorption von D_2O der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Als Reaktionsmechanismus kann der folgende vorgeschlagen werden: Die auf den unterkoordinierten Ru-Atomen adsorbierten on-top Sauerstoffatome heben die Wasserstoffatome von den Sauerstoffbrücken auf und schließlich bilden auf 1f-cus-Ruthenium adsorbiertes Wasser $O_{ot}H_2$.

Diese Wasserstoff-Transfer-Reaktion ist ein wichtiger Schritt in der Wasserbildung über $RuO_2(110)$.

Wenn Wasserstoff nur über die 1f-cus-Ru-Atome auf der $RuO_2(110)$ -Fläche adsorbiert, sollte die Blockierung der meisten Adsorptionsplätze die Wasserstoffaufnahme unterdrücken und somit auch die Wasserbildung. Diese Erwartung wurde aber durch das Experiment nicht bestätigt. Stattdessen wurde viel mehr Wasser auf der Oberfläche produziert, nachdem die $RuO_2(110)$ -Fläche zuerst mit Sauerstoff und dann mit Wasserstoff bei Raumtemperatur begast wurde. Das zeigt, dass für die Adsorption von Deuterium bzw. Wasserstoff bei Raumtemperatur auf der $RuO_2(110)$ -Oberfläche das Vorhandensein von 1f-cus-Ru-Atomen möglicherweise nicht erforderlich ist.

Mit HRCLS¹-Spektroskopie von O_{1s} , ist man in der Lage, OH-Gruppen von anderen Sauerstoffspezies auf der $RuO_2(110)$ -Oberfläche zu unterscheiden. In Abbildung 5.3 sind die Wasserstoffadsorptionsexperimente zusammengefasst, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.

¹HRCLS=High Resolution Core Level Shift

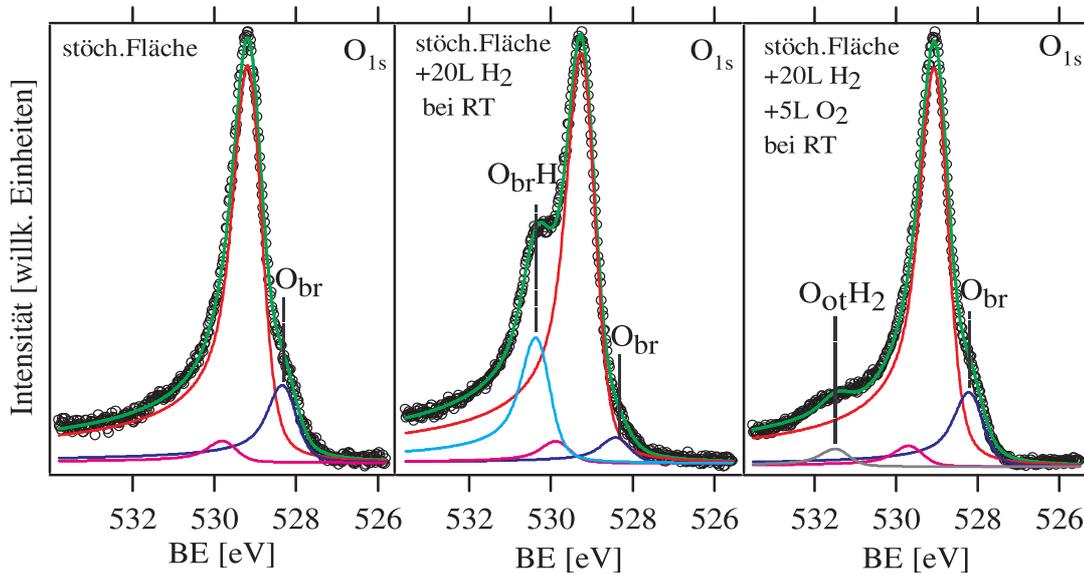


Abbildung 5.3: Hochauflösende O_{1s} -Rumpfniveau-Spektren der stöchiometrischen Oxidoberfläche verglichen mit der stöchiometrischen Fläche nach 20 L H_2 und nach 20 L H_2 + 5L O_2 bei Raumtemperatur (RT). Dargestellt sind das Spektrum (schwarze Kreise), der Fit (grün) und die Dekomposition. Mit dem Nachdosieren von Sauerstoff verschwindet das $O_{br}H$ -Signal, während das $O_{ot}H_2$ -Signal entsteht [39].

Für die stöchiometrische $RuO_2(110)$ -Oberfläche sind zwei O_{1s} -Signale erkennbar (siehe Abbildung 5.3, links). Basierend auf DFT-Rechnungen wurden die O_{1s} -Signale bei 529.2 eV und 528.4 eV dem Volumensauerstoff bzw. dem Brückensauerstoff zugewiesen [44, 45].

In Tabelle 4.1 sind die auf den Volumensauerstoff bezogenen O_{1s} -Bindungsenergie-Verschiebungen zusammengefasst.

Die Wasserstoffadsorption auf $RuO_2(110)$ führt zu einer zusätzlichen Komponente bei 530.3 eV im O_{1s} -Rumpfniveau-Spektrum und einer Verminderung der O_{br} -Komponente bei 528.4 eV (siehe Abbildung 5.3, Mitte). Diese neue Komponente bei 530.3 eV wird dem Brückensauerstoff mit einem einzelnen drauf adsorbierten Wasserstoffatom ($O_{br}H$: Hydroxyl Gruppe, siehe Tabelle 4.1) zugewiesen.

Wie schon in Kapitel 4.1.2 erwähnt, haben DFT-Rechnungen eine O_{1s} -Rumpfniveau-Verschiebung von 1.46 eV zu höheren Bindungsenergien festgestellt, wenn ein einzelnes Wasserstoffatom auf dem O_{br} adsorbiert ($O_{br}H$ Gruppe). Dieser

Wert passt besser mit den experimentell gefundenen O_{1s} -Verschiebung von 1.1 eV als wenn zwei Wasserstoffatome ein einzelnes Brückensauerstoffatom besetzen würden (eine Di-Hydrid Spezies $O_{br}H_2$, wie in [38] vorgeschlagen) mit einer Verschiebung (DFT) von 4.63 eV zu höheren Bindungsenergien.

Folglich setzen wir voraus, dass nur ein Wasserstoffatom pro Brückensauerstoffatom adsorbieren kann.

Wenn die mit Wasserstoff belegte Oberfläche (siehe Abbildung 5.3, Mitte: typisches $O_{br}H$ -Signal) bei Raumtemperatur 5 Langmuir Sauerstoff ausgesetzt wird (siehe Abbildung 5.3, rechts), dann verschwindet das $O_{br}H$ -Signal vollständig und das O_{br} -Signal bei 528.4 eV bildet sich zurück.

Dieses Experiment zeigt, dass die Wasserstoffatome von den Sauerstoffbrücken auf die on-top Sauerstoffatome wandern und somit $O_{ot}H_2$ und O_{br} bilden. Das O_{1s} -Spektrum in Abbildung 5.3 rechts weist eine zusätzliche Komponente bei 531.9 eV auf, die dem adsorbierten Wasser auf den 1f-cus-Ru-Atomen zugewiesen wird.

Diese Zuordnung basiert wieder auf DFT-Rechnungen (siehe Tabelle 4.1), die zeigen, dass das O_{1s} -Signal des adsorbierten Wassers ($O_{ot}H_2$) um 2.96 eV in Bezug auf Volumensauerstoff verschoben ist, was im Einklang mit dem experimentellen Wert von 2.7 eV steht.

Ein Angebot von 50 Langmuir Wasserstoff zeigt noch deutlicher ein Anwachsen dieses Signal. Alle Brückensauerstoffatome, die nach dem Wasserstoffangebot auf der stöchiometrische Oberfläche besetzt sind, werden offenbar durch die Nachdosierung des Sauerstoffs vollständig frei (Abbildung 5.4, links).

Wenn man mehr Wasserstoff anbietet, z.B. 200 Langmuir, bilden sich bereits nach dem Angebot $O_{ot}H_2$ -Gruppen und Fehlstellen in den O_{br} -Reihen (siehe Kapitel 4.1.2), die durch den danach angebotenen Sauerstoff wieder aufgefüllt werden.

Das Heizen der Oberfläche bis 500 K führt zum Verschwinden des $O_{ot}H_2$ -Signals, was mit den TPD-Messungen zusammenpasst (siehe Abbildung 5.2).

Entsprechend den HRCLS-Messungen, kann man schließen, dass die Wasserbildung bei einer viel niedrigeren Temperatur stattfindet (unter 200 K) und das Heizen bis 500 K der Desorption des produzierten Wassers dient. Dieses Resultat passt mit der Kinetik erster Ordnung, die in den Wasser-TD-Spektren beobachtet wurde (siehe Abbildung 5.2) und zusätzlich durch DFT-Rechnungen untermauert wird.

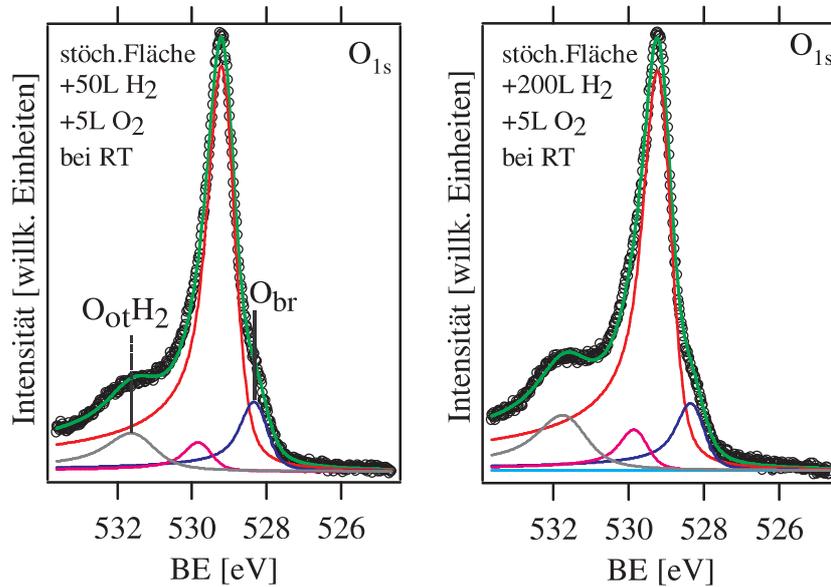


Abbildung 5.4: Hochauflösende O_{1s}-Rumpfniveau-Spektren der mit verschiedenen Dosen Wasserstoff behandelten, stöchiometrischen Oxidoberfläche, auf die anschließend jeweils 5 L Sauerstoff nachdosiert wurden.

DFT-Rechnungen zeigen, dass die Wasserbildung nur 0.28 eV aktiviert wird, während die Adsorptionsenergie des Wassers 1.0 eV beträgt [63].

Um zu untersuchen, ob Wasserstoff auch auf einer mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche adsorbieren kann und wie Sauerstoff die Adsorption in diesem Fall beeinflusst, wurde die Reihenfolge des Gesamtangebots vertauscht.

In Abbildung 5.6 (Mitte) werden die O_{1s}- HRCLS-Experimente dargestellt, in denen die Oberfläche zuerst mit 5 Langmuir Sauerstoff und danach mit 17 Langmuir bei Raumtemperatur begast wurde.

Das O_{1s}-Spektrum einer mit on-top Sauerstoff belegten RuO₂(110)-Oberfläche ist praktisch identisch zur stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche. Der zusätzliche on-top Sauerstoff ist im O_{1s}-Spektrum nicht sichtbar, da, entsprechend den DFT-Rechnungen, das O_{1s}-Rumpfniveau von on-top Sauerstoff die gleiche Bindungsenergie wie der Volumensauerstoff hat.

Wenn diese Sauerstoff-belegte Oberfläche bei Raumtemperatur mit 17 Langmuir Wasserstoff begast wurde, änderte sich das O_{1s}-Spektrum (siehe Abbildung 5.6, Mitte). Erstens wird die Intensität vom O_{br}-Signal bei 528.4 eV etwas ver-

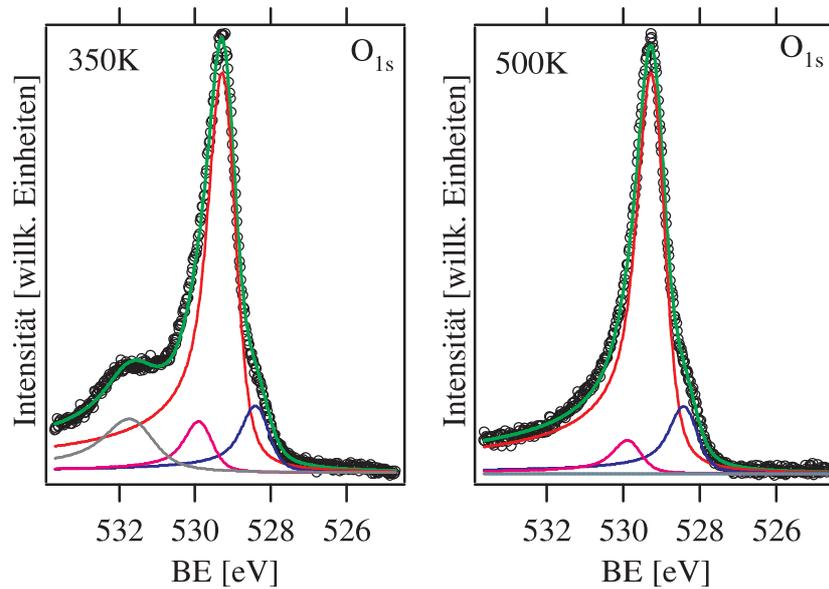


Abbildung 5.5: Hochauflösende O_{1s} -Rumpfniveau-Spektren der mit 200 L H_2 und 5 L O_2 bei RT behandelten Oxidoberfläche nach verschiedenen Heizschritten: 350 K (links) und 500 K (rechts). Die Spektren wurden nach jedem Heizschritt bei 110 K aufgenommen. Nach dem Heizen bis 500 K entspricht das O_{1s} -Spektrum wieder dem der stöchiometrischen Fläche.

ringert und das $O_{br}H$ -Signal erscheint mit niedrigerer Intensität. Zweitens taucht ein Signal bei 531.9 eV auf, das $O_{ot}H_2$ zugeschrieben wird (siehe Tabelle 4.1).

Mit einer zunehmenden H_2 -Dosis, wächst das Wassersignal bei 531.9 eV und zwei zusätzliche Signale erscheinen bei 530.3 eV bzw. 529.8 eV auf Kosten des O_{br} -Signals. Für eine H_2 -Dosis von 187 Langmuir wird kein O_{br} -Signal im O_{1s} -Spektrum beobachtet.

Um die chemische Natur des O_{1s} -Signals bei 529.8 eV zu erklären, wurde die Oberfläche nach Adsorption von 5 Langmuir Sauerstoff und 187 Langmuir Wasserstoff auf verschiedene Temperaturen geheizt. Bis 300 K waren keine Änderungen in den O_{1s} -Spektren zu beobachten.

Jedoch verschwand nach dem Heizen bis 500 K (siehe Abbildung 5.7, links) das O_{1s} -Signal des Wassers ($O_{ot}H_2$) ebenso wie die unbekanntene Schulter bei 529.8 eV. Nur das Signal bei 530.3 eV für $O_{br}H$ blieb im O_{1s} -Spektrum während das Signal für O_{br} ein Teil seiner Intensität zurück gewonnen hat.

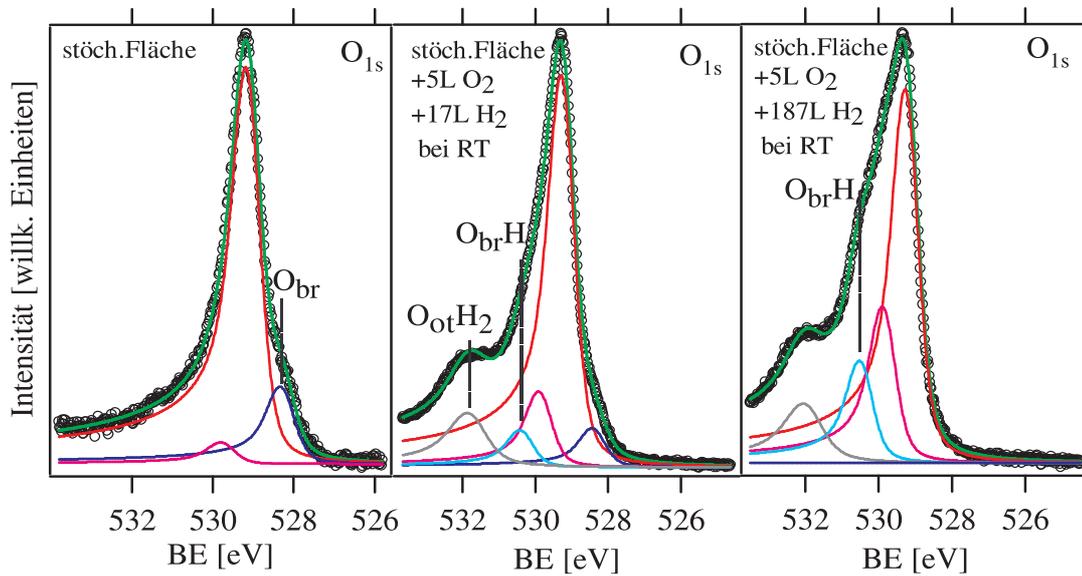


Abbildung 5.6: Hochauflösende O_{1s} -Rumpfniveau-Spektren der stöchiometrischen Oxidoberfläche (links), die zuerst 5 L O_2 und nachher 17 L H_2 (Mitte) oder 187 L H_2 (rechts) ausgesetzt wurde [39].

Dieses Experiment stützt die Annahme, dass Wasser oder on-top Sauerstoff für das O_{1s} -Signal bei 529.8 eV verantwortlich ist, da Wasser bei ungefähr 420 K und Sauerstoff bei ungefähr 450 K desorbiert.

Das Signal bei 529.8 eV wurde schließlich O_{br} -H zugewiesen, das eine Wasserstoffbrückenbindung (als Donator) zu einer Spezies auf 1f-cus-Ru-Atomen (O_{ot} , O_{ot} -H oder $O_{ot}H_2$) bildet. Die Restintensität bei 529.8 eV wurde einem kleinen Bruch von (1x1)O-Bereichen auf der Oberfläche zugeschrieben. Die Zuordnung von O_{br} -H..... O_{ot} wird weiter durch die DFT-Rechnungen gestützt. Das O_{1s} -Bindungsenergie von O_{br} -H ist um 0.7 eV kleiner als die der lokalisierten O_{br} -H Spezies, wenn diese O_{br} -H Spezies eine Wasserstoffbrückenbindung zu $O_{ot}H_2$, O_{ot} -H oder O_{ot} bildet (siehe Tabelle 4.1).

Schließlich wurde die Probe bis 620 K (siehe Abbildung 5.7, rechts) geheizt. Jetzt vermindert sich die Intensität des O_{br} -H-Signals, während die Intensität des O_{br} -Signals steigt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Annahme, dass durch Rekombination benachbarter O_{br} -H-Gruppen Wasser, O_{br} freie Stellen und

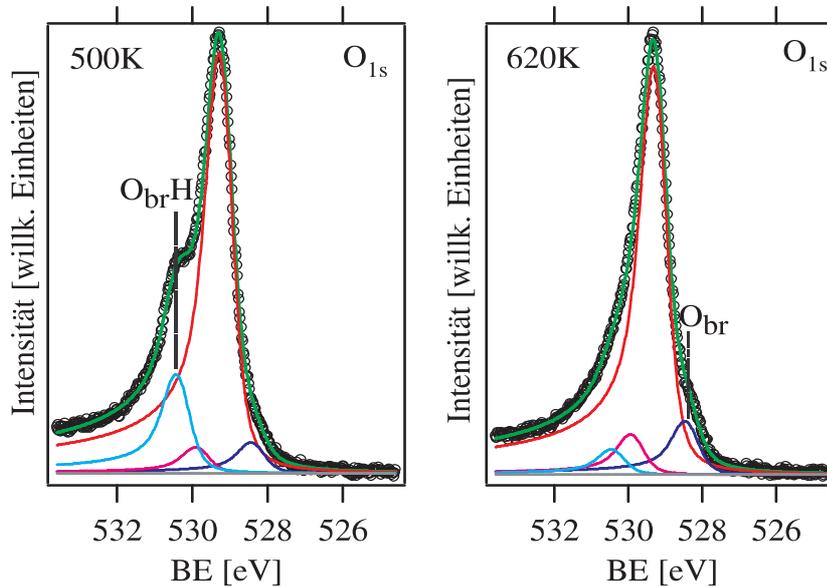


Abbildung 5.7: Hochauflösende O_{1s} -Rumpfniveau-Spektren der stöchiometrischen Oxidoberfläche behandelt mit 5 L O_2 und 187 L H_2 bei RT nach verschiedenen Heizschritten: 500 K (links) und 620 K (rechts). Die Spektren wurden nach jedem Heizschritt bei 110 K aufgenommen. Im Vergleich zu Abbildung 5.6 verschwindet nach dem Heizen bis 500 K das Signal für $O_{br}H...O_{ot}$ bei 529.8 eV zusammen mit dem Signal für on-top Wasser bei 531.9 eV. Weiteres Heizen auf 620 K baut das $O_{br}H$ -Signal ab, während das O_{br} -Signal auf ungefähr die Intensität der stöchiometrischen $RuO_2(110)$ Oberfläche sich erhöht [39].

O_{br} entstehen.

Das auf $(1 \times 1)O$ bezogene Signal bei 529.8 eV in Abbildung 5.7, rechts wächst ein wenig nach der Erhöhung der Temperatur von 500 K auf 620 K. Diese Intensitätszunahme könnte mit einer Zunahme der $(1 \times 1)O$ -Fläche zusammenhängen. Bei einer Temperatur von 620 K reduziert Wasserstoff die $RuO_2(110)$ -Oberfläche in einer Weise, sodass metallische Ru-Inseln auf der Oberfläche erscheinen. Auf diesen Ru-Inseln kann Sauerstoff adsorbieren und so erhöht sich die Intensität des Signals der $(1 \times 1)O$ -Phase bei 529.8 eV.

Im nächsten Satz von TPD-Experimenten wurde die Wasserstoff-Aufnahmekapazität auf der bei Raumtemperatur mit Sauerstoff on-top belegte $RuO_2(110)$ -Oberfläche als Funktion der Wasserstoffdosis untersucht (Abbildung 5.8).

Für diese Experimente wurde die Gesamtmenge des während der Temperatur programmierten Reaktion gebildeten Wassers als direktes Maß für die Menge des

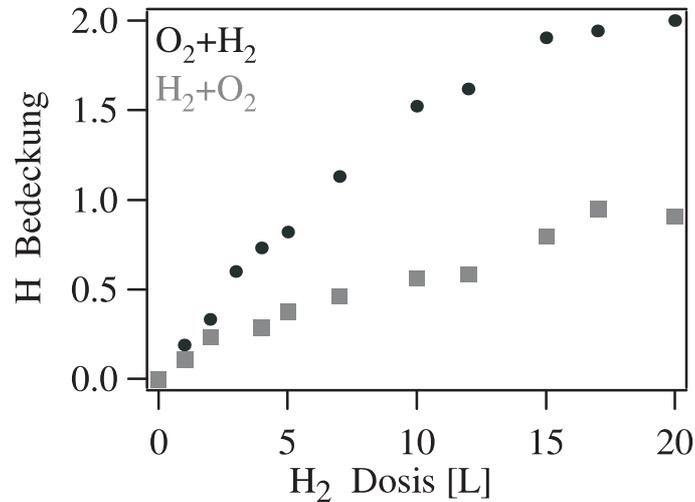


Abbildung 5.8: Wasserstoff-Bedeckung als Funktion der H₂-Dosis bei Raumtemperatur. Stöchiometrisches RuO₂(110) + x L H₂ + 5 L O₂ (graue Kurve). Stöchiometrisches RuO₂(110) + 80% on-top Sauerstoff (durch 5 L O₂) + x L H₂ (schwarze Kurve) [39].

adsorbierten Wasserstoffs auf der Oberfläche benutzt. Offenbar wird doppelt so viel Wasserstoff adsorbiert, wenn RuO₂(110) zuerst mit on-top Sauerstoff bedeckt wird.

Unter der Annahme, dass die Sättigung der Wasserstoffbedeckung auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche eins ist (ein Wasserstoffatom pro jeder Brückensauerstoffatom), ist die Wasserstoffbedeckung auf der mit 80% on-top Sauerstoff bedeckten Oberfläche zwei.

Die Wasserstoffadsorption auf RuO₂(110) läuft über 1f-cus-Ru-Atome ab, wenn solche aktive Plätze vorhanden sind, was für die Adsorption bei niedrigen Temperaturen wichtig scheint [38]. Wenn aber alle 1f-cus-Ru-Atome durch Sauerstoff on-top blockiert werden, adsorbiert trotzdem Wasserstoff auf der RuO₂(110)-Oberfläche.

Die dissoziative Adsorption von Wasserstoff über der mit on-top Sauerstoff gesättigten RuO₂(110)-Oberfläche ist ein aktivierter Prozess, wie durch das folgende Experiment gezeigt wird (siehe Abbildung 5.9).

Alle 1f-cus-Ru-Atome wurden zuerst mit Sauerstoff on-top blockiert, indem die Probe 1×10^{-7} mbar Sauerstoff während dem langsamen Abkühlen von 500 K auf 300 K ausgesetzt wurde. Diese mit on-top Sauerstoff gesättigte RuO₂(110)-

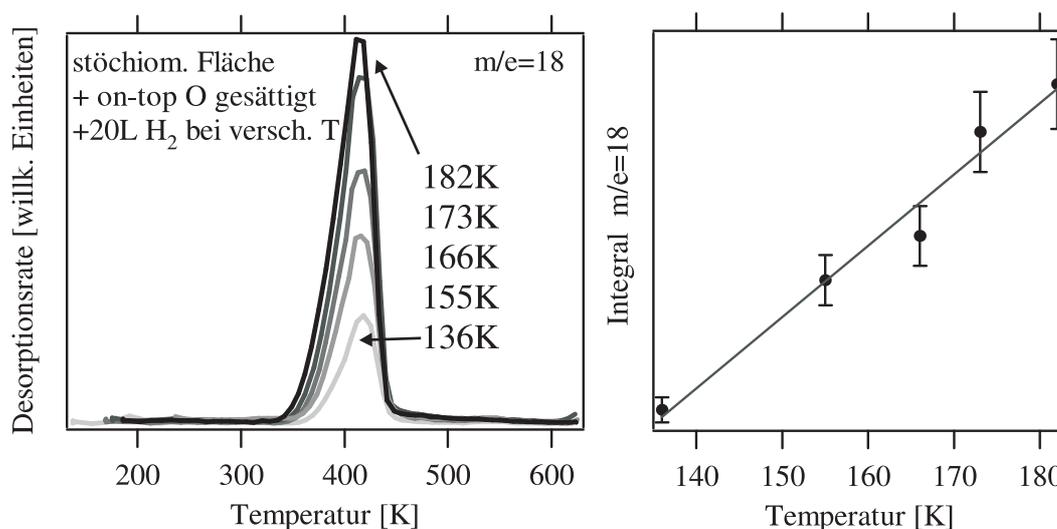


Abbildung 5.9: Vergleich der Spektren nach Adsorption von 20 L H₂ auf einer mit on-top Sauerstoff gesättigten Oxidoberfläche bei verschiedenen Temperaturen (links). Auftragung der integrale Intensität der nach Adsorption gemessenen Spektren über die Temperatur, bei der Wasserstoff angeboten wurde (rechts).

Oberfläche wurde anschließend mit 20 Langmuir Wasserstoff bei verschiedenen Oberflächentemperaturen begast. Nach jeder Wasserstoffbegasung wurde ein TD-Spektrum von Wasser aufgenommen und die Sauerstoff gesättigte Oberfläche wieder, wie oben beschrieben, hergestellt.

Wie in Abbildung 5.9, links zu erkennen ist, wird mit sinkender Temperatur weniger Wasser auf der Oberfläche gebildet, d.h. weniger Wasserstoff adsorbiert.

Die Integrale der Wasser-TD-Spektren sind ein direktes Maß der Gesamtmenge des adsorbierten Wasserstoffs auf der RuO₂(110)-Oberfläche (siehe Abbildung 5.9, rechts).

Der entsprechende Arrhenius-Plot, der in Abbildung 5.10 gezeigt ist, deutet eine Aktivierungsenergie von 6 kJ/mol an, was zeigt, dass die Wasserstoffadsorption auf der mit on-top Sauerstoff gesättigten Oberfläche ein aktivierter Prozess ist, der die freien 1f-cus-Ru-Atome nicht benötigt.

Die Wasserstoff-Transfer-Reaktion von den Sauerstoffbrücken zu den on-top Sauerstoffatomen wurde auch mit DFT-Methoden untersucht [63]. Im ersten Reaktionschritt wurde von einer Konfiguration gestartet, in der zwei Wasserstoffatome auf einem einzelnen Sauerstoffbrückenatom sitzen und kein Wasserstoffatom auf on-top Sauerstoff adsorbiert ist.

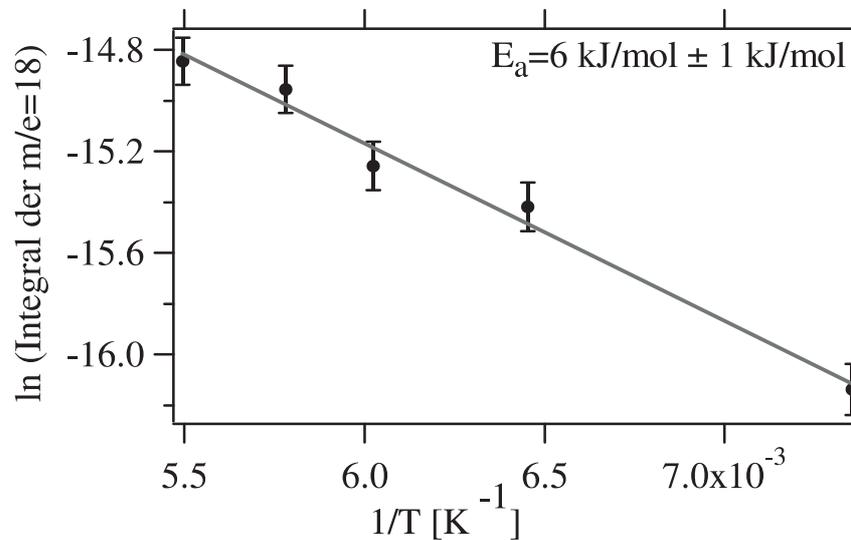


Abbildung 5.10: Arrhenius-Plot der Gesamtmenge des produzierten Wassers als Funktion von $1/T$. Von der Steigung wird eine Aktivierungsenergie E_a von 6 kJ/mol abgeleitet [39].

Die DFT-Rechnungen zeigen, dass es für die Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom on-top Sauerstoff aus den Sauerstoffbrücken keine Energiebarriere gibt und lediglich eine kleine Energiebarriere (ungefähr 0.28 eV) für die Abstraktion des zweiten Wasserstoffatoms. Das resultierende Wassermolekül adsorbiert stark (0.84 eV) auf den 1f-cus-Ru-Atomen, was mit neuen DFT-Rechnungen [47] übereinstimmt. Die starke Adsorption vom Wasser passt gut zu der Desorptionstemperatur von 420 K und der beobachteten Kinetik erster Ordnung.

Der Mechanismus der Wasserstoff-Transfer-Reaktion ist in Abbildung 5.11 schematisch dargestellt. Sauerstoff on-top sitzt auf dem 1f-cus-Ruthenium und bildet eine Wasserstoffbrückenbindung (punktirierte Linie) mit einer angrenzenden Hydroxylgruppe O_{br} -H (links). Über Wasserstoff-Transfer bewegt sich das Wasserstoffatom fast ohne Aktivierungsbarriere von O_{br} -H auf das on-top Sauerstoffatom, sodass eine Hydroxylgruppe O_{ot} -H gebildet wird. O_{ot} -H kann eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer weiteren O_{br} -H Spezies aufbauen (Mitte). Durch einen weiteren Wasserstoff-Transfer wandelt sich dieses O_{ot} -H in $O_{ot}H_2$ um (aktiviert mit 0.28 eV), ein Wassermolekül entsteht auf dem 1f-cus-Ruthenium (rechts), das durch eine Wasserstoffbrückenbindung zu O_{br} weiter stabilisiert wird.

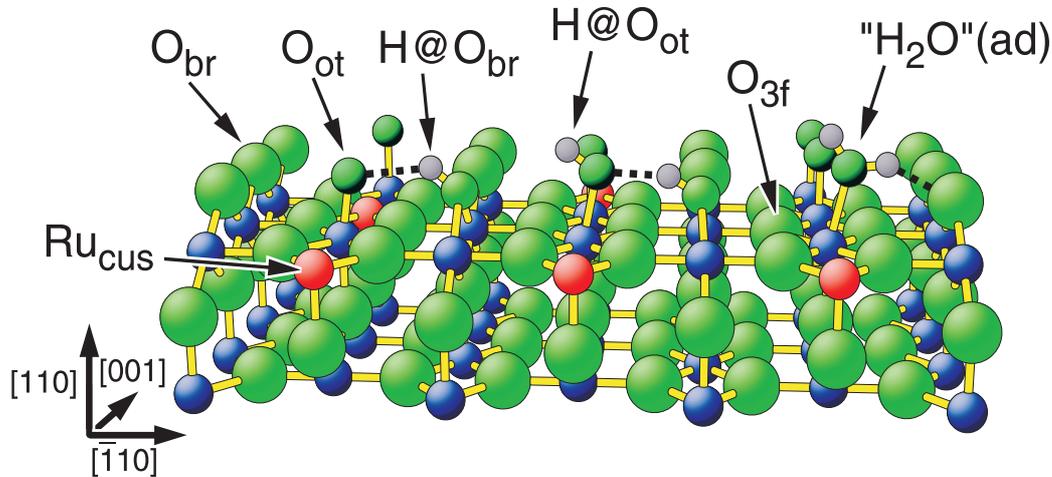


Abbildung 5.11: Kugel-Stab-Modell der RuO₂(110)-Oberfläche; Zusammenfassung der mikroskopischen Schritte in der Wasserstoff-Transfer-Reaktion [63].

Zusammenfassung

Bei Raumtemperatur wird Wasserstoff auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche bevorzugt mit den Sauerstoffbrücken wechselwirken. Dieser Prozess kann durch die molekulare Adsorption von Wasserstoff auf die 1f-cus-Ru-Atome vermittelt werden [38].

Jedoch werden die 1f-cus-Ru-Atome für die Adsorption des Wasserstoffs bei den sauerstoffreichen Oxidoberflächen nicht benötigt, zumindest nicht bei Oberflächentemperaturen über 250 K. Dies konnte gezeigt werden, indem man alle 1f-cus-Ru-Atome durch Sauerstoff on-top sättigt und dann die Oberfläche mit Wasserstoff begast. Die Adsorption von Wasserstoff ist mit 6 kJ/mol ein aktivierter Prozess. Die Aufnahmemöglichkeit für Wasserstoff wird mit sinkender Temperatur kleiner.

Dieser aktivierte Adsorptionsprozess von Wasserstoff auf der mit Sauerstoff on-top gesättigten Oberfläche könnte die neuen HREELS-Befunde bei 90 K erklären [64, 65]. Die Autoren haben in einem Experiment alle unterkoordinierten Ru-Atome (1f-cus-Ru-Atome) der RuO₂(110)-Oberfläche mit Adsorbaten blockiert (80% mit Sauerstoff nach O₂-Angebot bei RT und 20% mit Kohlenstoffmonoxid nach CO-Angebot bei 90 K) und anschließend die Fläche mit 2.5 L Wasserstoff bei 90 K begast. Es wurde dabei keine Reaktion von Wasserstoff, weder

mit O_{ot} noch mit O_{br} , beobachtet. Die Erklärung dafür ist, dass bei einer Temperatur von 90K und so geringen Dosen die Oberfläche kein Wasserstoff adsorbieren kann. Die 1f-cus-Ru-Atome können eine Precursor-Rolle für die Adsorption von Wasserstoff auf den Sauerstoffbrücken (O_{br}) spielen.

Aus den DFT-Rechnungen kann man schließen, dass ähnlich zum bekannten Grothus-Effekt [66], bei dem die schnelle Diffusion der Protonen durch Strukturdiffusion erklärt wird, die Wasserstoffbrückenbindung wichtig für die Senkung der Aktivierungsbarriere der Wasserstoff-Transfer-Reaktion ist.

Die $RuO_2(110)$ -Oberfläche liefert ein Beispiel eines Synergie Effektes in der katalysierten Wasserbildungsreaktion: Die Sauerstoffbrücken nehmen den Wasserstoff von der Gasphase auf, während die on-top Sauerstoffe die adsorbierten Wasserstoffatome von den Sauerstoffbrücken aufnehmen, um Wasser zu bilden.

In diesem Kapitel wurde die kooperative Wechselwirkung der zwei aktiven Zentren (1f-cus-Ru-Atome und Sauerstoffbrücken) auf $RuO_2(110)$ aufgeklärt. Die Sauerstoffmoleküle adsorbieren dissoziativ über den 1f-cus-Ru-Atomen und bilden on-top Sauerstoff O_{ot} , während die aus der Gasphase ankommenden Wasserstoffmoleküle über den Sauerstoffbrücken adsorbieren.

Die auf den Sauerstoffbrücken adsorbierten Wasserstoffatome werden in der sogenannten *Wasserstoff-Transfer-Reaktion* von on-top Sauerstoff abgezogen, um on-top Wasser über den 1f-cus-Ru-Atomen zu bilden.

Da die Wasserstoffadsorption ein Teil der aktiven Zentren (die O_{br}) auf der Oxidoberfläche blockiert, kann es zu einer Deaktivierung des Katalysators kommen und beim Heizen sogar zur Reduktion. Aus diesem Grund war es wichtig zu beweisen, dass mittels Sauerstoff die partielle Deaktivierung rückgängig gemacht werden kann. Unter oxidierenden Reaktionsbedingungen wird Wasserstoff über die Wasserstoff-Transfer-Reaktion in Wasser umgewandelt, das dann oberhalb von 420K desorbiert.

Es wird angenommen, dass diese Reaktion eine wichtige Rolle für die katalytische Hydrierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen über RuO_2 spielt [67].

5.3 Wechselwirkung von HCl mit RuO₂(110)

5.3.1 Chloradsorption auf einer Rutilstruktur, TiO₂(110)

Wegen der Bedeutung für die Chlorindustrie, wie in Kapitel 5.1 beschrieben und den dort formulierten Fragestellungen, wurden in dieser Arbeit Experimente zum Adsorptionsverhalten von Chlorwasserstoff auf RuO₂(110)-Oberfläche durchgeführt. In der Literatur findet man bislang nur wenige Arbeiten zur HCl-Adsorption auf Oxiden unter UHV-Bedingungen. Ein möglicher Grund dafür ist die hohe Korrosivität von Chlorwasserstoff in Verbindung mit Wasser. Deutlich mehr Untersuchungen gibt es zum Adsorptionsverhalten von Chlor auf Oxiden.

Obwohl sich die chemische Reaktivität von RuO₂(110)-Oberfläche von derjenigen der TiO₂(110)-Oberfläche unterscheidet, sind die Experimente mit TiO₂(110) sehr wichtig, um einen ersten Eindruck über die Wechselwirkung von Chlor mit einem Oxid in Rutil-Struktur zu bekommen. Die, der RuO₂(110) strukturell sehr ähnliche, TiO₂(110) Oberfläche ist ein guter Modellkatalysator, um Studien der Oberflächenreaktivität auf molekularem Niveau durchzuführen.

Neue Studien über die Adsorption von Chlor auf TiO₂(110) wurden durchgeführt, da Chlor in vielen durch TiO₂ katalysierten Prozessen als Verunreinigung anwesend ist oder als Nebenprodukt erscheint. TiO₂ wird z.B. als Photokatalysator zur Reinigung und Aufbereitung von Wasser eingesetzt, wo gewöhnlich kleine Mengen von Chlor anwesend sind. Des Weiteren ist Chlor ein Nebenprodukt der TiO₂ katalysierten Photooxidation von chlorierten Kohlenwasserstoffen (C_xH_yCl_z).

Die Adsorption von Chlor auf der stöchiometrischen und auf der reduzierten TiO₂(110)-Fläche wurde mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) und Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht [68, 69]. Chlor adsorbiert dissoziativ bei Raumtemperatur auf den unterkoordinierten Ti-Atomen und füllt, sofern vorhanden, Sauerstoff-Vakanzen in den Sauerstoffbrückenreihen auf. Das Heizen einer mit Chlor (adsorbiert auf den Ti-Reihen) vorbelegten stöchiometrischen Oberfläche zu höheren Temperaturen, führt zur Änderung des Adsorptionsplatzes von Chlor von den unterkoordinierten Ti-Atomen in die Brückenpositionen. Die Chloradsorption auf einer reduzierten TiO₂(110)-Fläche bei höheren Temperaturen (zwischen 200 C und 300 C), findet in den vakanten Brückenpositionen statt.

Ab-initio Rechnungen der unterschiedlichen geometrischen Adsorptionspositionen für Chlor auf der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche wurden auch durchgeführt [70]. Im Einklang mit dem Experiment sind auf der stöchiometrischen $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche die unterkoordinierten Ti-Atome und die (weniger als ein paar Prozent) Defekte in den Sauerstoffbrückenreihen für die Chloradsorption gleichermaßen geeignet. Auf der reduzierten Oberfläche dagegen sind die energetisch bevorzugten Adsorptionsplätze für Chlor die Vakanzen in den Brückensauerstoffreihen.

5.3.2 RuO_{2-x}Cl_x(110): Ergebnisse und Diskussion

Der Einfluss von Chlorwasserstoff auf die RuO₂(110)-Oberfläche bei tiefer Temperatur wurde anhand der Cl_{2p}- und O_{1s}-Niveaus untersucht. Zunächst wurden die Cl_{2p}-Rohspektren der bei 220 K mit 10 Langmuir Chlorwasserstoff behandelten Oxidoberfläche mit denen nach dem Tempern auf 420 K und 600 K miteinander verglichen (siehe Abbildung 5.12). Die Aufspaltung in zwei Signale hat seine Ursache in der Spin-Bahn-Kopplung (Cl_{2p_{1/2}}, Cl_{2p_{3/2}}).

Das Cl_{2p}-Spektrum nach Chlorwasserstoff-Begasung bei 220 K ergibt relativ breite Signale, welche schärfer werden, nachdem die Probe auf 420 K (Desorptionstemperatur von Wasser) getempert wurde. Die Lage der Maxima bleibt dabei unverändert. Nach dem Tempern der Oberfläche auf 600 K kommt es zu einer Verschiebung um 1.1 eV zu höheren Bindungsenergien.

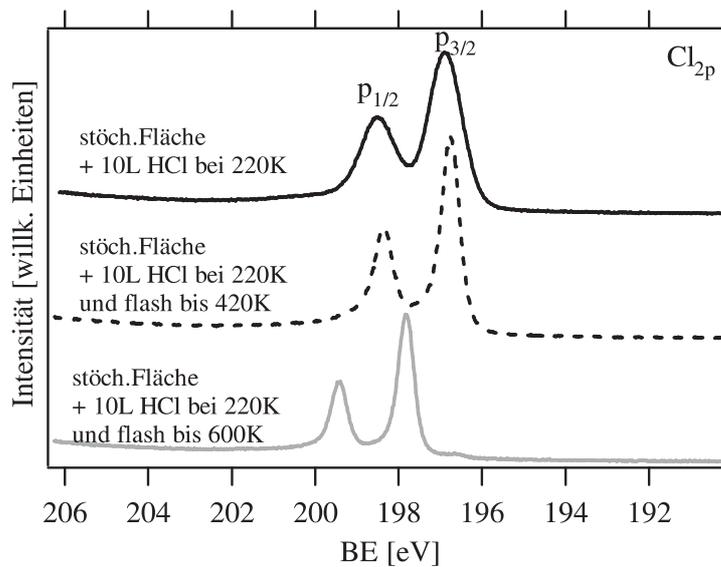


Abbildung 5.12: XP-Spektren (Cl_{2p}) der stöchiometrischen Oxidoberfläche nachdem diese mit 10 L HCl bei 220 K behandelt wurde und nach dem Heizen auf 420 K und 600 K.

Die O_{1s}-Rumpfniveau-Spektren zeigen auch deutliche Veränderungen (siehe Abbildung 5.13) bei der HCl-behandelten Oberfläche im Vergleich zur stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche. Die stöchiometrische Oberfläche liefert zwei Signale von oxidischem Sauerstoff, nämlich den Volumensauerstoff (Hauptsignal) und den Brückensauerstoff (O_{br}) [44]. Außerdem erscheint ein weiteres Signal für die (1x1)O-Phase bei 529.8 eV, das im Laufe der Experimente unverändert bleibt.

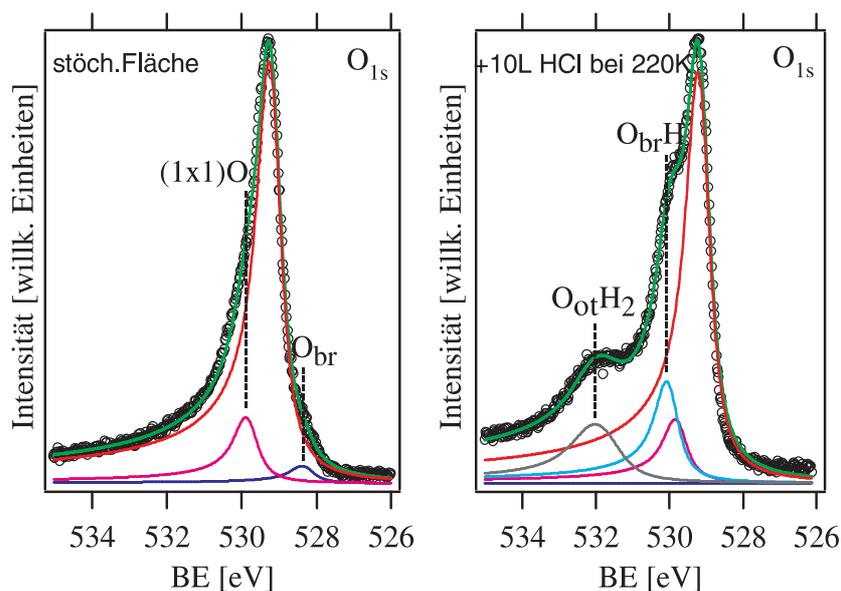


Abbildung 5.13: XP-Spektren (O_{1s}) der stöchiometrischen (links) und der mit 10 L HCl bei 220 K behandelten Oxidoberfläche (rechts). Nach dem HCl Angebot verschwindet das O_{br} -Signal vollständig und zwei zusätzliche Signale bei 530.0 eV ($O_{br}H$) und 532.0 eV ($O_{ot}H_2$) erscheinen im O_{1s} -Spektrum. Die Zuordnung der bestimmten Rumpfniveausignale basiert auf mit DFT berechneten Rumpfniveausverschiebungen.

Nachdem die $RuO_2(110)$ -Oberfläche 10 Langmuir Chlorwasserstoff bei 220 K ausgesetzt worden ist, verschwindet das Brückensauerstoffsignal vollständig und zwei zusätzliche Signale bei 530.0 eV und 532.0 eV erscheinen im O_{1s} -Spektrum.

Heizt man die mit Chlorwasserstoff vorbehandelte Oberfläche kurzzeitig auf 420 K (Abbildung 5.14), verschwindet erst das Signal bei höheren Bindungsenergien (532.0 eV). Wird noch höher geheizt (auf 600 K) verschwindet auch das Signal bei 530.0 eV, während nur ein kleiner Teil des Brückensauerstoffsignals (O_{br}) wiederhergestellt wird.

Die Wechselwirkung von Chlorwasserstoff mit der $RuO_2(110)$ -Oberfläche wurde auch bei Raumtemperatur mit Rumpfniveau-Spektroskopie untersucht, um zu prüfen ob sich die Oxidoberfläche anders verhält. Nach HCl-Begasung bei Raumtemperatur sieht man im Cl_{2p} -Spektrum (Abbildung 5.15) keine bemerkenswerte Änderung im Vergleich zum Spektrum, nachdem der Chlorwasserstoff bei tiefer Temperatur angeboten wurde. Die Cl_{2p} -Signale werden nach kurzzeitigem Heizen der Probe auf 420 K schärfer, während die Verschiebung von 1.1 eV zu höheren Bindungsenergien nach Tempern auf 600 K wieder auftritt.

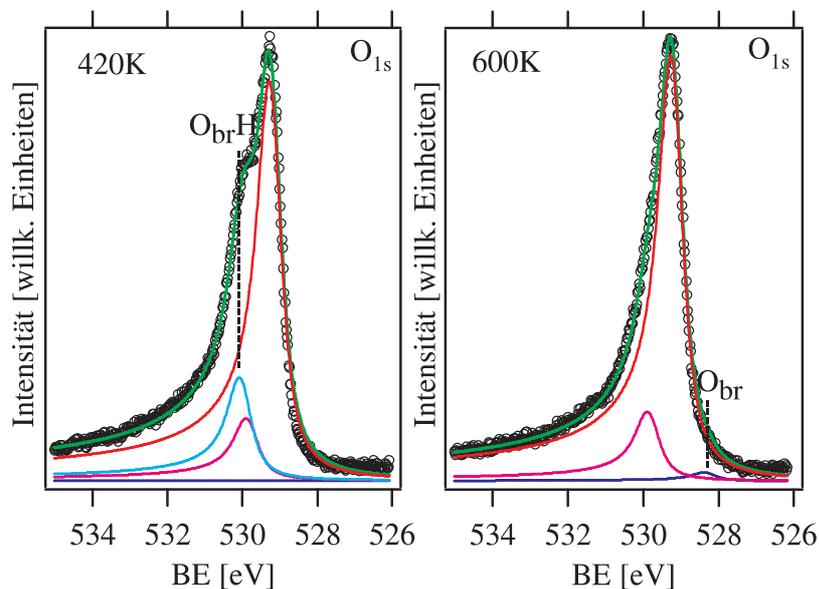


Abbildung 5.14: XP-Spektren (O_{1s}) der mit 10 L HCl bei 220 K behandelten Oxidoberfläche nach Tempern der Probe auf 420 K (links) und 600 K (rechts). Erst verschwindet das O_{ot}H₂-Signal und bei weiterem Heizen auch das O_{br}H-Signal, während sich ein Teil des O_{br}-Signals zurückbildet.

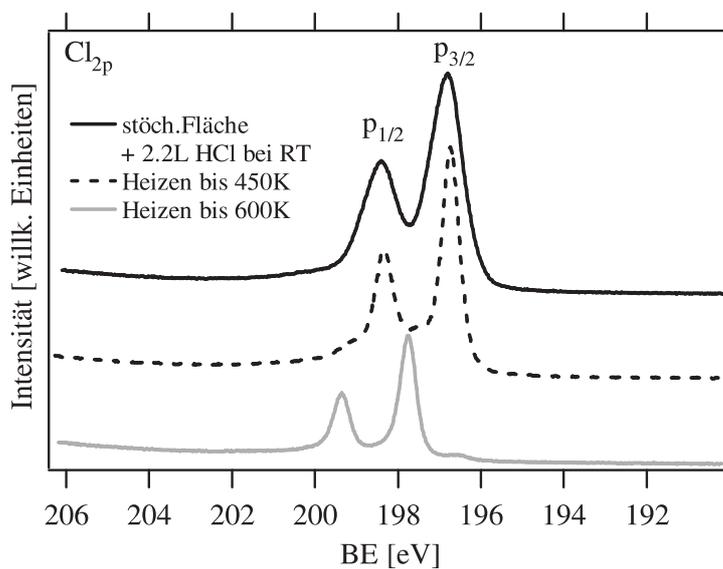


Abbildung 5.15: Vergleich von Cl_{2p}-Rohspektren. Die stöchiometrische Oxidoberfläche wurde mit 2.2 L HCl bei Raumtemperatur begast und kurzzeitig auf 450 K und 600 K geheizt.

Im O_{1s} -Spektrum dagegen, erscheint nach einem Angebot von nur 0.3 Langmuir Chlorwasserstoff erst nur ein zusätzliches Signal als ausgeprägte Schulter bei 530.3 eV, das um 1.1 eV gegenüber des Hauptsignals zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Die Verschiebung wird mit zunehmender Chlorwasserstoffdosis kleiner (0.8 eV). Gleichzeitig entsteht ein weiteres Signal bei 532.0 eV (Abbildung 5.16, rechts).

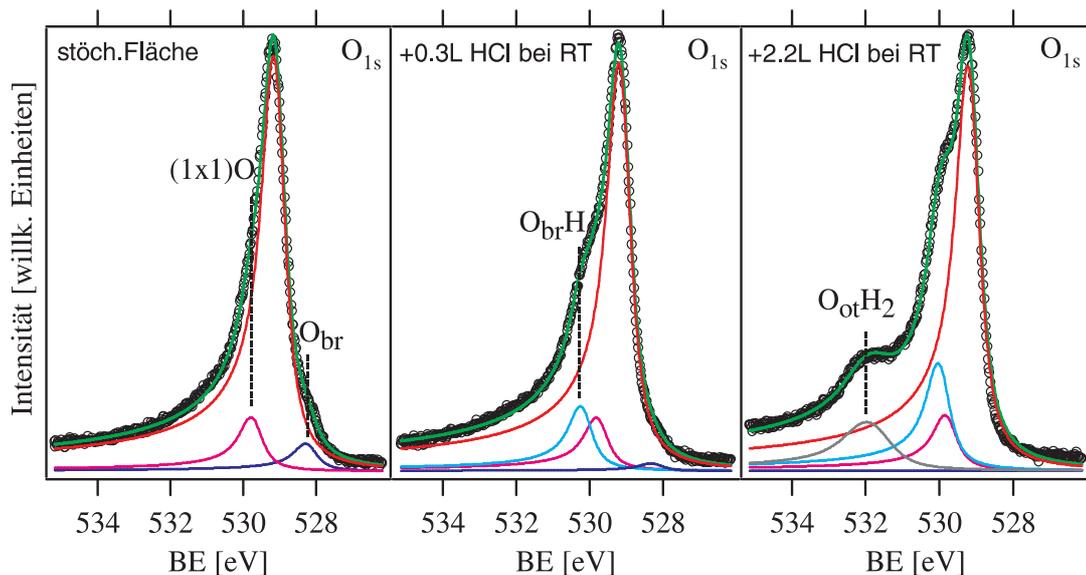


Abbildung 5.16: XP-Spektren (O_{1s}) der stöchiometrischen und der mit 0.3 L HCl und 2.2 L HCl bei RT behandelten Oxidoberfläche. Bei niedrigeren Dosen erscheint das Signal für $O_{br}H$, während das O_{br} -Signal kleiner wird. Bei höheren Dosen verschwindet das O_{br} -Signal vollständig und zusätzlich ist auch das Signal für $O_{ot}H_2$ im O_{1s} -Spektrum zu erkennen. Die Zuordnung der bestimmten Rumpfniveausignale basiert auf mit DFT berechneten Rumpfniveaushiftungen.

Das Brückensauerstoffsignal verschwindet, nachdem die Oxidoberfläche mit Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur behandelt wurde und wird nur zum Teil nach Tempern der Probe auf 600 K wieder zurückgebildet (Abbildung 5.17).

In einem weiteren Experiment wurde der Probe schrittweise 0.1 Langmuir bis 1.0 Langmuir Chlorwasserstoff bei einer Temperatur von 200 K angeboten. Anschließend wurde sie mit einer Heizrate von 5 K/s auf 700 K erwärmt und dabei ein TD-Spektrum aufgenommen. Abbildung 5.18 (links) zeigt eine Serie der so erhaltenen Chlorwasserstoff-TD-Spektren. Bereits bei kleinen Dosen ist ein deutliches Maximum erkennbar, das bei ca. 550 K liegt. Mit zunehmender Dosis verschiebt sich dieses Maximum zu tieferen Temperaturen.

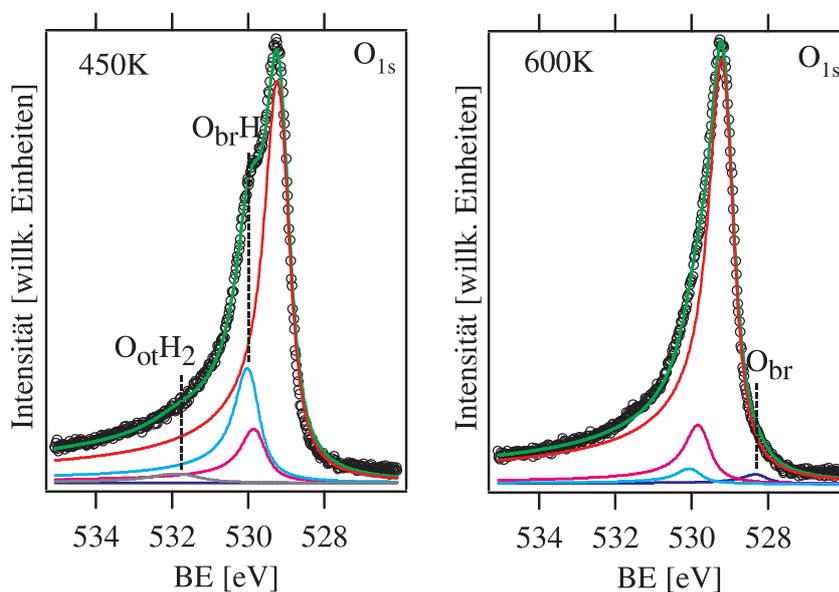


Abbildung 5.17: XP-Spektren (O_{1s}) der mit 2.2 L HCl bei Raumtemperatur (RT) behandelten Oxidoberfläche nach dem Tempern auf 450 K (links) und 600 K (rechts). Das O_{br}-Signal erscheint erst nach kurzzeitigem Heizen der Probe auf 600 K aber erreicht nicht mehr die Größe, die es vor dem HCl-Angebot hatte.

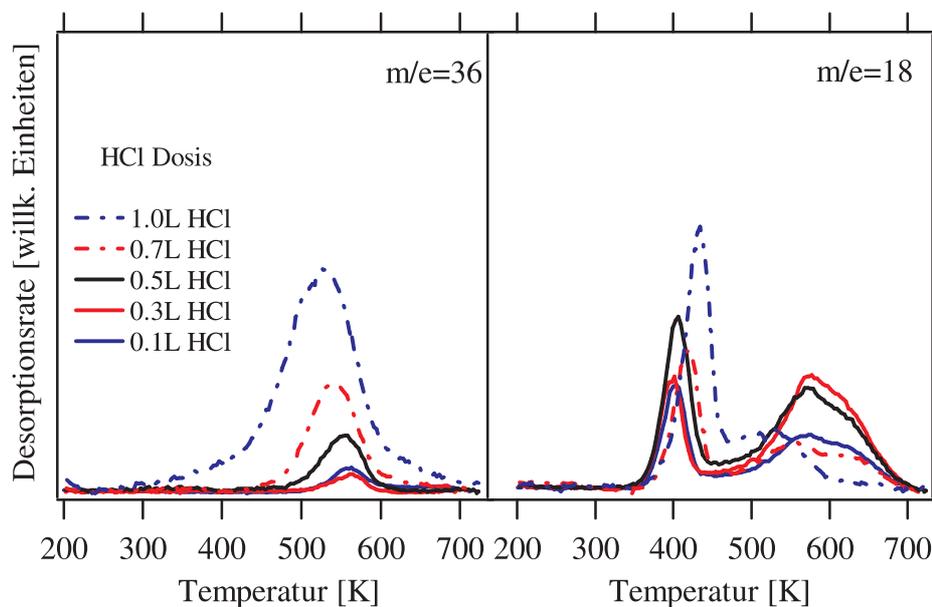


Abbildung 5.18: TD-Spektren vom m/e=36 (HCl) und m/e=18 (H₂O) detektiert nach verschiedenen Dosen von HCl, angeboten bei 200 K. Die Heizrate war 5 K/s.

Die TD-Spektren von Wasser für verschiedene HCl-Dosen sind in Abbildung 5.18 (rechts) dargestellt. Aus den Spektren lassen sich zwei Desorptionszustände erkennen: Ein Zustand, dessen Temperaturmaximum bei 420 K liegt und ein zwischen 500 K bis 700 K desorbierender Zustand.

Die Spektrenserie, die nach Adsorption bei Raumtemperatur aufgenommen wurde, weist ein ähnliches Desorptionsverhalten wie bei 200 K auf (Abbildung 5.19). Chlorwasserstoff desorbiert von der Oberfläche und das Maximum verschiebt sich etwas zu niedrigeren Temperaturen bei höheren Bedeckungen.

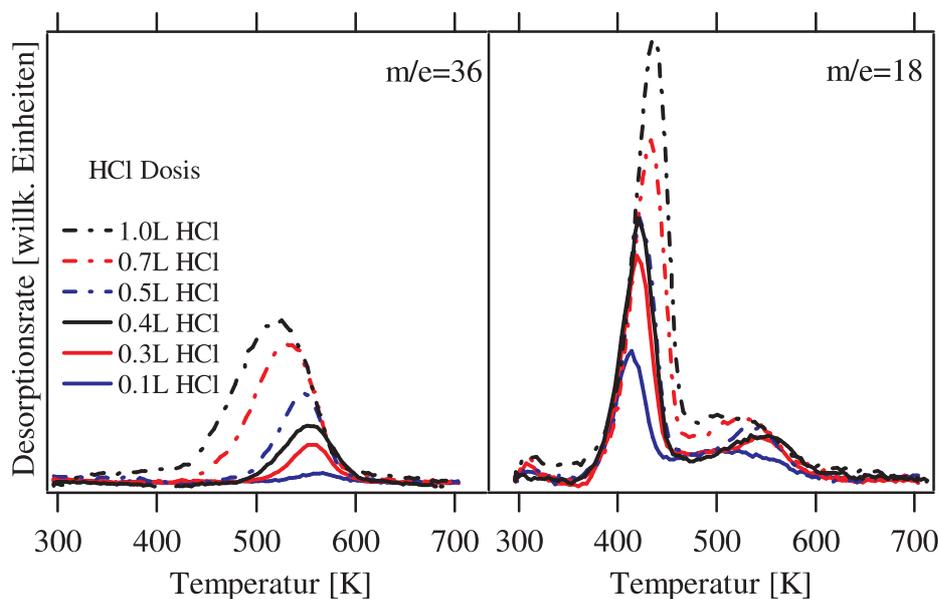


Abbildung 5.19: TD-Spektren vom $m/e=36$ (HCl) und $m/e=18$ (H_2O) detektiert nach verschiedenen HCl-Dosen, angeboten bei Raumtemperatur. Die Heizrate war 5 K/s.

Wasser wird auch nach einem HCl-Angebot bei Raumtemperatur auf der Oberfläche gebildet. Das Signal scheint bis zu einer Dosis von 1.0 Langmuir Chlorwasserstoff genauso wie bei tiefer Temperatur nicht zu sättigen. Das zweite Maximum tendiert mit steigender Bedeckung in Richtung geringerer Temperaturen, während sich das erste Maximum in Richtung höherer Temperaturen verschiebt.

Aus den oben dargestellten Thermodesorptionsexperimenten kann man schließen, dass Chlorwasserstoff auf $RuO_2(110)$ adsorbiert und beim Heizen der Probe mindestens teilweise wieder desorbiert. Die entsprechenden TD-Spektren für Chlorwasserstoff, sowohl nach dem Angebot bei 200 K als auch nach dem Angebot bei Raumtemperatur, zeigen einen Desorptionzustand bei hohen Temperaturen, der sich mit steigender Bedeckung von 550 K zu 520 K verschiebt. Diese Verschie-

bung ist auf eine assoziative Desorption von Chlorwasserstoff zurückzuführen. Es wurde keine Sättigung des Signals beobachtet, da die angebotene Dosis von HCl zu klein war. Experimente, die in der Arbeitsgruppe später durchgeführt worden sind, haben gezeigt, dass eine Sättigung erreicht werden kann, indem man ca. fünfmal nacheinander 1 Langmuir HCl anbietet und bis 600 K heizt.

Außerdem kann man aus den TD-Spektren erkennen, dass sich OH-Gruppen und Wasser auf der Oberfläche bilden. Das erste Maximum im H₂O-TD-Spektrum liegt bei ca. 420 K und wird der Desorption des Wassers von den 1f-cus-Ru-Atomen zugeschrieben [43]. Die assoziative Desorption von OH-Gruppen führt zum zweiten Maximum über 500 K im TD-Spektrum.

Die dargestellten XPS-Experimente bekräftigen die Schlussfolgerung, dass Chlorwasserstoff auf der RuO₂(110)-Oberfläche adsorbiert. Die Verschiebung von 1.1 eV im Cl_{2p}-Spektrum nach dem Heizen der Probe auf 600 K, weist auf eine Änderung des Adsorptionsplatzes für Chlor hin.

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wird die experimentell beobachtete Cl_{2p}-Verschiebung Chlor-Atomen zugewiesen, welche aus einer 1f-cus-Ru-Position in eine verbrückte Position gewechselt haben (siehe Abbildung 5.20).

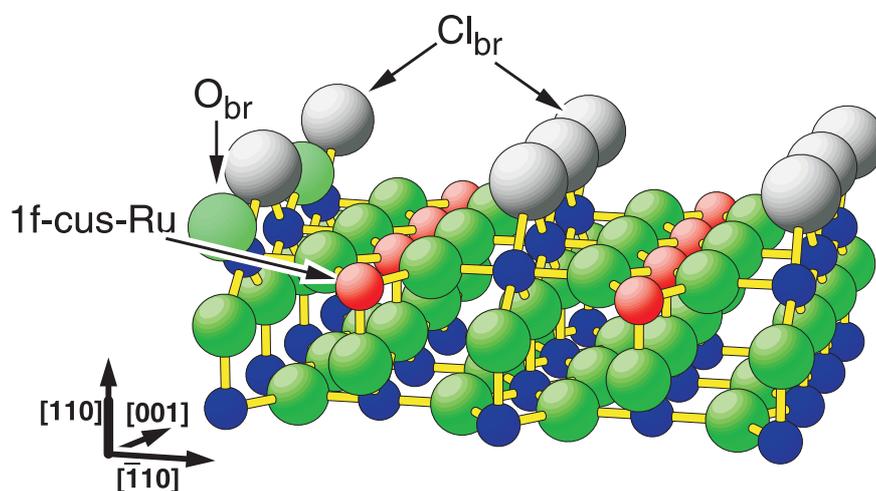


Abbildung 5.20: Kugel-Stab-Modell der RuO₂(110)-Oberfläche, auf der die Brückensauerstoffatome durch Chloratome ersetzt wurden.

Die mittels DFT berechnete Cl_{2p} -Verschiebung beträgt 1.3 eV, was gut mit dem experimentellen Wert von 1.1 eV übereinstimmt.

Die Austauschreaktion der Brückensauerstoffatome (O_{br}) durch Chloratome (Cl_{br}) wird durch O_{1s} -Spektren der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche im Vergleich mit der HCl-behandelten Oberfläche bestätigt (Abbildungen 5.13 und 5.16). Am Anfang adsorbiert Chlorwasserstoff auf den unterkoordinierten Ruthenium Atomen und gibt den Wasserstoff an ein benachbartes Brückensauerstoffatom ab, was zur Bildung von O_{br}H -Gruppen (Signal im O_{1s} -Spektrum bei 530.0 eV) und Cl_{ot} führt. Chlor bleibt dabei auf den unterkoordinierten Ru Atomen adsorbiert.

Bei größeren Belegungen kann ein Brückensauerstoffatom zwei Wasserstoffatome aufnehmen und von dem Brücken- auf einen unterkoordinierten Ru-Platz wechseln [43] wo es als O_{ot}H_2 (on-top Wasser) zu finden ist (Signal im O_{1s} -Spektrum bei 532.0 eV). Da die Brückensauerstoffatome mit Wasserstoff belegt werden, ist im O_{1s} -Spektrum kein entsprechendes Signal (O_{br}) mehr erkennbar.

Das Heizen der Probe auf 420 K führt zur Desorption des on-top adsorbierten Wassers (das O_{1s} -Signal bei 532.0 eV verschwindet), was sich mit den Erkenntnissen aus den TD-Spektren deckt. Dieser Prozess wird von einer starken Versmälerung der entsprechenden Cl_{2p} -Spektren begleitet. Man kann vermuten, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen adsorbiertem Wasser und Chlor die ausgeprägte Verbreiterung der Cl_{2p} Signale verursachen.

Nach dem Tempern der Probe auf 600 K erscheint das O_{br} -Signal zum Teil wieder. Dies ist zu erwarten, da eine volle Monolage adsorbierter Chlorwasserstoff soviel Wasserstoff zur Verfügung stellt, wie für die Bildung der maximal $\frac{1}{2}$ Monolage von H_2O benötigt wird. Folglich werden 50% der O_{br} für die Wasserbildung verbraucht und 50% der O_{br} müssen nach der Wasserdesorption frei von Wasserstoff bleiben. Nach der vollständigen Desorption des Wassers bleiben demnach maximal 50% der Brückenpositionen als Vakanzen zurück, in die Chloratome von den 1f-cus-Ru-Atomen wechseln können.

Nachdem die mit HCl vorbehandelte Oberfläche auf 600 K getempert wurde, ist das O_{1s} -Signal des Volumensauerstoffs identisch zum Signal der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche, während das O_{br} -Signal erheblich kleiner ist. Von der integrierten Intensität von O_{br} -1s, vor und nach dem HCl-Angebot, ergibt sich, dass (50±15%) der Brückensauerstoffatome durch Brückenchloratome ersetzt wurden. Zusammen mit $\frac{1}{2}$ Monolagen Chlor, die nach dem Tempern auf 600

K auf der Oberfläche übrig geblieben sind, legt dieses Experiment den selektiven Austausch von O_{br} durch Cl_{br} nahe.

Um die Struktur der chlorierten Oberfläche RuO_{2-x}Cl_x(110) zu bestimmen, wurde eine quantitative LEED-Analyse in Kombination mit DFT-Rechnungen durchgeführt [71]. Für die quantitative LEED-Analyse wurden LEED-Intensitätskurven als Funktion der kinetischen Energie der einfallenden Elektronen (LEED-I-V-Kurven) der mit HCl vorbehandelten Oxidoberfläche aufgenommen. Die experimentellen Daten wurden dann mit den zu verschiedenen Strukturmodellen simulierten Daten verglichen und unter Optimierung der strukturellen Parameter angepasst. Der Grad der Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den simulierten Daten wird durch R-Faktoren² angegeben. Im Folgenden werden R_p-Faktoren (Pendry-R-Faktor) verwendet [6]. Werte von R_p ≤ 0.2 gelten als gute Übereinstimmung zwischen gerechneten und experimentellen I-V-Kurven. Für komplizierte Strukturen können auch größere R_p-Werte akzeptiert werden. Werte von R_p ≥ 0.5 zeigen für das Strukturmodell nur eine geringe Ähnlichkeit mit der tatsächlichen Oberflächenstruktur.

Die chlorierte RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche wurde präpariert, indem 20 Langmuir Chlorwasserstoff bei 700 K angeboten wurden. Danach sind 10 Langmuir CO bei tiefer Temperatur (unter 200 K) angeboten und ein TD-Spektrum für m/e=44 (CO₂) aufgenommen worden. Damit sollte überprüft werden, ob alle O_{br}-Atome durch Cl_{br}-Atome ersetzt wurden. Da nun kein Signal mehr für CO₂ detektiert wurde, kann man annehmen, dass auch keine O_{br}-Atome für die Reaktion mit CO mehr zur Verfügung standen, weil sie im Zuge der Chlorierung durch Cl_{br} ausgetauscht wurden.

Die Qualität des LEED-Bildes ist vor und nach HCl-Behandlung identisch, was ein Hinweis dafür ist, dass sich die Morphologie der Oxidoberfläche nicht verändert hat. Von dieser so präparierten Fläche wurden dann bei 110 K LEED-I-V-Kurven aufgenommen. In Tabelle 5.1 sind die getesteten Strukturen und die optimalen R_p-Faktoren gegenübergestellt.

Das erste Modell, mit dem die experimentell erhaltenen I-V-Kurven simuliert wurden war die stöchiometrische RuO₂(110)-Fläche. Für die Modellstruktur mit symmetrisch verbrücktem Sauerstoff (kein Austausch mit Chlor) konnte keine gute Anpassung an die gemessenen I-V-Kurven erreicht werden (R_p-Wert=0.74).

²„R“ steht für „reliability“

Modell-Struktur	R_p -Faktor
(1) $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ mit O_{br} symmetrisch	0.74
(2) $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ mit Cl_{br} asymmetrisch	0.47
(3) $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ mit Cl_{br} symmetrisch	0.38

Tabelle 5.1: Optimale Pendry-R-Faktoren für Modellstrukturen der chlorierten Oxidoberfläche $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$. Ausgangspunkt war eine stöchiometrische $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, die mit 20 L HCl bei 700 K begast wurde. Die $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ wird am besten von einer Struktur beschrieben, bei der die Cl-Atome in symmetrischer Brückenposition sitzen ($R_p=0.38$) (siehe Abbildung 5.20).

Dieses Modell diente als zusätzliche Bestätigung, dass sich keine O_{br} -Atome mehr auf der Oberfläche befanden.

Danach wurden zwei Modellstrukturen mit Cl_{br} -Atomen anstelle von O_{br} -Atomen getestet: Die Cl-Atome nehmen die Brückenposition in asymmetrischer Adsorptionsgeometrie ein (Modell 2) oder die Cl-Atome überbrücken die Ru-Atome symmetrisch (Modell 3). Mit dem zweiten Modell konnte ein R_p -Wert von 0.47 erreicht werden. Das dritte Modell mit einem R_p -Wert von 0.38 konnte am besten an die experimentellen Daten angepasst werden. Die strukturellen Parameter der $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Fläche sind aus Abbildung 5.21 ersichtlich. Die Ergebnisse der LEED-I-V-Analyse und der DFT-Rechnungen (Werte in Klammern) stimmen gut überein. Im oberen Teil der Abbildung wird die Position des adsorbierten Chlors in der Einheitszelle gezeigt. Die Cl-Atome sitzen in einer symmetrischen Brückenposition über den Ru-Atomen.

Der untere Teil der Abbildung zeigt die Seitenansicht senkrecht zu den Cl_{br} -Reihen. Wenn die oberste Lage der vollständig koordinierten Ru-Atome als Bezugsebene angenommen wird, sieht man, dass die Chloratome um 1.82 Å höher liegen. Der mit LEED gemessene Abstand ist gleich dem berechneten DFT-Wert. Außerdem ändern im Vergleich zur stöchiometrischen Fläche sowohl die unterkoordinierten Rutheniumatome als auch die Volumensauerstoffatome ihre relative Lage zur Bezugsebene.

Mit Hilfe des folgenden TD-Experiments konnte bewiesen werden, dass Chlor im Oxid eingebaut bleibt: Eine stöchiometrische Oxidoberfläche wurde mehrmals mit 0.5 Langmuir Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur begast und nach jedem Angebot auf 600 K geheizt um ein TD-Spektrum aufzunehmen. Mit dieser Methode werden schrittweise die O_{br} -Atome durch Cl ersetzt. Leider ist es schwer zu quantifizieren, wie viele der Sauerstoffbrücken dabei ersetzt wurden. Eine derart

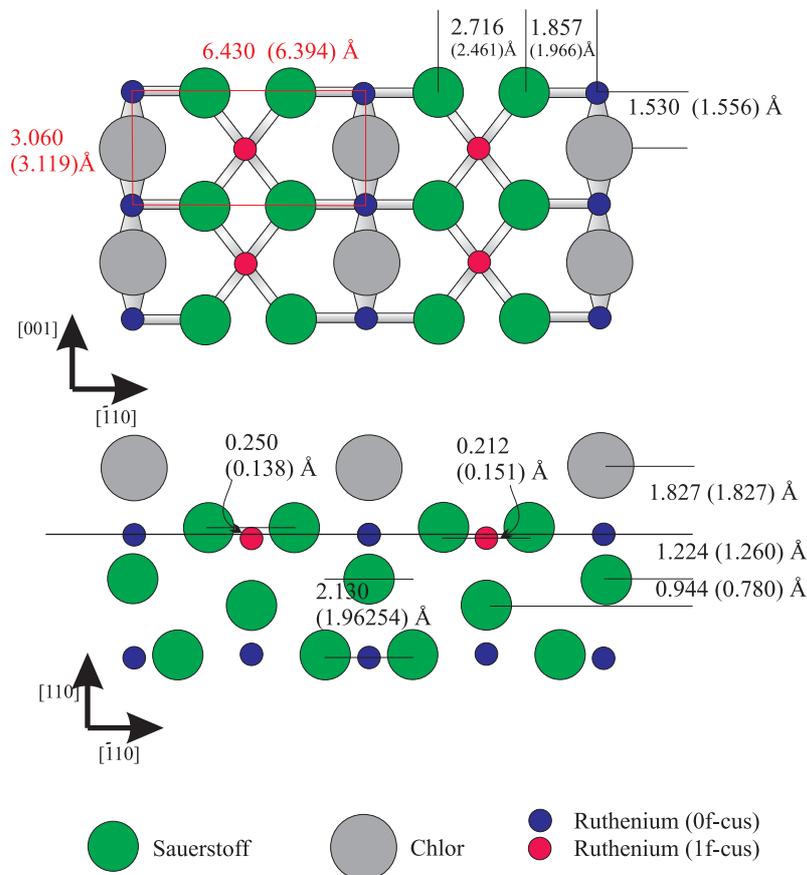


Abbildung 5.21: Optimale Struktur der RuO_{2-x}Cl_x(110)-Oberfläche nach Modell 3 (R_p -Faktor=0.38), welche durch LEED-I-V-Analyse und DFT-Rechnungen (Werte in Klammern) bestimmt wurde. Die Aufsicht (oben) zeigt die Position des adsorbierten Chlors in der Einheitszelle. Die Cl-Atome sitzen in einer symmetrischen Brückenposition über den Ru-Atomen. Unten in der Abbildung ist die Seitenansicht senkrecht zu den Cl_{br}-Reihen dargestellt.

Cl-reduzierte Fläche wurde dann auf 1200 K geheizt und gleichzeitig ein TD-Spektrum registriert. Es konnte außer dem Signal für Sauerstoff aus dem Oxid nur ein Signal der Masse 36 mit dem Maximum bei 900 K gemessen werden (siehe Abbildung 5.22).

Obwohl alle Messungen darauf deuten, dass die Chloratome die Sauerstoffbrücken ersetzt haben, ist weiterhin unklar, warum diese beim Heizen der Probe auf sehr hohe Temperaturen wieder als Chlorwasserstoff ($m/e=36$) desorbieren. Entweder nehmen die Chloratome den im Oxidvolumen eventuell eingelagerten Wasserstoff auf um als $m/e=36$ zu desorbieren oder das Signal kommt von einem Chloroxid, das sich bei der Zersetzung des Oxids bildet.

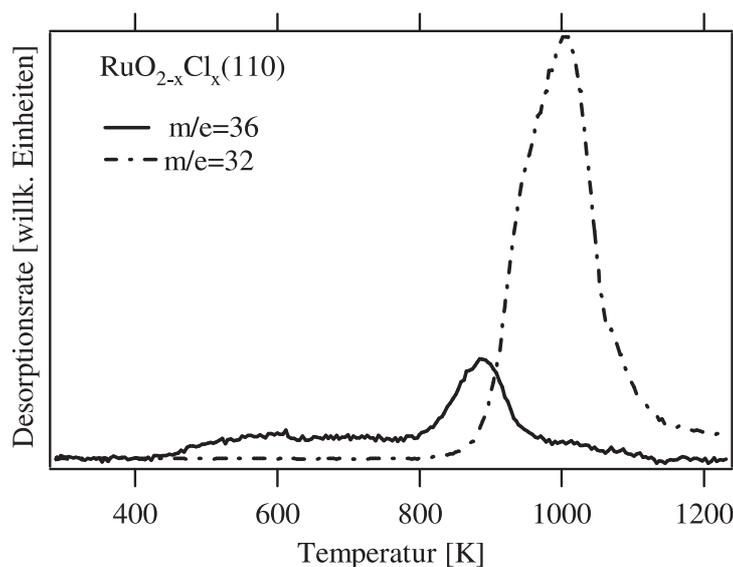


Abbildung 5.22: TD-Spektrum der $m/e=36$ und $m/e=32$ nach dem Heizen bis 1200 K einer Cl-reduzierten Oxidoberfläche ($\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$). Die Heizrate betrug 3 K/s.

Nach dem Tempern auf 1200 K befindet sich die Chlor-Spezies nicht mehr auf der Oberfläche. In dem gleichen Temperaturbereich, 800 K-1000 K, verschwindet auch das Cl_{2p} -Signal im XP-Spektrum, was mit dem TD-Ergebnis übereinstimmt.

Zusammenfassend, lässt sich feststellen, dass Chlorwasserstoff abhängig von der Proben­temperatur auf verschiedenen Plätze auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche adsorbiert. Bei tiefer Temperatur und Raumtemperatur adsorbiert er auf den unterkoordinierten Ru-Atomen (1f-cus-Ru-Atomen) des Oxids. Tempern auf 600 K verursacht die Adsorption in der Sauerstoffbrückenposition. Die Brückensauerstoffatome der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche werden durch Chloratome ersetzt. Das Vorhandensein von O_{br} -Lücken bei 420 K, die nach der on-top Wasserdesorption zurückbleiben, reicht nicht für die Chloratome um den Adsorptionsplatz (aus der on-top-Position in die verbrückten-Position) zu wechseln. Bei 420 K sieht man noch kein Signal für Cl_{br} in Cl_{2p} -Spektrum. Durch Heizen der Oberfläche auf 600 K wird der Austausch-Prozess aktiviert. Für diesen Austausch-Prozess können anhand der vorgestellten Experimente zwei Mechanismen vorgeschlagen werden:

1. Die O_{br} -H-Gruppen rekombinieren während des Heizens auf 600 K zu Wasser, welches sofort desorbiert. Die Wasserdesorption lässt zusätzliche O_{br} -Lücken (zu den Lücken entstanden bei 420 K) zurück, die mit Cl_{ot} -Atomen aufgefüllt werden.

2. Die O_{br}-H-Gruppen werden von den Cl_{ot}-Atomen aus der Brückenposition verdrängt.

Inwieweit einer oder der andere Mechanismus stattfindet, lässt sich aber aus den Messungen nicht ablesen. Daher ist man auf zusätzliche XPS-Messungen angewiesen. Eine mit HCl bei 200 K oder Raumtemperatur vorbehandelte RuO₂(110)-Oberfläche soll zu verschiedenen Temperaturen zwischen 420 K und 600 K geheizt werden, um eventuell den genauen Temperaturbereich für den Austausch-Prozess zu bestimmen. Wenn im O_{1s}-Spektrum nach dem Heizen der Probe auf 500 K das O_{br}H-Signal kleiner wird, dann findet eher ein Verdrängungsprozess statt, da bei der Temperatur noch keine Rekombination zwischen O_{br}H-Gruppen erfolgt.

Ein ähnlicher Effekt, nämlich der Abbau der Brückensauerstoffatome von der RuO₂(110)-Oberfläche, wurde auch nach einem CO-Angebot beobachtet [20]. Die CO-Moleküle rekombinieren bei Raumtemperatur mit den Brückensauerstoffatomen zu CO₂ und die entstandenen O_{br}-Lücken werden durch weitere CO-Moleküle aufgefüllt. Die Brückensauerstoffatome werden also durch CO ersetzt, ein Prozess, der zur Reduktion von RuO₂(110) führt. Diese als mild reduziert bezeichnete und nun deaktivierte Oxidoberfläche lässt sich durch Sauerstoff-Angebot mittels der Standard-Restaurationsprozedur (siehe Kapitel 4.1.1) wieder reaktivieren. Wird die mit CO vorbehandelte Probe auf 600 K getempert, so desorbiert CO von der Oberfläche. Dadurch entstehen Defekte, die größere Bereiche mit Ruthenium-Clustern an den Rändern bilden. Wenn der Reduktionsprozess weiter geht, bildet sich eine Rutheniumschicht auf dem Oxid („vergrabenes Oxid“).

Mit der chemischen Reduktion von RuO₂(110) durch CO-Begasung vergleichbar ist auch die Reduktion durch Wasserstoff, die eine Umstrukturierung der RuO₂(110) Oberfläche verursacht [43]. Zuerst führt Wasserstoffbegasung zu Hydroxylgruppen (O_{br}H) entlang den Brückensauerstoffreihen. Nach der Sättigung der O_{br}-Reihen durch Wasserstoff reagiert ein Teil der O_{br}H-Spezies mit zusätzlichem Wasserstoff. Dadurch bildet sich Wasser O_{ot}H₂ über den 1f-cus-Ru-Atomen und freie Stellen in den O_{br}-Reihen der RuO₂(110)-Oberfläche. Wenn diese Oberfläche auf ca. 600 K geheizt wird, lagern sich die O_{br}-Vakanzen zu größeren Defektbereichen zusammen, an deren Rändern Ru-Inseln mittels STM nachgewiesen wurden [35]. Die partielle Reduktion der RuO₂(110)-Oberfläche führt bei Temperaturen oberhalb 600 K zur Trennung in stöchiometrische RuO₂(110)-Bereiche und einlagige Ru(0001)-Inseln auf der Oberfläche, während die totale Reduktion

bei Temperaturen oberhalb 420 K und höhere H_2 -Dosen zu metallischem Ruthenium führt [31].

$RuO_2(110)$ kann also leicht zu metallischem Ruthenium reduziert werden, wenn Reduktionsmittel wie Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff oder Methanol [72] bei Temperaturen oberhalb von 420 K angewendet werden.

Das heißt, der $RuO_2(110)$ -Katalysator ist unter solchen stark reduzierenden Reaktionsbedingungen nicht stabil. Der Reduktionsprozess von $RuO_2(110)$ beginnt mit dem Abbau der Brückensauerstoffatome von der Oxidoberfläche durch das Reduktionsmittel. Anschließend werden die gebildeten freien Stellen in den O_{br} -Reihen durch die Diffusion von Volumensauerstoff aufgefüllt. Dadurch werden unterkoordinierte Ru-Atome an der Oberfläche erzeugt, die sich zu kleinen Ru-Inseln anhäufen. Dieser zweite Reaktionsschritt ist aktiviert und erfordert eine Temperatur von ungefähr 420 K. Der mikroskopische Reduktionsmechanismus ist im Detail mittels STM studiert worden [35].

Chlorwasserstoff ist ein ebenso starkes Reduktionsmittel. Jedoch wird die vollständige Reduktion von $RuO_2(110)$ durch die Stabilisierung der Oxidoberfläche über den selektiven Austausch der O_{br} -Atome durch Chlor verhindert. Dieser Austauschprozess unterdrückt effizient die Migration der Sauerstoffatome aus dem bulk-Oxid in die verbrückten Position und folglich die fortschreitende Reduktion von $RuO_2(110)$. Sobald alle Brückenpositionen durch Chlor besetzt sind, führt weitere HCl-Begasung nicht zur Chlor- bzw. Wasserbildung. Der Chlorierungsprozess ist selbstlimitierend, sodass außer dem Brückensauerstoff kein weiterer Sauerstoff vom $RuO_2(110)$ ausgetauscht wird.

Die mit Chlor reduzierte $RuO_2(110)$ -Oberfläche bleibt thermisch stabil bis 800 K, 50 K unterhalb der Zersetzungstemperatur des Oxids. Nur das Heizen der Probe bis in den Bereich der thermischen Zersetzung von $RuO_2(110)$ setzt das Chlor wieder frei (siehe Abbildung 5.22). Weitere TDS-Messungen haben gezeigt, dass die chlorierte $RuO_{2-x}Cl_x(110)$ -Oberfläche chemisch stabil ist [73].

Sauerstoff-, Wasser- und Wasserstoffbegasung in Überschuss bei 600 K waren nicht in der Lage, die Chloratome aus den Brückenpositionen zu entfernen.

5.3.3 HCl-Oxidation auf RuO_{2-x}Cl_x(110)

Da die stöchiometrische RuO₂(110)-Oberfläche unter oxidierenden Bedingungen mit Chlorwasserstoff eine Neigung zur Chlorierung aufwies, wurde diese Reaktion weiter auf dem modifizierten Katalysator untersucht. Auf der chlorierten Oberfläche (RuO_{2-x}Cl_x(110)) sind 0.1 Langmuir Sauerstoff und verschiedene Dosen Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur angeboten worden. Die Thermodesorptionsspektren zeigen eine maximale Wasserproduktion bei 420 K und eine maximale Chlorproduktion bei 700 K (Abbildung 5.23). Mit zunehmender Chlorwasserstoffdosis steigt sowohl die Wasser- als auch die Chlormenge, die auf der RuO_{2-x}Cl_x(110)-Oberfläche entsteht.

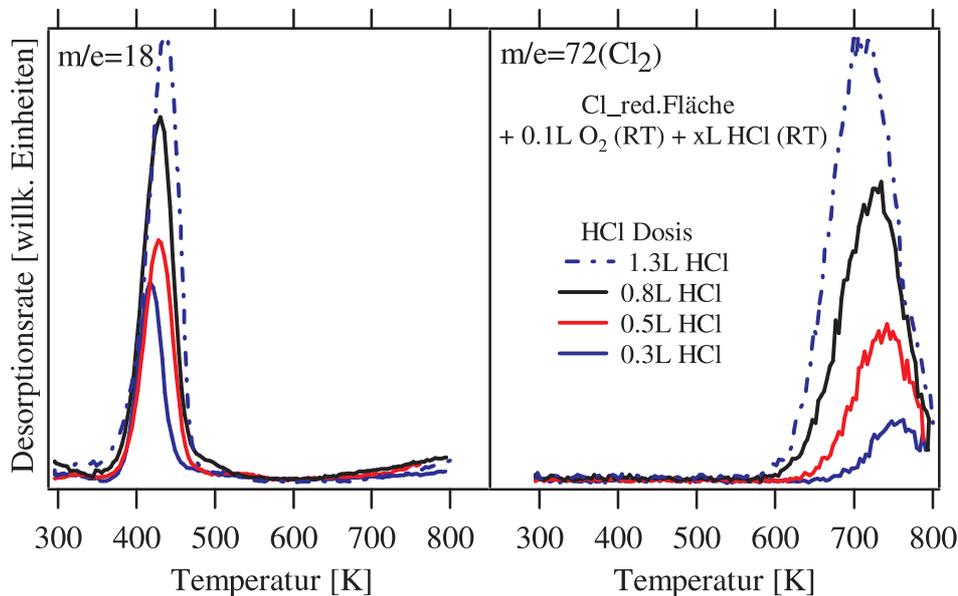


Abbildung 5.23: Temperatur-programmierte-Reaktion Experimente von HCl-Oxidation über RuO_{2-x}Cl_x(110), d.h. die RuO₂(110)-Oberfläche wurde zuerst durch mehrere Zyklen aus HCl-Begasung und Tempern reduziert. Gemessen wurden die Wasser- und Chlorproduktion für verschiedene Dosen Chlorwasserstoff und Sauerstoff. Die Heizrate war 5 K/s.

Es wurden auch XP-Spektren aufgenommen, nachdem 2 Langmuir Sauerstoff bei Raumtemperatur und 0.4 Langmuir Chlorwasserstoff bei 100 K auf einem chlorierten Oxid angeboten worden sind. Die Spektren sehen nun anders aus als im Fall der stöchiometrischen Fläche.

Im Cl_{2p}-Spektrum erscheint außer dem Signal, was den verbrückten Chloratomen zugewiesen wurde (Cl_{2p(3/2)} bei 197.5 eV), ein zusätzliches Signal (Cl_{2p(3/2)} bei 196.0 eV), das zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist (Abbildung

5.24). Dieses Signal ($\text{Cl}_{2p(3/2)}$ bei 196.0 eV) ist besonders ausgeprägt nach der Wasserdesorption bei 420 K. Nach dem Heizen der Probe bis 700 K verschwindet das zusätzliche Signal wieder, und es bleibt nur das Signal für die verbrückten Chloratome übrig ($\text{Cl}_{2p(3/2)}$ bei 197.5 eV).

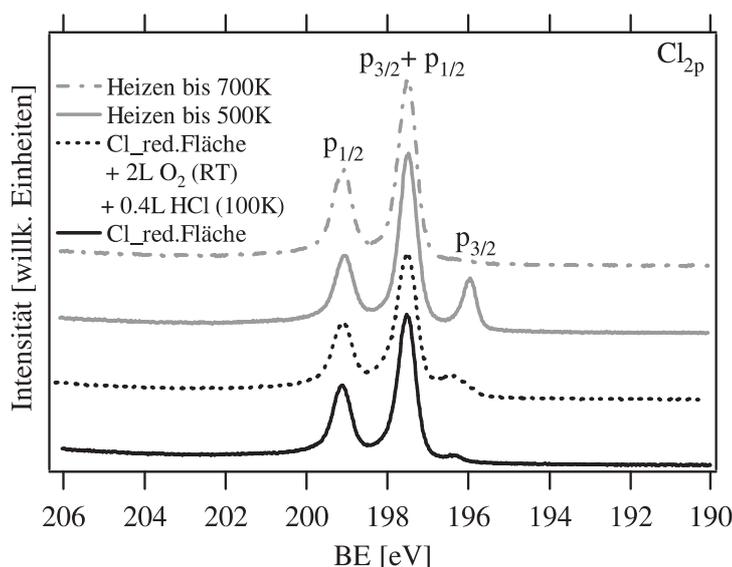


Abbildung 5.24: Cl_{2p} -Spektren der $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche nachdem 2 L O_2 bei RT und 0.4 L HCl bei 100 K angeboten wurden. Die so behandelte Probe wurde danach auf 500 K bzw. 700 K geheizt.

Im O_{1s} -Spektrum (Abbildung 5.25, Mitte) sieht man ein kleines Signal von Wasser bei 532.0 eV, das auf den unterkoordinierten Ru-Atomen adsorbiert ist. Dieses Wasser desorbiert schon beim Heizen bis 500 K und die Fläche erreicht den Zustand, den sie vor dem Experiment hatte (Abbildung 5.25, rechts).

Der Reaktionsmechanismus nach der Adsorption vom Chlorwasserstoff und Sauerstoff auf $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ wird in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Sauerstoffmoleküle dissoziieren bei Raumtemperatur und adsorbieren dissoziativ über den unterkoordinierten Ru-Atomen. Chlorwasserstoff adsorbiert auch auf den 1f-cus-Ru-Atomen und überträgt dem benachbarten Sauerstoffatom den Wasserstoff. Das on-top gebildete Wasser desorbiert beim Heizen der Probe auf 500 K mit einer Desorptionskinetik 1. Ordnung (siehe Abbildung 5.23). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hier das Ablösen des vorgebildeten Wassermoleküls von den 1f-cus-Ru-Atomen. Die Desorption von Chlor bei 700 K zeigt dagegen eine deutliche Abhängigkeit der Desorptionstemperatur von der Bedeckung. Die-

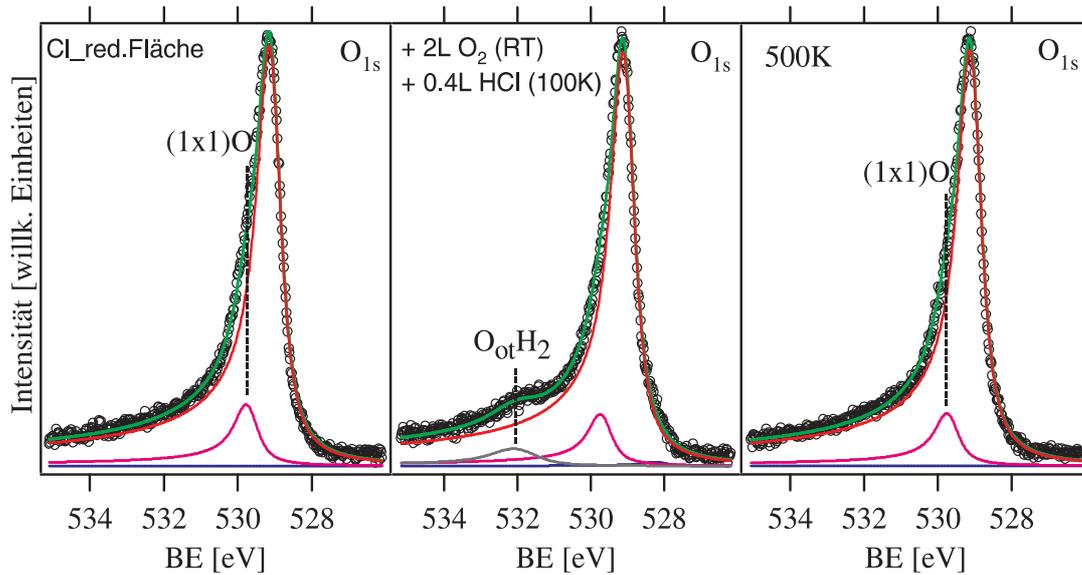


Abbildung 5.25: O_{1s}-Spektrum der RuO_{2-x}Cl_x(110)-Oberfläche (links), der gleichen Oberfläche nachdem 2 L O₂ bei RT und 0.4 L HCl bei 100 K angeboten wurden (Mitte), und nach dem Heizen bis 500 K (rechts). Es bildet sich on-top Wasser (O_{ot}H₂) auf den unterkoordinierten Ru-Atomen, das im Einklang mit den TD-Experimenten beim Heizen der Oberfläche bis 500 K desorbiert.

se Verschiebung des Desorptionsmaximums von Cl₂ mit zunehmender HCl-Dosis zu niedrigeren Temperaturen deutet auf eine Kinetik 2. Ordnung hin, bei der die Chloratome assoziativ desorbieren.

Im Cl_{2p}-Spektrum der RuO_{2-x}Cl_x(110)-Oberfläche erkennt man zuerst nur das Signal (Cl_{2p(3/2)} bei 197.5 eV) der verbrückten Chloratome (Abbildung 5.24). Schon bei 100 K, nach dem Angebot von Chlorwasserstoff auf einer teilweise mit Sauerstoff on-top vorbelegten RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche, erscheint ein kleines zusätzliches Signal von Chlor. Chlorwasserstoff hat seinen Wasserstoff benachbarte Sauerstoffatome abgegeben. Dieses Chlor, das on-top auf den unterkoordinierten Ru-Atomen adsorbiert ist, ergibt das Signal (Cl_{2p(3/2)} bei 196.0 eV), das mit 1.5 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist (gegenüber dem Signal von Chlor in Brückenposition). Im Einklang mit dem Experiment, haben DFT-Rechnungen eine Verschiebung von 1.8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien berechnet für den Fall, wenn Chlor auf den unterkoordinierten Ru-Atomen auf einem chlorierten Oxid adsorbiert. Tempern der Probe auf 700 K führt zum ursprünglichen Signal (Cl_{2p(3/2)} bei 197.5 eV) von Cl_{br} zurück. Demnach gibt es dann kein Chlor mehr, das on-top auf den 1f-cus-Ru-Atomen adsorbiert ist. Dies

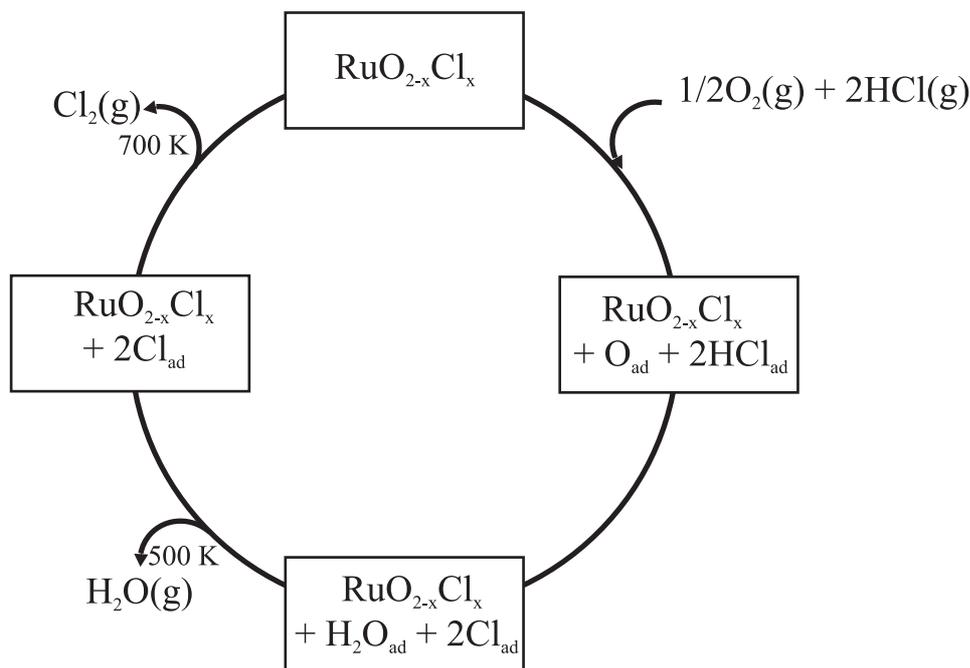


Abbildung 5.26: Reaktionsmechanismus der Chlorwasserstoff-Oxidation auf der $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche.

stimmt mit dem TD-Experiment und mit dem vorgeschlagenen Oxidationsmechanismus überein.

Im O_{1s} -Spektrum, das ausgehend von einer chlorierten Oxidoberfläche aufgenommen wurde, ist kein Signal für die verbrückten Sauerstoffatome bei 528.4 eV zu sehen, da diese vorher durch Chlor ersetzt wurden (Abbildung 5.25, links). Nachdem diese Fläche Sauerstoff und Chlorwasserstoff ausgesetzt wurde, wird der Wasserstoff von Chlorwasserstoff durch on-top Sauerstoff entzogen und bildet on-top Wasser (Abbildung 5.25, rechts), das beim Heizen auf 500 K von der Oberfläche desorbiert.

Die HCl-Oxidation wurde auch unter stationären Bedingungen mit einer Gaszufuhr von 5×10^{-8} mbar Chlorwasserstoff und 1×10^{-7} mbar Sauerstoff mittels Massenspektrometrie untersucht (Abbildung 5.27).

Die Oberflächentemperatur wurde linear mit einer Heizrampe von 5 K/s von Raumtemperatur auf 650 K erhöht und für 10 Minuten konstant gehalten. Die höchsten Chlor- und Wasser-Signale werden während des Heizens auf 650 K beobachtet. Dies stimmt mit den Koadsorption-TD-Messungen überein, die vorher

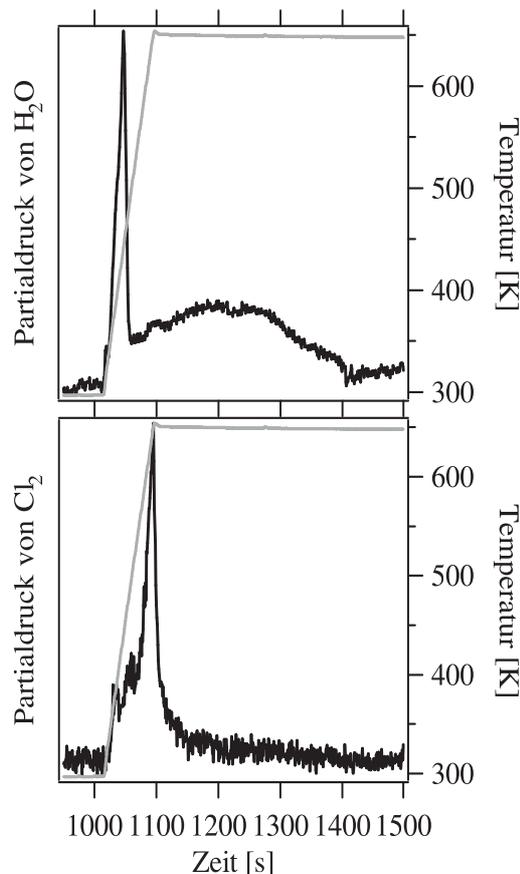


Abbildung 5.27: Stationäres Experiment zur HCl-Oxidation auf einer RuO_{2-x}Cl_x(110)-Fläche als Modellkatalysator. Der partielle Druck der Edukte war 5×10^{-8} mbar für HCl und 1×10^{-7} mbar für Sauerstoff. Der partielle Druck der Produkte, Wasser und Chlor, wird (linke Achse) als Funktion der Oberflächentemperatur angezeigt (graue Linie: rechte Achse).

gezeigt wurden. Unter stationären Bedingungen werden bei 650 K Wasser und auch Chlor gebildet, obwohl das Signal relativ klein ist.

Leider verringerte sich die Empfindlichkeit des Massenspektrometers durch den hohen Chlorwasserstoffdruck im Hintergrund während des Experiments erheblich. Hier muss ein zukünftiges Experiment in der Art optimiert werden, dass der Partialdruck im Hintergrund unter 1×10^{-8} mbar bleibt während der Druck an der Probe 1×10^{-7} mbar beträgt.

Die Anfangswasserproduktion hängt mit der Wasserdesorption von der Oberfläche bei 420 K zusammen. Danach durchläuft die Wasserproduktion ein Maximum und wird schließlich nach ungefähr 400 s konstant. Dieses Verhalten lässt auf einen Deaktivierungsprozess auf der Oberfläche schließen, dessen Grund bis jetzt nicht verstanden ist.

Der Vergleich der Desorptionstemperaturen der Edukte (Chlorwasserstoff und Sauerstoff) mit der des Chlorproduktes zeigt nur ein kleines Temperaturfenster zwischen 550 K und 650 K, in dem die HCl-Oxidation optimal verlaufen kann (Abbildung 5.28).

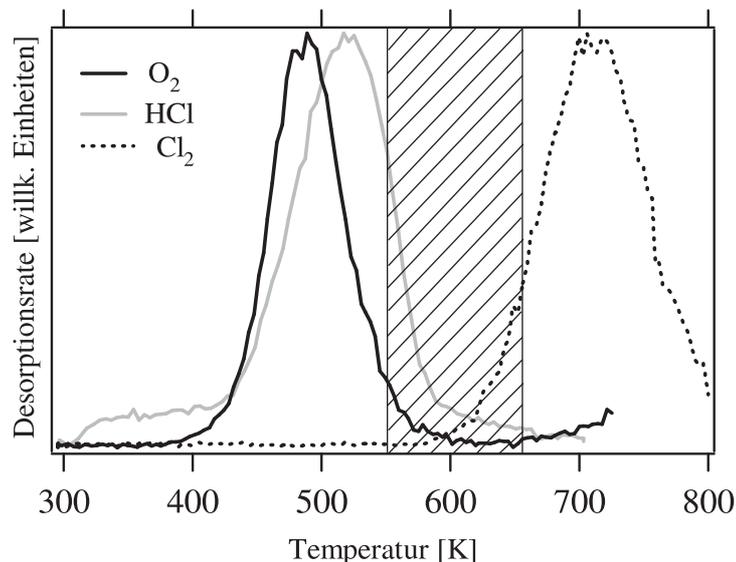
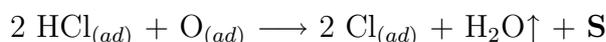
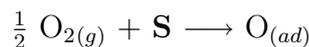
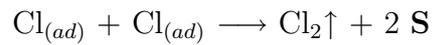


Abbildung 5.28: Desorption von HCl, O₂ und Cl₂ über RuO_{2-x}Cl_x(110) als Funktion der Oberflächentemperatur. Das optimale Temperaturfenster für die HCl-Oxidation ist zwischen 550 K und 650 K.

Unter 550 K kann kein Chlor produziert werden, während bei Temperaturen über 650 K die Konzentration von adsorbiertem Chlorwasserstoff und Sauerstoff an der Oberfläche zu niedrig ist. Hier sind weitere Experimente notwendig, um den Aktivierungsprozess zu verstehen und die stationären Reaktionsbedingungen bezüglich Reaktivität, Selektivität und möglichst niedriger Reaktionstemperatur zu optimieren.

Zusammenfassend kann der HCl-Oxidationsmechanismus, der in Abbildung 5.26 dargestellt wurde, durch die folgenden Schritte beschrieben (**S** steht für einen unterkoordinierten, freien Ruthenium-Adsorptionsplatz):





Die stöchiometrische RuO₂(110)-Oberfläche besitzt die unterkoordinierten Ru-Atome, worauf Adsorption von Chlorwasserstoff (HCl_{ot}) und dissoziative Adsorption von Sauerstoff (O_{ot}) auftritt. Es wurde festgestellt, dass zwischen den beiden Adsorbaten (HCl_{ot} und O_{ot}) eine Wechselwirkung durch Wasserstoffabstraktion und Hydrierung zu OH_{ot} stattfindet. Die Reaktion führt zu Cl_{ot} und H₂O_{ot}. Das Wasser desorbiert beim Heizen auf 500 K und die Cl_{ot}-Spezies verbinden mit einander zum Cl₂ und desorbieren beim Heizen auf 700 K.

5.3.4 Koadsorptionsexperimente auf $\text{RuO}_2(110)$ und $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$

Während der Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff wird der Wasserstoff des Chlorwasserstoffs durch Sauerstoff entzogen und verlässt die Oberfläche bei 420 K in Form von Wasser. Sowohl die Reaktion von adsorbiertem Wasserstoff mit Sauerstoff, um Wasser zu bilden als auch die Wechselwirkung von Wasser mit $\text{RuO}_2(110)$ wurden in Kapitel 5.2 bzw. Anhang C beschrieben. Aufbauend auf den dadurch erworbenen Kenntnissen wurden Koadsorptionsexperimente durchgeführt, um den Austauschprozess von O_{br} durch Cl_{br} auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche besser zu verstehen.

Die stöchiometrische Fläche wurde dazu mit 15 Langmuir Wasserstoff bei Raumtemperatur begast. Die bisherigen Wasserstoffexperimente haben gezeigt, dass Wasserstoff bei einer Proben temperatur von 300 K auf den Brückensauerstoffatomen adsorbiert. Nach DFT-Rechnungen und XPS-Messungen können bei dieser Dosis die Brückensauerstoffatome maximal ein Wasserstoffatom aufnehmen und O_{br}H -Gruppen auf der Oberfläche bilden.

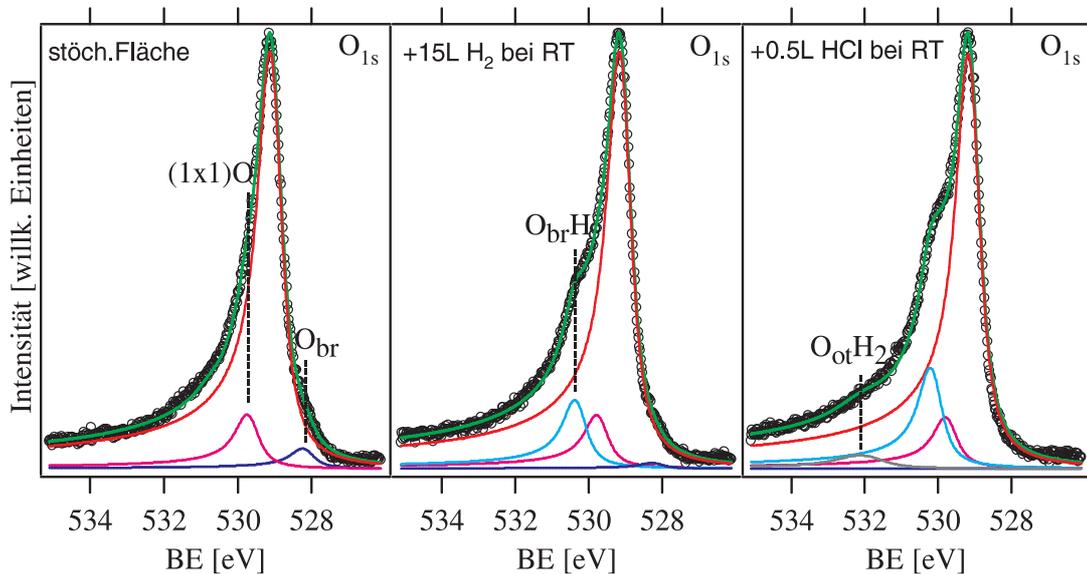


Abbildung 5.29: O_{1s} -Spektrum der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche (links), nach 15 L Wasserstoffangebot bei RT (Mitte) und anschließend 0.5 L Chlorwasserstoffangebot bei RT (rechts). Nach dem H_2 -Angebot erscheint das bekannte O_{br}H -Signal, während das O_{br} -Signal kleiner wird. Das zusätzliche Angebot von HCl führt zu mehr O_{br}H -Gruppen und zur Bildung von on-top Wasser (O_{ot}H_2 adsorbiert auf 1f-cus-Ru-Atomen).

Man sieht im O_{1s}-Spektrum (Abbildung 5.29,Mitte), dass das O_{br}-Signal kleiner wird, während das Signal für O_{br}H erscheint. Dieses O_{br}H-Signal bei 530.3 eV ist im Vergleich mit dem Hauptsignal um 1.1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. In guten Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert beträgt die theoretische Verschiebung (DFT) 1.46 eV.

Die mit Wasserstoff vorbelegte Fläche wurde dann bei Raumtemperatur 0.5 Langmuir Chlorwasserstoff ausgesetzt. Das O_{br}-Signal bei 528.4 eV verschwindet und ein zusätzliches Signal erscheint bei 532.0 eV, das um ca 2.7 eV gegenüber dem Volumensauerstoffsignal zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Dieses Signal bei 532.0 eV wurde dem on-top Wasser O_{ot}H₂ zugeordnet (siehe Kapitel 5.2). DFT-Rechnungen haben für das Signal eine Verschiebung von 2.9 eV zu höheren Bindungsenergien ergeben.

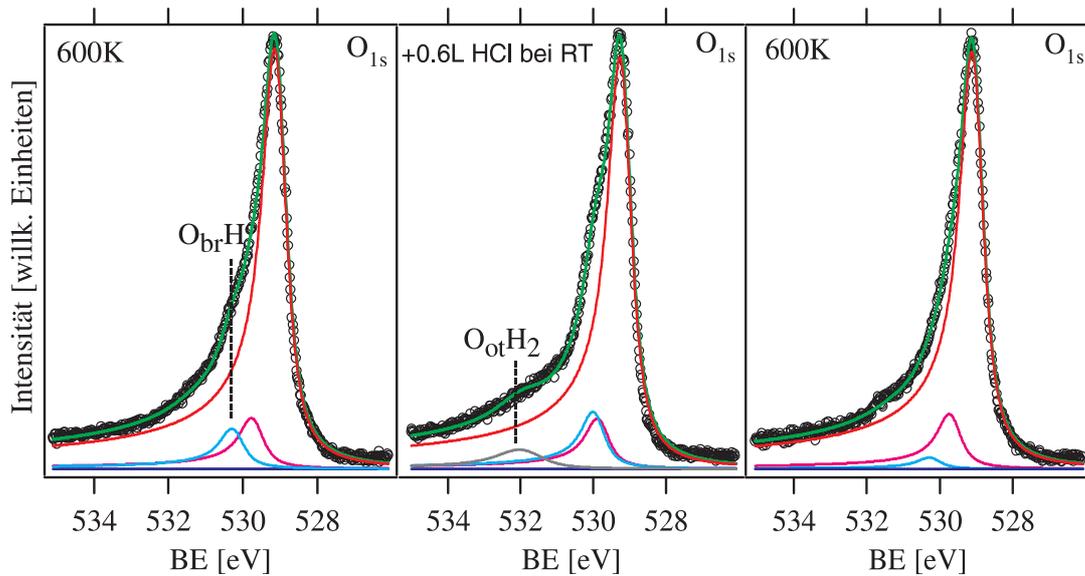


Abbildung 5.30: O_{1s}-Spektrum der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche, die 15 L H₂ und 0.5 L HCl bei RT ausgesetzt wurde nach Heizen auf 600 K (links). Das on-top adsorbierte Wasser (O_{ot}H₂) desorbiert während des Heizens bis 600 K. Es bildet sich aber wieder auf der Oberfläche wenn nochmal 0.6 L HCl angeboten wird (Mitte). Nach weiterem Heizen bis 600 K verschwindet das O_{ot}H₂-Signal gleichzeitig mit einem großen Teil des O_{br}H-Signals während das O_{br}-Signal nicht mehr erscheint (rechts).

Nach dem Heizen der Probe bis 600 K (Abbildung 5.30, links) desorbiert das on-top auf den unterkoordinierten Ru-Atomen adsorbierte Wasser von der Oberfläche. Ein weiteres HCl-Angebot liefert zusätzlichen Wasserstoff, was zu neuer Bildung von Wasser (mit O_{br}H) auf 1f-cus-Ru-Atomen führt. Dadurch sollte

das $O_{br}H$ -Signal bei 530.3 eV kleiner werden. Dies passiert aber nicht. Außerdem schiebt das $O_{br}H$ -Signal zu niedrigeren Bindungsenergien bei 530.0 eV.

Nachdem die mit Wasserstoff vorbehandelte Fläche bei Raumtemperatur HCl ausgesetzt wurde, erkennt man im Cl_{2p} -Spektrum (Abbildung 5.31) ein Signal ($Cl_{2p(3/2)}$ bei 196.7 eV), das dem auf unterkoordinierten Ru-Atomen adsorbierten Chlor zugeordnet werden kann. Der Wasserstoff vom Chlorwasserstoff wurde benachbartem O_{br} abgegeben. Dieser Prozess führt zur Bildung von mehr $O_{br}H$ -Gruppen, was im O_{1s} -Spektrum durch das Anwachsen des hellgrünen Signals für $O_{br}H$ (Abbildung 5.29, rechts) bestätigt wird.

Da die Fläche vorher mit 15 Langmuir Wasserstoff begast wurde, tragen bei dieser Dosis der größte Teil der Brückensauerstoffatome (um die 80%) schon ein Wasserstoffatom. Dies ist eine Schlussfolgerung aus den Wasserstoffexperimenten, die durch das Erscheinen des $O_{br}H$ -Signals und die Verminderung des O_{br} -Signals im O_{1s} -Spektrum (Abbildung 5.29, Mitte) bestätigt wird. Wenn der Wasserstoff vom Chlorwasserstoff einer benachbarten $O_{br}H$ -Gruppe abgegeben wird, bildet sich eine Dihydrid-Spezies in der zwei Wasserstoffatome an ein Brückensauerstoffatom gebunden sind. Nach DFT-Rechnungen ist dies energetisch ungünstig und daher findet offenbar ein Platzwechsel von dem Brücken- auf einen 1f-cus-Ru-Platz statt [43]. Über den unterkoordinierten Ruthenium-Atomen befindet sich nun adsorbiertes Wasser (bestätigt durch das Erscheinen eines Signals bei 532.0 eV im O_{1s} -Spektrum, was nach DFT-Rechnungen diesem on-top adsorbierten Wasser ($O_{ot}H_2$) zugewiesen wurde).

Beim Heizen der Oberfläche verlässt also der Wasserstoff die Oberfläche nicht molekular, sondern bildet mit einem Teil der Sauerstoffbrücken Wasser, wobei dadurch Defekte in den Reihen der Sauerstoffbrücken entstehen. Die Chloratome von den unterkoordinierten Ru-Atomen füllen während der Temperaturerhöhung auf 600 K diese Defekte auf und man sieht das Signal im Cl_{2p} -Spektrum zu höheren Bindungsenergien verschoben ($Cl_{2p(3/2)}$ bei 197.5 eV), was dem Cl_{br} zugewiesen wurde (Abbildung 5.31). Das $O_{br}H$ -Signal in O_{1s} -Spektrum wird entsprechend kleiner (Abbildung 5.30, links). Eine weitere Dosis von 0.6 Langmuir Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur führt zusätzlich zum Signal von on-top Chlor. Auf der Oberfläche befinden sich jetzt sowohl Chloratome in der Brückenposition als auch Chloratome auf 1f-cus-Ru-Plätzen. Ein Teil des auf unterkoordinierten Ru-Atomen adsorbierten Chlorwasserstoffs desorbiert dann beim Heizen der Probe auf 600 K im Einklang mit den Thermodesorptionsexperimenten (Abbildung

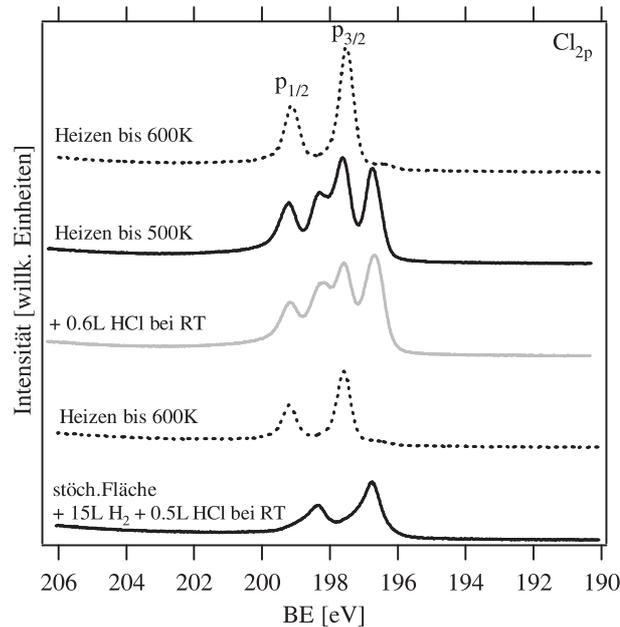


Abbildung 5.31: Cl_{2p}-Spektrum der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche, die 15 L H₂ und 0.5 L HCl bei RT ausgesetzt wurde, nach dem Heizen bis 600 K und nach einem weiteren HCl-Angebot von 0.6 L bei RT und Heizen zu höheren Temperaturen.

5.19). Dort wurde ein Signal von Chlorwasserstoff in dem Bereich 400 K-600 K detektiert. Da das Signal für Cl_{br} am Ende des Experiments größer ist als nach dem ersten Heizen bis 600 K, wird vermutet, dass ein Teil des on-top Chlorwasserstoffs (vom zweiten Angebot) für die weitere Chlorierung der Oberfläche benutzt wurde. Die Sauerstoffbrücken werden also stufenweise durch Chlor ersetzt. Unklar bleibt, warum das O_{br}-H-Signal nach dem zweiten HCl-Angebot nicht kleiner geworden ist, obwohl Wasser auf der Oberfläche gebildet wurde. Es wird angenommen, dass sich zwischen die O_{br}-H-Spezies und die auf on-top adsorbierten Chlorwasserstoff-Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen bilden, was zum Erscheinen einer neuen Komponente bei 530.0 eV im O_{1s}-Spektrum führt.

Da nach einem CO-Angebot auf der RuO₂(110)-Oberfläche die Sauerstoffbrücken für die CO₂-Bildung verbraucht werden, war dieses Experiment geeignet, den Austauschprozess der verbrückten Sauerstoffatomen durch Chlor zu bestätigen.

Auf die stöchiometrische Oxidoberfläche wurden 10 Langmuir Kohlenstoffmonoxid bei 100 K angeboten und während des Heizens der Probe, mit einer Heizrate von 5 K/s, Massenspektren bei m/e=28 und m/e=44 aufgenommen.

Stufenweise wurde dann, durch wiederholte HCl-Begasung (jeweils 1 Langmuir) bei Raumtemperatur und Heizen bis 600 K, eine chlorierte $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche präpariert. Auf dieser Fläche wurde das oben beschriebene Experiment wiederholt, nämlich 10 Langmuir Kohlenstoffmonoxid bei 200 K angeboten und bis 600 K geheizt. Die entsprechenden TD-Spektren sind in (Abbildung 5.32) dargestellt und mit den von der stöchiometrischen Fläche verglichen.

Während das Signal von CO_2 kleiner wird, wird das Signal von CO größer (Abbildung 5.32).

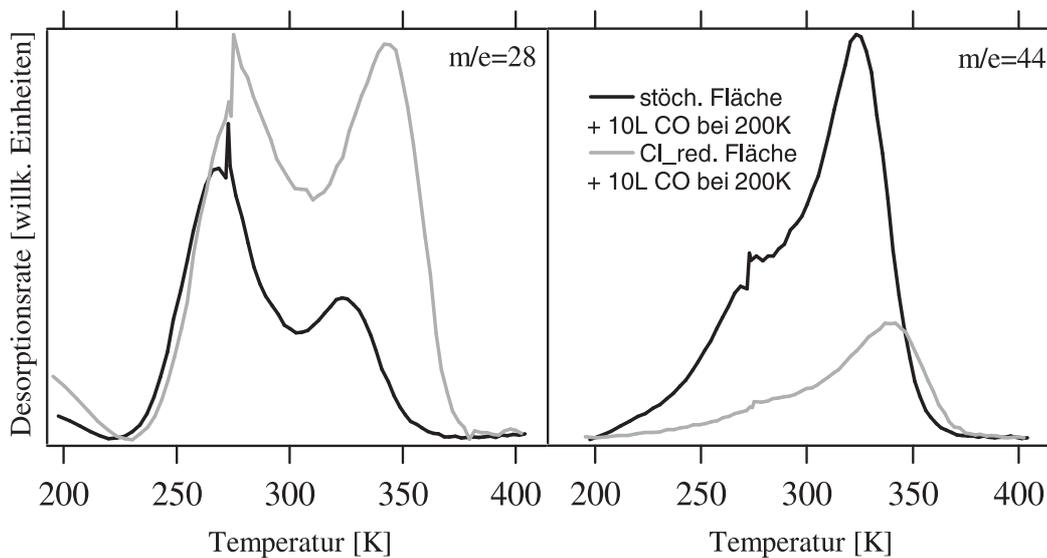


Abbildung 5.32: TD-Spektren nach dem CO-Angebot auf chlorierten $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche im Vergleich mit der auf stöchiometrischen Fläche (Heizrate 5 K/s). Die chlorierte $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ -Oberfläche wurde durch wiederholte HCl-Begasung (jeweils 1L) bei RT und Heizen bis 600 K vorbereitet. Auf dieser Fläche wurde weniger CO_2 gebildet und entsprechend mehr CO desorbiert, was darauf zurückzuführen ist, dass der überwiegende Teil der O_{br} -Atome bereits im Zuge der Chlorierung durch Cl_{br} -Atome ersetzt wurde.

Es wurde in Kapitel 4.2.2 beschrieben, dass die CO-Begasung bei tiefer Temperatur (unter 200 K) und Heizen der Probe (mindestens bis Raumtemperatur) über die Rekombination der on-top adsorbierten CO-Moleküle mit den Brückensauerstoffatomen zur CO_2 -Bildung führt [20, 22]. Wenn ein Teil der Sauerstoffbrücken durch Chlor ausgetauscht wird, dann sollte die CO-Umwandlung zum CO_2 verringert werden. In der Tat wurde eine erhebliche Abnahme der CO_2 -Bildung beobachtet, wenn Kohlenstoffmonoxid auf $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ angeboten wurde. Gleichzeitig desorbiert mehr CO von der Oberfläche, weil die Sauerstoff-

brücken für die CO_2 Bildung nicht mehr vorhanden sind. Die kleine Menge von CO_2 , die noch registriert wurde, zeigte, dass mit der beschriebenen Präparationsprozedur die Fläche nur teilweise chloriert wurde. Wenn man auf einer stöchiometrischen Oxidoberfläche bei Temperaturen von 700 K 20 L Chlorwasserstoff anbietet, können in einem Schritt alle Sauerstoffbrücken durch Chlor ersetzt werden und die Reduktion von $RuO_2(110)$ mit CO findet nicht mehr statt [73].

5.3.5 Zusammenfassung

Chlorwasserstoff adsorbiert aus der Gasphase bei tiefer Temperatur und Raumtemperatur auf den unterkoordinierten Ru-Atomen (1f-cus) der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche und gibt den Wasserstoff einem benachbarten, verbrückten Sauerstoffatom ab. Beim Heizen der Probe verlässt der Wasserstoff die Oberfläche in Form von Wasser, ein Prozess, der zu Lücken in den Sauerstoffbrückenreihen führt. Diese Lücken werden während des Heizens auf höhere Temperaturen (600 K) mit Chloratomen aus den 1f-cus-Ru-Positionen aufgefüllt. Sobald alle Brückenpositionen durch Chlor besetzt werden, führt eine weitere HCl-Begasung nicht mehr zur Chlor- und Wasserbildung, d.h. vom RuO₂(110) wird außer dem Brückensauerstoff kein weiterer Sauerstoff ausgetauscht. Dies zeigt, dass der Chlorierungsprozess selbstlimitierend ist; eine Beobachtung die für die Stabilität des Katalysators im Sumitomo-Prozess entscheidend sein könnte. Die chlorierte RuO_{2-x}Cl_x(110)-Oberfläche ist thermisch stabil. Nur das Heizen der Probe über die Zersetzungstemperatur von RuO₂(110) setzt das Chlor wieder frei.

Kapitel 6

Ausblick

Vor kurzem hat Sumitomo Chemicals einen stabilen, Deacon-ähnlichen Prozess für die heterogen-katalysierte HCl-Oxidation mit Luft über RuO₂ entwickelt (Sumitomo-Prozess [3]).

Für RuO₂(110) als Modellkatalysator wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass unter den Bedingungen der HCl-Oxidation die Oxidoberfläche chloriert wird, d.h. die Brückensauerstoffatome durch Chloratome ersetzt werden. Dieser Prozess ist selbstlimitierend: Sobald alle Brückenpositionen durch Chlor besetzt werden, wird kein weiterer Sauerstoff vom Oxid verbraucht.

In diesem Zusammenhang sollten daher in situ Oberflächen-Röntgenbeugungs-Experimente durchgeführt werden, um die Chlorierung von RuO₂(110) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu charakterisieren und zu einem tieferen Verständnis des Austauschmechanismus zu gelangen.

Weiterhin sind Untersuchungen notwendig, um die in dieser Arbeit festgestellte chemische Stabilität der RuO_{2-x}Cl_x(110)-Oberfläche weiter zu erklären. Mittels Oberflächen-Röntgenbeugung könnte die Stabilität des chlorierten Katalysators gegenüber HCl und O₂ in einem Druckbereich von 1×10^{-9} mbar bis 1 mbar und in einem Temperaturbereich von 400 K bis 800 K untersucht werden. Es muss hier betont werden, dass die strukturelle Stabilität von RuO_{2-x}Cl_x(110) unter Oxidationsbedingungen eine wichtige Rolle spielt, da der typische Deacon-Katalysator CuCl₂ langfristig nicht stabil bleibt.

Ebenso sollten noch weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Aktivität und Stabilität von RuO₂(110) in der HCl-Oxidation unter dem Einfluss von Promotoren wie Na durchgeführt werden. NaCl wird als viel versprechender

Cokatalysator in Deacon-ähnlichen Prozessen diskutiert.

Mittels *in situ* Techniken kann die katalysierte Chlorwasserstoff-Oxidation im Detail studiert werden: Zum Beispiel kann mittels Massenspektrometrie die Produktion von Chlor als Funktion der Oberflächentemperatur und des partiellen Drucks von Chlorwasserstoff und Sauerstoff untersucht werden. Oder mittels Infrarot-Spektroskopie kann die Wasserproduktion während der Reaktion in einem HCl- bzw. Sauerstoff-Druckbereich von 1×10^{-9} mbar bis 1 mbar verfolgt werden.

Außerdem können DFT-Rechnungen angewendet werden, um Aktivierungsenergien zu bestimmen und Übergangszustände zu identifizieren.

$\text{RuO}_2(110)$ ist ein katalytisch aktives Oxid aber unter reduzierenden Reaktionsbedingungen nicht stabil. Der Reduktionsprozess von $\text{RuO}_2(110)$ beginnt mit dem Abbau der Brückensauerstoffatome von der Oxidoberfläche durch das Reduktionsmittel. Chlorwasserstoff verhindert die Reduktion von $\text{RuO}_2(110)$ durch die Stabilisierung der Oxidoberfläche über den selektiven Austausch von O_{br} -Atomen durch Chlor. Auf dem chlor-stabilisierten Katalysator können anwendungstechnisch interessante Reaktionen näher untersucht werden, die normalerweise auf der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche zur Reduktion des Katalysators führen. Eine davon ist die Methanol-Oxidation. Außerdem wäre es interessant zu prüfen, wie sich die Funktionalität des $\text{RuO}_2(110)$ -Katalysators unter dem Einfluss von anderen Elementen (z. B. Schwefel) verändert.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Zu den herausragenden Bemühungen auf dem Gebiet der nachhaltigen Chemie gehört unter anderem, neue Oxidationsverfahren zu finden und effiziente Katalysatoren zu entwickeln, um den Energieverbrauch zu reduzieren und Materialressourcen zu schonen. Dies gelang vor kurzem der Firma Sumitomo Chemicals, die einen effizienten und stabilen Prozess für die heterogen-katalysierte Chlorwasserstoff-Oxidation entwickelt hat [3], in dem auf Rutil TiO_2 geträgertes RuO_2 als Katalysator verwendet wird. Die Anwendung von $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ führt zu niedrigeren Reaktionstemperaturen (d. h. weniger Korrosionsproblemen), höheren Produktausbeute (im Vergleich zu den klassischen Deacon-Verfahren) und einem deutlich geringeren Energieverbrauch gegenüber den bisher üblichen Elektrolysemethoden. Noch wichtiger ist aber die hohe Stabilität des Katalysators unter Reaktionsbedingungen. Seine Langzeitstabilität leistet einen wesentlichen Beitrag zur Ressourcenschonung sowie Materialkostensenkung.

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Aktivität und Stabilität von $\text{RuO}_2(110)$ als Modellkatalysator in der HCl -Oxidation unter UHV-Bedingungen vorgestellt. Die dazu angewandten Techniken waren Beugung langsamer Elektronen (LEED), Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).

Die Untersuchungen zur HCl -Adsorption auf $\text{RuO}_2(110)$ ergaben hierbei, dass Chlorwasserstoff sowohl bei tiefer Temperatur als auch bei Raumtemperatur auf den unterkoordinierten Ruthenium-Atomen adsorbiert und den Wasserstoff an ein benachbartes Brückensauerstoffatom abgibt. Dies führt zur Bildung von O_{br}H -Gruppen und Cl_{ot} (Chlor adsorbiert auf den 1f-cus-Ru-Atomen). Bei größeren

Bedeckungen kann ein Brückensauerstoffatom zwei Wasserstoffatome aufnehmen, von dem Brücken- auf einen 1f-cus-Ru-Platz wechseln [43] und somit $O_{ot}H_2$ (on-top Wasser) bilden. Gleichzeitig bleiben Lücken in den Sauerstoffbrückenreihen zurück. Das Heizen der Probe bis 420 K führt zur Desorption des on-top adsorbierten Wassers, übereinstimmend mit XPS- und TD-Experimenten. Die Verschiebung von 1.1 eV im Cl_{2p} -Spektrum nach dem Heizen der Probe bis 600 K weist auf eine Änderung des Adsorptionsplatzes für Chlor hin. Das Vorhandensein von O_{br} -Lücken bei 420 K, die nach der on-top Wasserdesorption zurückbleiben, reicht für die Chloratome nicht aus um den Adsorptionsplatz von der on-top-Position in die verbrückten-Position zu wechseln. Bei 420 K sieht man noch kein Signal für Cl_{br} in Cl_{2p} -Spektrum. Durch Heizen der Oberfläche bis 600 K wird der Austausch-Prozess aktiviert, der nach folgenden Mechanismen ablaufen könnte:

1. Die O_{br} -H-Gruppen rekombinieren während des Heizens auf 600 K zu Wasser, welches sofort desorbiert. Die Wasserdesorption lässt zusätzliche O_{br} -Lücken (zu den Lücken entstanden bei 420 K) zurück, die mit Cl_{ot} -Atomen aufgefüllt werden.
2. Die O_{br} -H-Gruppen werden von den Cl_{ot} -Atomen aus der Brückenposition verdrängt.

Welcher der beiden Mechanismen stattfindet, lässt sich aber aus den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht ablesen. Um eine Antwort zu bekommen, ist man auf zusätzliche XPS-Messungen angewiesen.

Die atomare Struktur der durch HCl chlorierten Oxidoberfläche wurde durch eine kombinierte LEED-I-V/DFT-Analyse bestimmt. Die $RuO_{2-x}Cl_x(110)$ -Fläche wird am besten durch ein Struktur-Modell beschrieben, in dem die Cl-Atome die Brückenposition symmetrisch besetzen.

Eine entscheidende Katalysatoreigenschaft in technischen Prozessen ist seine Stabilität. Wenn Reduktionsmittel wie Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff oder Methanol [54, 31, 72] bei Temperaturen oberhalb 420 K angewendet werden, kann $RuO_2(110)$ leicht zu metallischem Ruthenium reduziert werden. Das heißt, der $RuO_2(110)$ -Katalysator ist unter solch stark reduzierenden Reaktionsbedingungen nicht stabil. Der Reduktionsprozess von $RuO_2(110)$ beginnt mit dem Abbau der Brückensauerstoffatome von der Oxidoberfläche durch das Reduktionsmittel. Danach werden die gebildeten freien Stellen in den O_{br} -Reihen durch Nachdiffusion von Volumensauerstoff aufgefüllt. Dadurch werden mehrfach unterkoordinierte

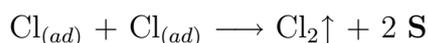
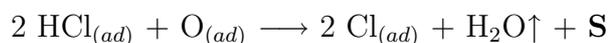
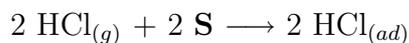
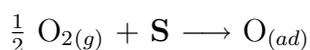
Ru-Atome an der Oberfläche erzeugt, die sich zu kleinen Ru-Inseln zusammenfinden. Dieser zweite Reaktionschritt ist aktiviert und erfordert eine Temperatur von ungefähr 420 K.

Chlorwasserstoff ist ein ebenso starkes Reduktionsmittel. Jedoch wird die vollständige Reduktion von RuO₂(110) durch die Stabilisierung der Oxidoberfläche über den selektiven Austausch von O_{br}-Atomen durch Chlor verhindert. Dieser Austauschprozess unterdrückt effizient die Migration der Sauerstoffatome aus dem Oxidvolumen in die verbrückten Position und folglich die fortschreitende Reduktion des RuO₂(110). Sobald alle Brückenpositionen durch Chlor besetzt sind, führt weitere HCl-Begasung nicht zu weiterer Chlor- bzw. Wasserbildung. Der Chlorierungsprozess ist also selbstbegrenzend, sodass außer dem Brückensauerstoff kein weiterer Sauerstoff von RuO₂(110) ausgetauscht wird. Diese Beobachtung ist für die Stabilität des Sumitomo-Prozesses entscheidend.

Durch TDS-Messungen wurde gezeigt, dass die mit Chlor reduzierte Oxidoberfläche bis 800 K thermisch stabil bleibt. Das sind 50 K unterhalb der Zersetzungstemperatur von RuO₂(110). Nur das Heizen der Probe bis in den Bereich der thermischen Zersetzung des Oxids setzt das Chlor wieder frei.

Da die stöchiometrische RuO₂(110)-Oberfläche unter den Bedingungen der HCl-Oxidation eine Neigung zur Chlorierung aufwies, wurde diese Reaktion auf dem chlorierten Katalysator untersucht.

Im Einklang mit TDS- und XPS-Messungen wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der durch die folgenden Schritte beschrieben werden kann (**S** steht für einen unterkoordinierten, freien Ruthenium-Adsorptionsplatz):



Die Sauerstoffmoleküle adsorbieren dissoziativ auf den unterkoordinierten Ru-Atomen (1f-cus-Ru-Atomen); Chlorwasserstoff adsorbiert auf den frei gebliebenen 1f-cus-Ru-Atomen und überträgt den Wasserstoff an benachbarte Sauerstoffatome. Die Reaktion führt zu Cl_{ot} und H₂O_{ot}. Das Wasser desorbiert vollständig

beim Heizen auf 500 K mit einer Desorptionskinetik 1. Ordnung und die Cl_{ot} -Spezies rekombinieren zu Cl_2 und desorbieren beim Heizen auf 700 K mit einer Desorptionskinetik 2. Ordnung. Die assoziative Desorption der Chloratome ist hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass auch unter stationären Bedingungen bei 650 K Wasser und Chlor produziert werden. Der Vergleich der Desorptionstemperaturen der Edukte (Chlorwasserstoff und Sauerstoff) mit der des Chlorprodukts zeigte nur ein kleines Temperaturfenster zwischen 550 K und 650 K für eine optimale Oxidation von Chlorwasserstoff. Unterhalb von 550 K kann kein Chlor gebildet werden, während bei Temperaturen höher als 650 K die Konzentration von adsorbiertem Chlorwasserstoff und Sauerstoff auf der Oberfläche zu niedrig ist. Ein tieferes Verständnis der Prozesse bei der HCl-Oxidation auf $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ wird sich durch weitere in situ Studien erzielen lassen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Wechselwirkung von HCl mit der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche haben geholfen, die in der Einleitung genannten Fragen zu beantworten. Es zeigte sich, dass unter dem Einfluss von HCl die $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche chloriert wird, d. h. die Brückensauerstoffatome werden durch Chloratome ersetzt. Der Chlorierungsprozess führt nicht zur vollständigen Reduktion des Oxids, sondern zu einer Stabilisierung der Oxidoberfläche. Außer dem Brückensauerstoff wird kein weiterer Sauerstoff von RuO_2 ausgetauscht. Die hohe Stabilität von $\text{RuO}_{2-x}\text{Cl}_x(110)$ ist der Hauptgrund, warum RuO_2 ein effizienter Katalysator für die HCl-Oxidation im Sumitomo-Prozess ist.

Anhang A

Infrarotspektroskopische Untersuchung der Adsorption von Sauerstoff auf $\text{RuO}_2(110)$

A.1 Schwach gebundener Sauerstoff

Setzt man eine $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche Sauerstoff bei Raumtemperatur aus, so erhält man eine adsorbierte O-Spezies, die sogenannte schwach gebundene Sauerstoffspezies, die bei niedrigen Temperatur (420 K) desorbiert.

Um die strukturellen Eigenschaften des schwach gebundenen Sauerstoffes zu studieren wurde in einem Experiment die Veränderung der LEED-Intensität der $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase und $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche während des Dosierens von Sauerstoff bei Raumtemperatur untersucht [74].

Sauerstoffbegasung bei 300 K (RT) ändert das Aussehen des LEED-Musters nicht. Nur die auf $\text{RuO}_2(110)$ bezogene LEED-Intensität wird beeinflusst. Dieses deutet darauf hin, dass die schwach gebundenen Sauerstoffatome nur auf den Oxidinseln adsorbieren und nicht auf der $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase.

Eine ausführliche LEED-Analyse von $\text{O}_{ot}\text{-RuO}_2(110)$ ergab als Adsorptionsplatz für Sauerstoff die 1f-Ru-cus-Atome mit einer Bindungslänge O-Ru von 1.85 Å [36].

Hochauflösende Rumpfniveau-Spektroskopie-Messungen bekräftigen die Adsorptionsposition des schwach gebundenen Sauerstoffs [44].

Im $\text{Ru}_{3d_{5/2}}$ -Rumpfniveau-Spektrum verschiebt sich signifikant das Signal, was dem 1f-cus Ruthenium entspricht, zu höheren Bindungsenergien [45], wenn die unterkoordinierten Ru-Atome mit Sauerstoff bedeckt werden.

Der Adsorptionsplatz von Sauerstoff kann auch durch Koadsorption von Stickstoff auf $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche titriert werden. Die grundlegende Aussage, die diese Art von Titrationsexperimenten erlaubt, ist, dass Stickstoff molekular über den 1f-Ru-cus-Atomen adsorbiert und senkrecht auf der Oberfläche steht [75].

Folglich konkurrieren Sauerstoffatome und Stickstoffatome um die gleichen Adsorptionsplätze, wenn Sauerstoff auf den 1f-cus-Ru-Atomen adsorbiert.

In den Stickstoff-Titrationsexperimenten ist die $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche mit verschiedenen Sauerstoffbedeckungen belegt und wird anschließend mit Stickstoff gesättigt. Im gesättigten $\text{N}_2\text{-O-RuO}_2(110)$ -Zustand sind alle 1f-Ru-cus-Atome belegt.

Die Experimente zeigen, dass bei Zunahme der Sauerstoffbedeckung die Stickstoffbedeckung abnimmt, wobei die Gesamtbedeckung von Stickstoff und on-top Sauerstoff konstant ist. Sättigt man die Oberfläche bei Raumtemperatur mit Sauerstoff kann noch etwa 20% Stickstoff auf $\text{RuO}_2(110)$ adsorbieren; ein Ergebnis, was im Einklang mit den LEED Experimenten steht.

A.2 RAIRS-Untersuchung der O-Adsorption auf RuO₂(110)

Da die RuO₂(110)-Oberfläche zwei Reaktivitätszentren hat, nämlich die Sauerstoffbrücken (O_{br}) und die freien Valenzen von Ru-Atomen (1f-cus-Ru-Atome), war es für Experimente wichtig, eines dieser Zentren zu blockieren um die Aktivität des anderen zu untersuchen, das heißt, die 1f-cus-Ru-Atome vollständig zu belegen. Außerdem wurde in einer Veröffentlichung [64] nach einem Sauerstoff-Kohlenstoffmonoxid-Koadsorptionsexperiment die 100%-ige Belegung der 1f-cus-Ru-Atomen mit Sauerstoff in Frage gestellt.

Um dieses Problem zu lösen, wurden in der Arbeitsgruppe von Knapp et al. in einer Temperatur-programmierte-Reaktion jeweils 10 Langmuir Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 155 K und 350 K angeboten und die entsprechenden Sauerstoff-TD-Spektren aufgenommen [39].

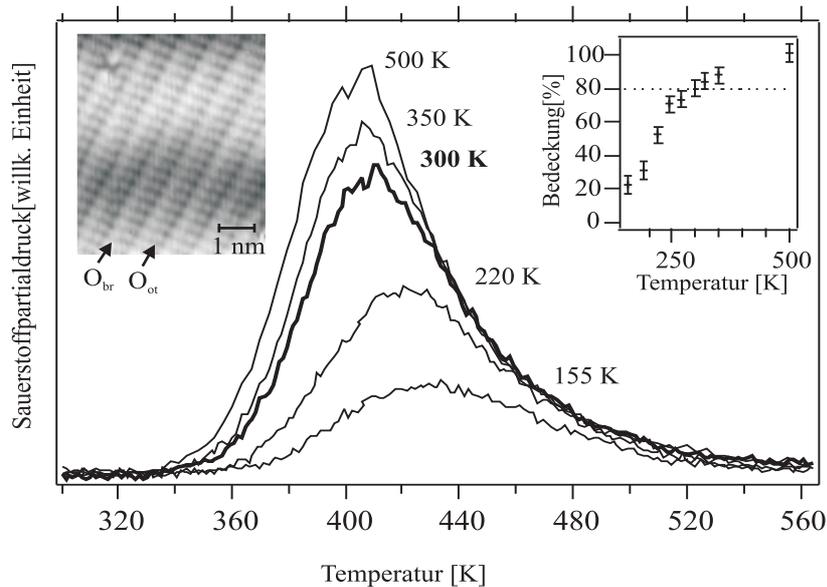


Abbildung A.1: Sauerstoff-TD-Spektren der RuO₂(110)-Oberfläche, die 10 L O₂ bei Temperaturen zwischen 155 K und 350 K ausgesetzt wurde. Für das „500 K“ Spektrum wurde RuO₂(110) in 1×10^{-8} mbar Sauerstoff beim Abkühlen der Probe mit 1 K/s von 500 K bis Raumtemperatur gehalten. Linker Einsatz: Sauerstoff-gesättigtes STM-Bild der RuO₂(110)-Oberfläche. Die hellen Reihen sind O-cus Reihen. In der linken oberen Ecke des STM-Bildes, erkennen wir eine einzelne O-cus freie stelle als dunkles Kreuz. Rechter Einsatz: Die Integrale der erhaltenen Sauerstoff-TD-Spektren nach 10 L O₂ bei Temperaturen zwischen 155 K und 500 K [39].

Da bei Raumtemperatur im Stickstoff-Sauerstoff-Koadsorptionsexperiment eine Sauerstoffbedeckung von 80% erreicht wurde, konnte man bezogen auf diesem Wert aus den Integralen der erhaltenen Spektren eine Sauerstoffbedeckung zwischen 155 K und 350 K von ungefähr 25% bis fast 90% feststellen.

Wenn man 1×10^{-8} mbar Sauerstoff während des Abkühlens von 500 K auf 300 K anbietet, werden alle 1f-cus-Ru-Atome mit Sauerstoff gesättigt. Das entsprechende Sauerstoff-Thermodesorptionsspektrum zeigt 20% mehr Sauerstoff als von einer $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, welche durch Sauerstoff bei 300 K gesättigt worden ist. Auch STM-Messungen haben gezeigt, dass alle 1f-cus-Ru-Atome der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche mit Sauerstoff bedeckt werden können (siehe Abbildung A.1).

Ein ähnliches $\text{N}_2\text{-O}_2$ -Koadsorptionsexperiment wurde mit CO durchgeführt und IR-spektroskopisch untersucht. Die CO-Adsorption auf stöchiometrischem $\text{RuO}_2(110)$ findet in der Terminalposition über den 1f-cus-Ru-Atomen statt. Die gebildete Phase ist bei Temperaturen unterhalb 200 K mit einer Bindungsenergie von 1.2 eV (DFT) sehr stabil [75]. Ein CO-Angebot von 6 Langmuir auf der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bei 100 K erzeugt im RAIRS-Spektrum ein deutliches Signal um 2123 cm^{-1} (siehe Abbildung A.2).

Wenn die Probe zuerst mit Sauerstoff bei Raumtemperatur begast wurde (ungefähr 5 Langmuir) und anschließend bei 100 K 6 Langmuir CO angeboten wurden, schiebt das IR-Signal zu höheren Wellenzahlen, zu 2150 cm^{-1} . Gleichzeitig sinkt die Signalintensität sehr stark und entspricht nur 20% verglichen mit dem Signal bei vollständiger CO-Bedeckung. Das bedeutet, dass 80% der verfügbaren Plätze mit Sauerstoff besetzt waren und 20% frei für CO blieben. Das stimmt mit dem N_2/O_2 -Koadsorptionsexperiment [75] überein, das bei Raumtemperatur eine maximale Sauerstoffbedeckung der 1f-cus-Ru-Atome von 80% zeigt. Jedes dissoziierte Sauerstoffmolekül besetzt bei Raumtemperatur zwei benachbarte 1f-cus-Ru-Atome und bleibt darauf fixiert. So kann man die frei gebliebenen einzelnen Ru-Atome nicht mehr mit Sauerstoff belegen, da die dissoziative Adsorption zwei benachbarte freie Metallzentren benötigt. Aus diesem Grund ist die maximale Bedeckung mit Sauerstoff bei Raumtemperatur nur 80%.

Wenn die Probe in 1×10^{-7} mbar Sauerstoff abgekühlt von 500K wurde, war kein CO-Signal mehr nachweisbar (Abbildung A.2). Die Erklärung dafür könnte die Überschreitung der Diffusionsbarriere entlang der 1f-cus-Ru-Reihen ([001]-Richtung) sein. Wenn man den Sauerstoff während des Abkühlens der Probe an-

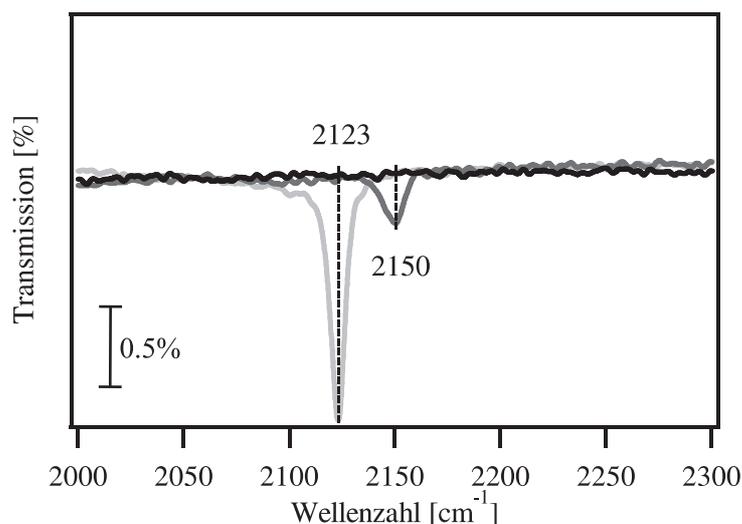


Abbildung A.2: FT-RAIRS-Spektrum von terminal gebundenen CO auf 1f-cus-Ru-Atome eines stöchiometrischen und eines mit Sauerstoff vorbelegten RuO₂(110)-Films. Die hellgraue Linie bei 2123 cm⁻¹ erscheint im Spektrum nach 6 L CO-Angebot bei 100 K und entspricht einer vollständigen on-top CO-Bedeckung. Die dunkelgraue Linie bei 2150 cm⁻¹ erscheint im Spektrum nach 5 L O₂-Angebot bei RT und anschließend 6 L CO-Angebot bei 100 K. Die Signalintensität entspricht nur 20% verglichen mit dem ersten Signal, d.h. 80% der 1f-cus-Ru-Plätze waren mit Sauerstoffatomen besetzt und nur 20% blieben für CO frei. Nach einem O₂-Angebot bei 380 K und während des Abkühlens der Probe bis 100 K lieferte das anschließende 6 L CO-Angebot keine Linie mehr (schwarze Linie), da die Adsorptionsplätze mit Sauerstoff gesättigt waren.

bietet, desorbiert ein Teil der adsorbierten Sauerstoffatome zwischen 410 K und 350 K zwar wieder, aber diejenigen, die nicht desorbieren, können sich entlang der Reihen bewegen. Da die adsorbierten Sauerstoffatome in dem oben genannten Temperaturintervall beweglich sind, können die 1f-cus-Ru-Atome vollständig besetzt werden und es bleibt kein Platz für CO oder andere Koadsorbate.

A.3 Zusammenfassung

Das Ergebnis des RAIRS-Experiments steht im Einklang mit früheren TD- und STM-Messungen und beweist, dass die Möglichkeit existiert, alle 1f-cus-Ru-Atome auf einer stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche mit Sauerstoff zu besetzen, indem man Sauerstoff bei langsamen Abkühlen von 500 K der Probe anbietet. Dieses Resultat ist wichtig, da sich für andere Experimente die Frage stellte, ob die unterkoordinierten Ru-Atome für die Adsorption (z.B. Wasserstoff - siehe Kapitel 4.1.2) notwendig sind.

Anhang B

Die H₂/CO Koadsorption auf RuO₂(110)

B.1 Allgemeines zur CO-Oxidation auf RuO₂(110)

Die CO-Oxidation ist eine der meist studierten katalytischen Reaktion, deren Details unter UHV (**U**ltra**h**och **V**akuum) Bedingungen gut verstanden sind.

Im Gegenteil zu Metallen wie Pt, Rh, Ir and Pd ist Ruthenium ein schlechter Katalysator für die CO-Oxidation unter UHV-Bedingungen. In einer Sauerstoffreichen Atmosphäre, also unter oxidierenden Bedingungen, wird er viel effizienter als die oben genannten Platinmetalle [76, 77, 78].

Boettcher et al. [26, 79] haben die Bildung von Kohlenstoffdioxid auf einer mit Sauerstoff vorbelegten Ru(0001)-Oberfläche als Funktion der Sauerstoffbedeckung bei Temperaturen bis 900 K untersucht. Eine ausgeprägte Beschleunigung der CO-Oxidation im Vergleich mit einer (1x1)O-bedeckten Oberfläche (monomolekularer Sauerstoff-Film) wurde auf eine „Sauerstoff-reiche“ Ru(0001) Oberfläche mit mindestens 3 Monolagen Sauerstoff festgestellt.

Mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED), DFT-Rechnungen (DFT) und Rastertunnelmikroskopie (STM) wurde gezeigt, dass diese Art der Sauerstoffreichen Ru(0001)-Oberflächen aus (1x1)O-Phasen und RuO₂(110) bestehen [23].

Der katalytisch aktive Teil der Sauerstoffreichen Ru(0001)-Oberfläche sind die RuO₂(110)-Domänen, während die (1x1)O-Phase praktisch nicht aktiv zu sein scheint [22].

Nachdem die CO-Adsorptionsgeometrie auf der reinen $RuO_2(110)$ -Oberfläche aufgeklärt war [75], wurde der Reaktionsablauf zu CO_2 und der Zustand des Oxids danach untersucht. Wenn auf der stöchiometrischen Oberfläche 10 Langmuir CO bei Temperaturen unterhalb von 200 K angeboten werden, adsorbieren die CO-Moleküle molekular mit ihrem Kohlenstoffatom auf den 1f-cus-Ru-Atomen. Beim Heizen der Probe auf Raumtemperatur desorbiert ein Teil der CO-Moleküle wieder, der andere Teil bildet mit den benachbarten Brückensauerstoffatomen CO_2 -Moleküle, die dann die Oberfläche verlassen.

Im Übergangszustand sind die CO-Moleküle an beide aktive Zentren gebunden, sodass bei der CO_2 -Desorption sowohl die Ru-C-Bindung als auch die O_{br} -C-Bindung bricht und in den Reihen der Sauerstoffbrücken Defekte zurückbleiben.

Bietet man 10 Langmuir Kohlenstoffmonoxid bei Raumtemperatur auf die stöchiometrische Oberfläche an, findet die Rekombination mit den Sauerstoffbrücken bereits statt. Die durch die CO_2 -Bildung entstandenen O_{br} -Lücken werden durch weitere CO-Moleküle aufgefüllt, wobei in diesem Zustand die Oberfläche als „mild reduziert“ bezeichnet wird.

Das Erwärmen der mild reduzierten $RuO_2(110)$ -Oberfläche auf Temperaturen oberhalb von 500 K, führt zur Desorption der CO-Moleküle von den Brückenpositionen und zahlreichen Defekten, die größere Defektbereiche bilden, an deren Rändern häufig Cluster von Ruthenium-Atomen zu finden sind („stark reduzierte“ Oberfläche) [54].

Nach starker Reduktion lässt sich die Oberfläche durch ein Sauerstoffangebot bei der Präparationstemperatur (650 K) restaurieren. Die mild reduzierte $RuO_2(110)$ -Oberfläche lässt sich dagegen durch einfache Restauration (siehe Kapitel 4.1.1) reaktivieren, indem CO_{br} durch Sauerstoff ersetzt wird.

Im Verlauf der Reduktion von RuO_2 durch CO werden also die Brückensauerstoffatome O_{br} von der $RuO_2(110)$ -Oberfläche abgebaut. In diesem Kapitel soll geprüft werden, wie die Wasserstoffadsorption die CO-Adsorption auf der $RuO_2(110)$ -Oberfläche und damit die Reduktion beeinflusst.

B.2 Reversible Deaktivierung des RuO₂(110)

In Kapitel 4.1.2 wurde gezeigt, dass Wasserstoff auf den Brückensauerstoffatomen adsorbiert. Wenn man jedoch bei Temperaturen von über 300 K auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche Kohlenstoffmonoxid anbietet, kann das CO-Molekül leicht mit den Sauerstoffbrücken CO₂ bilden. Dadurch reagieren die O_{br} ab und werden mit CO_{br} ersetzt („mild reduzierte“ Fläche) [37].

Zunächst wurde mit RAIRS¹ geprüft, ob CO nach einem Angebot von Wasserstoff adsorbiert. Ein typisches Experiment lief wie folgt ab: Zuerst wurde das Oxid präpariert, indem man den gut gereinigten Ru(0001)-Einkristall hohen Sauerstoffdosen bei einer Temperatur von 650 K aussetzte (siehe Kapitel 3.2). Dann wurde die Probe in die IR-Zelle transferiert und anschließend durch Anbieten von 5 Langmuir Sauerstoff bei Raumtemperatur und Heizen bis 600 K restauriert.

Nachdem ein Hintergrundspektrum der sauberen Probe bei 100 K gemessen wurde, wurde die Fläche den entsprechenden Gasen ausgesetzt und anschließend ein RAIRS-Spektrum aufgenommen. Die Restaurationsprozedur wurde vor jedem Experiment durchgeführt, um möglichst immer von einer stöchiometrischen Oxid-Oberfläche zu starten.

Die Schwingungsspektren von CO, das bei 100 K auf einer RuO₂(110)-Fläche, die vorher mit verschiedenen Dosen Wasserstoff bei Raumtemperatur begast wurde, adsorbiert ist, sind in Abbildung B.1 gezeigt. Als Ausgangspunkt diente die maximal mit CO besetzte RuO₂(110)-Oberfläche. Das Spektrum enthält ein starkes CO-Adsorptionsmaximum bei 2122 cm⁻¹; typisch für Kohlenstoffmonoxid, das molekular auf den 1f-cus-Ru-Atomen einer sauberen Oxidoberfläche adsorbiert ist.

Mit steigender H₂-Dosis erfolgt die Entstehung einer neuen Bande bei 2118 cm⁻¹, die im Bereich bis 1 L Wasserstoff zu niedrigeren Frequenzen schiebt. Gleichzeitig verschiebt sich die CO-Streckschwingungsbande mit zunehmender H₂-Bedeckung um fast 30 cm⁻¹ zu 2151 cm⁻¹. Die Signalintensität sinkt sehr stark ab, bis sie schließlich bei einem Wasserstoffangebot von 50 L verschwindet.

In Abbildung B.2 ist die Veränderung der integrierten Intensität der CO-Signale mit zunehmender Wasserstoff-Vorbelegung dargestellt. Obwohl in RAIRS die CO-Adsorption offenbar durch die Präsenz der O_{br}H-Gruppen unterbunden wird, ist diese Aussage durch XPS-Experimente [43] und nachfolgende TD-Experi-

¹RAIRS=Reflektions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie

mente nicht bestätigt worden.

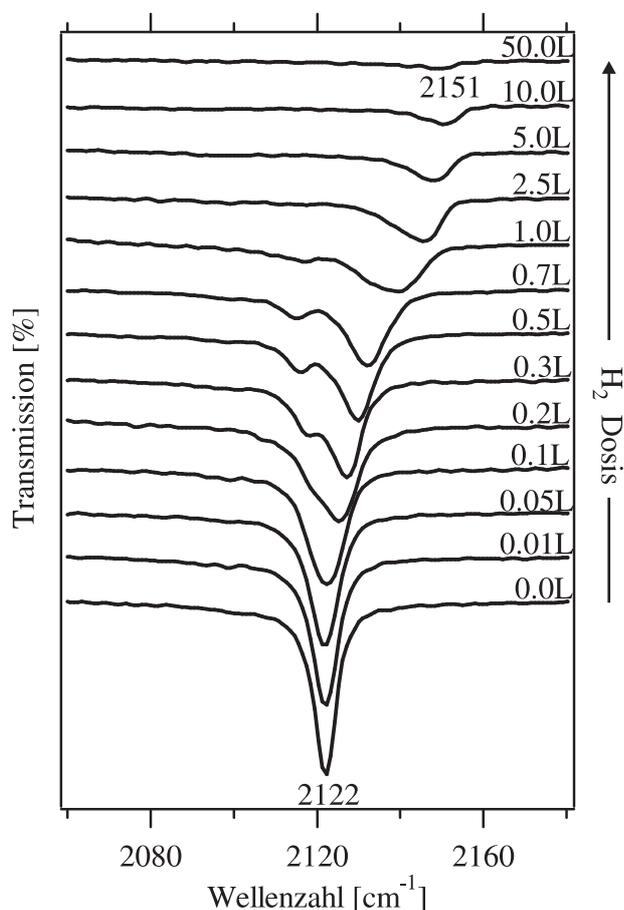


Abbildung B.1: FT-RAIRS-Spektren von CO auf $RuO_2(110)$ nachdem die Fläche mit verschiedenen Dosen (0-50 L) Wasserstoff bei Raumtemperatur vorbelegt und dann mit 10 L CO bei 100 K gesättigt wurde. Vor jedem Experiment (x L H_2 Angebot + 10 L CO) wurde die Oberfläche restauriert, um möglichst von einer stöchiometrischen Oxid-Oberfläche zu starten. Die H_2 -Dosierung bewirkt im Spektrum eine Verschiebung und eine Intensitätsverkleinerung der CO-Bande bei 2122 cm^{-1} und die Entstehung einer neuen Bande bei 2118 cm^{-1} , die auch verschiebt.

Eine mögliche Erklärung für die Abnahme der CO-Streckschwingungsintensität ist, dass CO, je mehr Wasserstoff auf den Sauerstoffbrücken adsorbiert ist, sich Richtung Oberfläche neigt und somit IR-inaktiver wird. Da aber eine Blauverschiebung der CO-Schwingung auftritt, ist eine dynamische Dipol-Kopplung als Grund für die Intensitätsabnahme des Signals wahrscheinlicher. Mit der dynamischen Dipol-Kopplung wird die gegenseitige Wechselwirkung der Adsorbateilchen durch den zeitlich variablen Teil des von ihnen erzeugten elektrischen Feldes beschrieben.

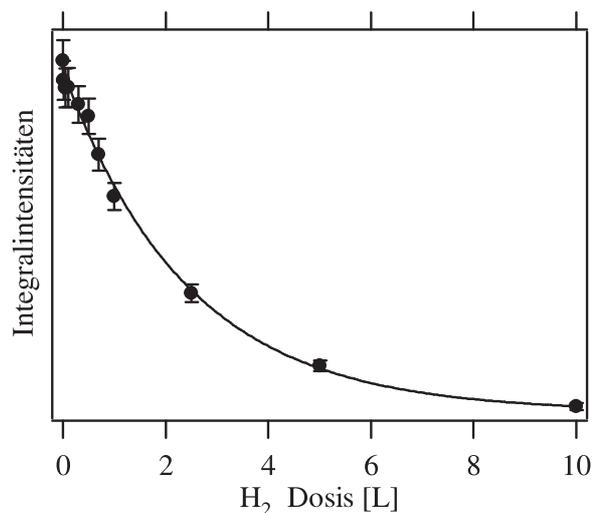


Abbildung B.2: Integrale Intensität der CO-RAIRS-Signale in Abhängigkeit von der angebotenen Wasserstoffdosis

Die Wasserstoffadsorption blockiert die Sauerstoffbrücken durch Bildung von Hydroxylgruppen, die nicht mehr in der Lage sind mit Kohlenstoffmonoxid zu reagieren. Die Aktivität des $\text{RuO}_2(110)$ -Katalysators in der CO-Oxidation könnte auf diese Weise gesteuert sein.

Wie die Aktivität des Katalysators in dieser Reaktion beeinflusst werden kann, wurde im folgenden Experiment untersucht. Die stöchiometrische Oxidoberfläche wurde mit verschiedenen Dosen (0-200 L) Deuterium bei Raumtemperatur begast und anschließend mit Kohlenstoffmonoxid gesättigt, indem 10 Langmuir Kohlenstoffmonoxid bei 200 K angeboten wurde.

Ohne Deuterium wurden die meisten der CO-Moleküle nach dem Heizen der Oberfläche bis 600 K zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt, im Einklang mit vorherigen Studien [37, 80]. Bei Zunahme der Deuterium-Dosis sinkt die Kohlenstoffdioxid-Bildung drastisch (siehe Abbildung B.3). Gleichzeitig steigt das Desorptionssignal von Kohlenstoffmonoxid. Damit ist die Gesamtmenge adsorbierter Kohlenmonoxids vor der Reaktion von der D_2 -Dosis praktisch unabhängig.

Im Einsatz der Abbildung B.3 wird das Integral des CO_2 -Signals als Funktion der D_2 -Begasung gezeigt. Je mehr Brückensauerstoffatome durch Deuteriumadsorption blockiert werden, desto weniger Kohlenstoffdioxid kann produziert werden. Dieses Experiment bekräftigt die Passivierung von $\text{RuO}_2(110)$ durch Wasserstoff- bzw. Deuteriumbegasung (partielle Deaktivierung).

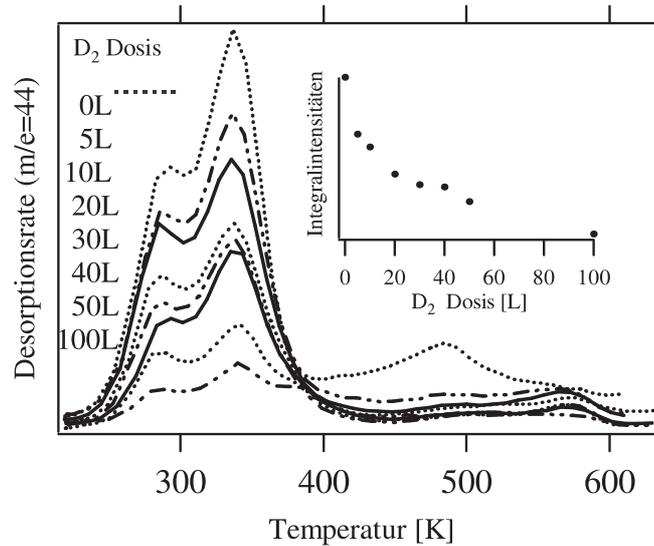


Abbildung B.3: Wasserstoff-Deaktivierung der Rekombination von CO mit verbrückten Sauerstoffatomen auf der $RuO_2(110)$ -Oberfläche. Mit zunehmender Wasserstoff-Dosis bis 200 L, sinkt die CO_2 -Produktion drastisch, wie durch die integrale Intensität der CO_2 -Spektren als Funktion der H_2 -Vorbedeckung im Einsatz angezeigt wurde [39]. Heizrate 10 K/s.

Eine weitere Frage hängt mit der Aktivität des on-top Sauerstoffs in der Wasserstoffaufnahme zusammen. Um die Rolle der O_{br} von der der O_{ot} zu unterscheiden, wurden die Sauerstoffbrücken von $RuO_2(110)$ vollständig ersetzt, indem 10 Langmuir Kohlenstoffmonoxid bei Raumtemperatur angeboten und die Probe kurz bis 340 K geheizt wurde [81].

Danach wurden die 1f-cus-Ru-Atome teilweise durch 5 Langmuir Sauerstoffdosierung bei 170 K mit O_{ot} besetzt. Bei 170 K sind CO_{br} und O_{ot} nicht in der Lage zu rekombinieren und damit CO_2 zu bilden [80]. Die on-top Sauerstoffbedeckung beträgt bei dieser Temperatur nur 0.3, wie im rechten Einsatz von Abbildung A.1 angezeigt wurde. Nach dieser chemischen Änderung der $RuO_2(110)$ -Oberfläche wurden 50 Langmuir Wasserstoff bei 170 K angeboten. Wenn Wasserstoff auf O_{ot} adsorbieren würde, könnten die CO_{br} mit dieser Hydroxylspezies (O_{ot-H}) nach dem Heizen der Probe nicht weiterreagieren und folglich kein CO_2 bilden. Tatsächlich wurden die CO_2 -Bildung und die CO-Desorption durch Nachdosieren von Wasserstoff nicht beeinflusst (siehe Abbildung B.4). Zusätzlich verließ kein Wasser die Oberfläche.

In Abbildung B.4 werden die CO- und CO_2 -Spektren für den Fall gezeigt, dass einmal kein Wasserstoff und einmal 50 Langmuir Wasserstoff nachdosiert wurden.

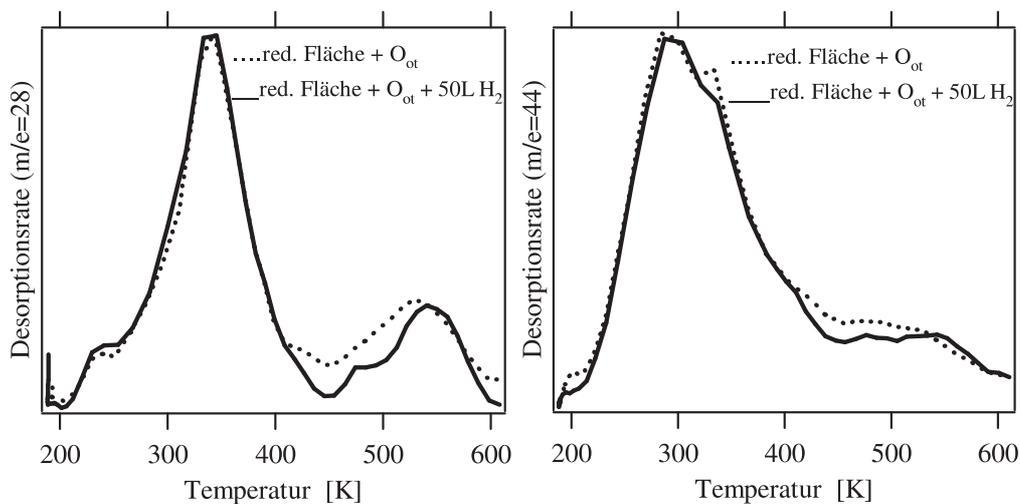


Abbildung B.4: Temperatur-programmierte-CO-Oxidation auf $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche. In beiden Fällen führen wir von einer reduzierten $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche ab, wo alle verbrückten O-Atome durch CO-Moleküle ersetzt und nachher 30% der 1f-cus-Ru-Atome mit Sauerstoff on-top besetzt wurden durch das Aussetzen der Oberfläche 5 L O_2 bei 170 K. Die punktierten Linien zeigen CO-Desorption (links) und CO_2 -Bildung (recht) während des Heizens dieser Oberfläche bis 600 K, während die Vollinie die gleichen Spektren anzeigt, als diese Oberfläche mit 50 L H_2 bei 170 K begast wurde [39].

Diese Experimente lassen den Schluss zu, dass die on-top Sauerstoffatome wenig Tendenz zeigen, Wasserstoff aus der Gasphase zu adsorbieren, selbst wenn freie 1f-cus-Ru-Atome vorhanden sind.

B.3 Zusammenfassung

Für die CO-Adsorption auf der $RuO_2(110)$ -Oberfläche und CO_2 -Bildung sind sowohl die Brückensauerstoffatome als auch die 1f-cus-Ru-Atome wichtig. In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass Wasserstoff die Oberfläche partiell und reversibel deaktivieren kann, d.h. die Adsorption und Desorption von CO findet weiterhin statt, die CO_2 -Bildung ist jedoch blockiert.

Anhang C

Adsorption von Wasser auf $\text{RuO}_2(110)$

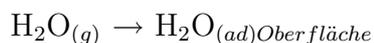
C.1 Literaturübersicht

Die Wechselwirkung von Wasser mit Metalloxidoberflächen steht im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen, da Wasser eine wichtige Rolle in vielen praktischen Bereichen wie Elektrochemie, Sensorik, Korrosion oder heterogene Katalyse spielt. Viele Studien, die auf definierten Einkristall-Oberflächen durchgeführt wurden und Eigenschaften von Wasserschichten bis auf die atomare Skala beschrieben haben, sind in zwei Überblicksartikeln zusammengestellt [82, 83]. Der Zweck dieser Berichte ist die Zusammenfassung des aktuellen Wissensstands in der Wasser-Oberfläche-Wechselwirkung. Es wird die Rolle der Oberflächenstruktur überprüft, um festzustellen, ob die Adsorption von einer Dissoziation begleitet wird oder nicht. Die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung kann in diesen Systemen genauso wichtig sein wie die Substrat-Wasser-Bindung. Außerdem wird der Einfluss von Koadsorbaten, Stufen und Defekten in der Oberflächenstruktur auf die Chemie des adsorbierten Wassers besprochen.

Die Chemisorption auf einer Oxidoberfläche unterscheidet sich erheblich von der auf Metallen. Die Adsorption von Wasser auf Oxiden wird durch seine Tendenz, starke Chemisorptionsbindungen zu bilden charakterisiert. Im Gegensatz dazu desorbiert Wasser schon unterhalb von Raumtemperatur von Metalloberflächen [84, 85].

Nach der Wechselwirkung mit der Oberfläche kann man zwischen zwei Adsorptionsmechanismen unterscheiden [86]:

molekulare Adsorption als intaktes Molekül



dissoziative Adsorption in Form von Hydroxyl und Wasserstoff



Auf Metalloxiden wurden unterschiedliche Adsorptionsverhalten von Wasser beobachtet. Viele Oberflächen, wie z.B. α -Al₂O₃(0001) oder Lanthanoxide, scheinen zur Dissoziation des Wassers fähig und binden die resultierenden OH- und H-Spezies verhältnismäßig stark [87, 88, 89]. Manchmal sind Defekte auf der Oberfläche notwendig um Wasser dissoziativ zu adsorbieren, wie etwa bei SnO₂(110)-, CoO(100)-, α -Fe₂O₃(0001)- oder TiO₂(110)-Oberflächen [90, 91, 92, 93, 94]. Wasser wurde in einigen Fällen sowohl dissoziiert als auch molekular nachgewiesen, wie bei ZnO bzw. α -Cr₂O₃(001) [95, 96, 97, 98]. Dass das Adsorptionsverhalten von Wasser sehr komplex ist, zeigt sich in der Literatur [83] deutlich: Die Frage, ob Wasser auf einer Oxidoberfläche dissoziativ adsorbiert oder nicht, ist auch bei den genannten Beispielen meist noch nicht endgültig geklärt. Man findet in der Literatur zu dieser Frage abhängig vom Experiment nicht selten verschiedene und widersprüchliche Angaben. Eine genaue Kenntnis der Wechselwirkung von Wasser mit der Oxidoberfläche ist aber nicht zuletzt auch für die RuO₂(110)-Oberfläche von großer Bedeutung, da Wasser als Nebenprodukt in vielen, durch RuO₂ katalysierten Reaktionen erscheint (z. B. die Chlorwasserstoff-Oxidation oder die Dehydrierung von Alkoholen). Zudem kann sich die Aktivität des Katalysators ändern, wie im Falle der CO-Oxidation festgestellt wurde [4], in der Wasser aus dem Restgas die Rolle eines Katalysatorgifts spielt.

C.2 Wasseradsorption auf RuO₂(110) bei tiefer Temperatur und Raumtemperatur: Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von Wasser mit der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche mittels Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht.

Vor jedem Wasserangebot wurde die Oberfläche mit 5 Langmuir Sauerstoff bei Raumtemperatur restauriert und anschließend ein TD-Spektrum aufgenommen. Die Prozedur wurde so oft wiederholt, bis das O₂-Signal gesättigt war um sicher zu stellen, dass die Oberfläche stöchiometrisch (d. h. defektfrei) vorlag.

Abbildung C.1 zeigt die TD-Spektren nach verschiedenen Dosen Wasser bei 170 K. Das einzig beobachtete Desorptionsprodukt war Wasser. Es konnte keine Desorption von Wasserstoff oder Sauerstoff festgestellt werden.

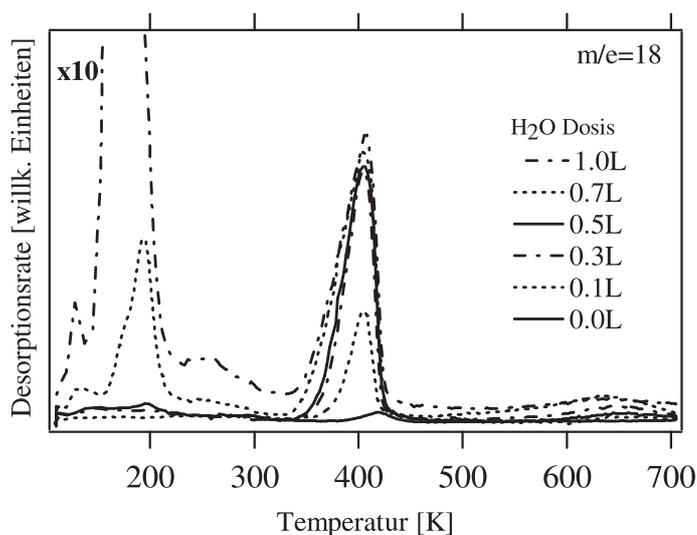


Abbildung C.1: TD-Spektren von verschiedenen Dosen Wasser auf der RuO₂(110)-Oberfläche bei 170 K. Das „0.0 L“ Spektrum entspricht einer Oxidoberfläche, die dem Hintergrunddruck (6×10^{-10} mbar) für ein paar Minuten ausgesetzt war. Die Heizrate war 5 K/s.

Das „Null-Spektrum“ zeigt Wasser, das aus dem Restgas bei einem Hintergrunddruck von 6×10^{-10} mbar adsorbiert. Nach dem Wasserangebot auf der sauberen Oberfläche sind zwei Signale zu erkennen, deren Maxima bei 410 K bzw. bei 650 K liegen. Mit zunehmender Dosis erscheint noch ein zusätzliches Signal bei 200 K, das zu niedrigeren Temperaturen schiebt, je mehr Wasser angeboten

wurde. Ähnlich wie bei $\text{TiO}_2(110)$ [99, 100] sind diese Zustände bei tiefen Temperaturen der Desorption einer zweiten Schicht bzw. Multischichten zugewiesen worden.

Entsprechend den TD-Experimenten wurde auch mit XPS untersucht, wie Wasser bei tiefer Temperatur auf $\text{RuO}_2(110)$ adsorbiert. Auf einer stöchiometrischen Fläche wurde ein Langmuir Wasser bei 100 K angeboten. Die Adsorption von Wasser kann zu erheblichen Verschiebungen im O_{1s} -Spektrum führen (siehe Abbildung C.2).

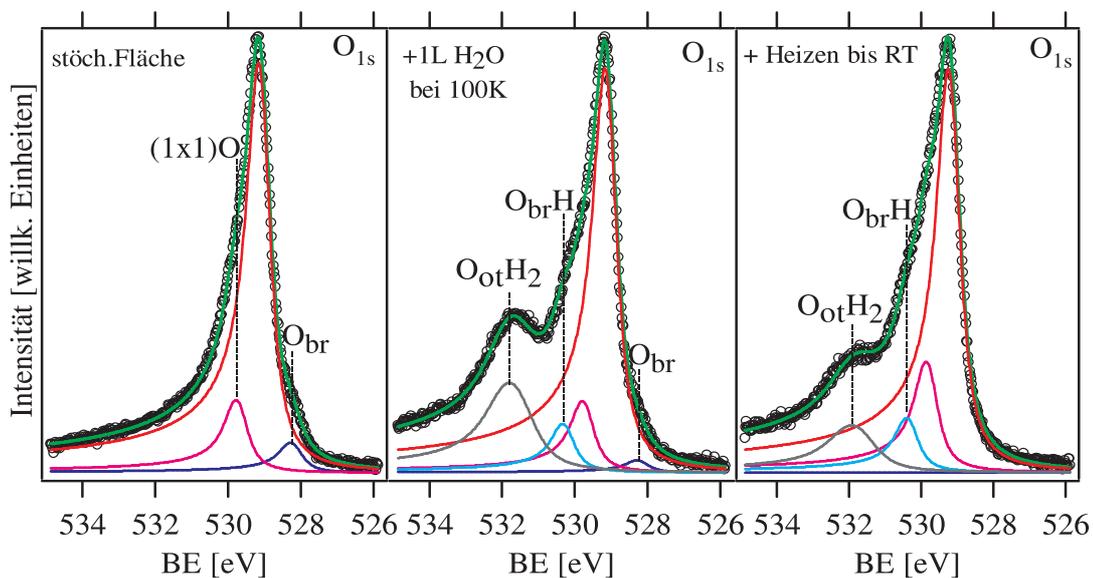


Abbildung C.2: O_{1s} -XP-Spektren aufgenommen vor und nach dem Aussetzen des RuO_2 -Films mit Wasser bei 100 K: Stöchiometrisches Oxid (links), +1 L H_2O bei 100 K (Mitte), nach dem Heizen bis Raumtemperatur (rechts).

Die Wasseradsorption führte zur Ausbildung zweier zusätzlicher O_{1s} -Emissionssignale, die zu einer höheren Bindungsenergie bezüglich des O_{1s} -Hauptsignals (Abbildung C.2, Mitte) verschoben sind. Das erste Signal bei 530.3 eV wurde nach den Wasserstoffexperimenten der $\text{O}_{br}\text{-H}$ Spezies zugewiesen und das zweite bei 531.9 eV dem on-top auf den unterkoordinierten Ru-Atomen adsorbierten Wasser. Gleichzeitig verschwindet fast die Hälfte des Brückensauerstoffsignals bei 528.3 eV.

Nach dem Heizen auf Raumtemperatur nimmt das Signal des on-top adsorbierten Wassers ab. Das Signal der verbrückten Sauerstoffatome ist nicht mehr zu sehen. Es entsteht aber ein zusätzliches Signal bei 529.8 eV, genau dort wo

auch die nicht-oxidische $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase auftritt. Da dieses letzte Signal zusammen mit dem on-top Wassersignal beim Heizen der Probe auf 400 K verschwindet (Abbildung C.3, links), handelt es sich hier nicht um ein Anwachsen der $(1 \times 1)\text{O}$ -Phase, sondern um $\text{O}_{br}\text{-H}$ mit Wasserstoffbrückenbindung zu den Spezies auf den unterkoordinierten Ru-Atomen ($\text{O}_{ot}\text{-H}$ oder $\text{O}_{ot}\text{-H}_2$).

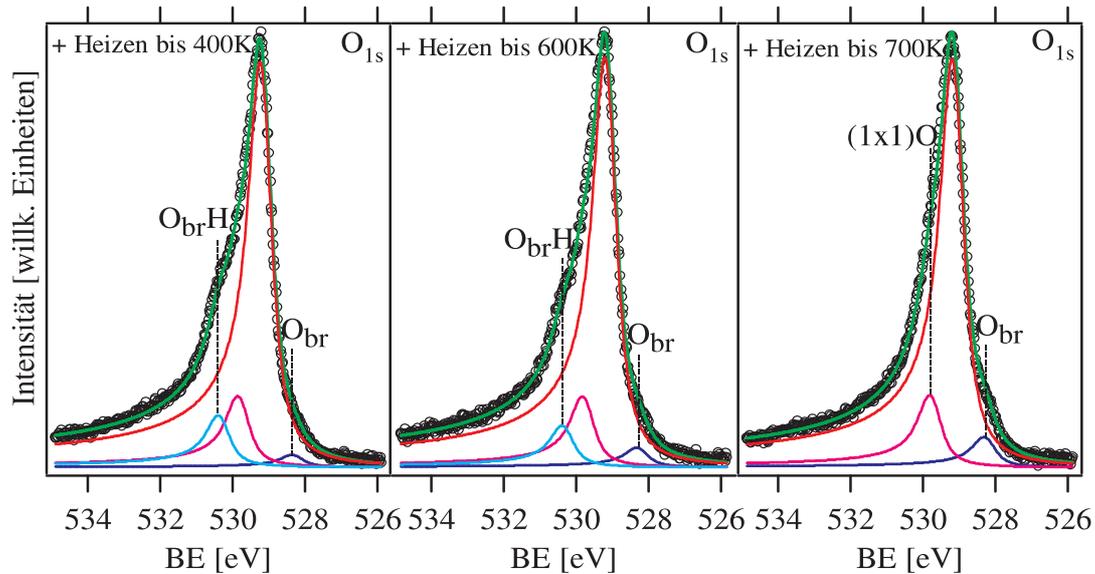


Abbildung C.3: O_{1s} -XP-Spektren aufgenommen nach dem Aussetzen des RuO_2 -Films mit Wasser bei 100 K und Heizen der Probe zu verschiedenen Temperaturen: Stöch. Oxid +1 L H_2O bei 100 K nach dem Heizen bis 400 K (links), 600 K (Mitte) und 700 K (rechts). Nach dem Heizen wurde die Probe (vor jedem XPS-Experiment) wieder auf 100 K gekühlt.

Beim Heizen der Probe auf 600 K (Abbildung C.3, Mitte) nimmt das $\text{O}_{br}\text{-H}$ -Signal ab. Gleichzeitig nimmt das O_{br} -Signal zu. Nach dem Heizen auf 700 K erscheint das O_{br} -Signal wieder mit gleicher Intensität wie bei der stöchiometrischen Fläche. Die Rekombination der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche nach dem Heizen führt zur Desorption im Temperaturbereich 350 K bis 700 K und zur Regeneration der sauberen Oxidoberfläche. Die Temperatur, die benötigt wird, um alle Oberflächenhydroxylgruppen vom Oxidfilm zu entfernen, ist wesentlich höher als für andere Filme (z.B. ZnO oder TiO_2 [93, 101]), die dafür eine Temperatur von nur 400 K benötigen.

Die Adsorption von Wasser auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche wurde auch mittels TDS (Thermodesorptionsspektroskopie) und HREELS (hochauflösender Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie) von Lobo et al. untersucht [102].

Die charakteristische H₂O-Knickschwingung erscheint bei 1608 cm⁻¹, was ein Beweis für molekulare Wasseradsorption ist. Die beiden Verluste bei 294 cm⁻¹ und 704 cm⁻¹ zusammen mit dem bei 3600 cm⁻¹ sind ein Hinweis für die OH-Streckschwingung. Zwei schmale Verluste in der OH-Streckschwingungsregion bei 3600 cm⁻¹ und 3648 cm⁻¹, die von einer ausgedehnten Verteilung zwischen 3100 cm⁻¹ und 3500 cm⁻¹ begleitet werden, deuten auf Wasserstoffbrückenbindungen.

Die schrittweise Desorption vom chemisorbierten Wasser führt zu einer Abschwächung aller Verluste im HREEL-Spektrum. Aber sogar nach dem Heizen bis 475 K, wo kein Wasser on-top auf den unterkoordinierten Ru-Atomen (1f-cus) anwesend sein kann, ist ein eindeutiges OH-Signal bei 3610 cm⁻¹ sichtbar. Außerdem erreichte das O_{br}-Schwingungssignal nicht die Größe und Position, die es auf der stöchiometrischen Fläche hatte. Nur nachdem man bis 700 K geheizt hat, konnte das Spektrum der stöchiometrischen RuO₂(110)-Fläche in Übereinstimmung mit dem XPS-Experiment zurückgewonnen werden.

Die Adsorption von Wasser auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche wurde auch bei Raumtemperatur untersucht. Die Ergebnisse der TD-Experimente sind in Abbildung C.5 dargestellt.

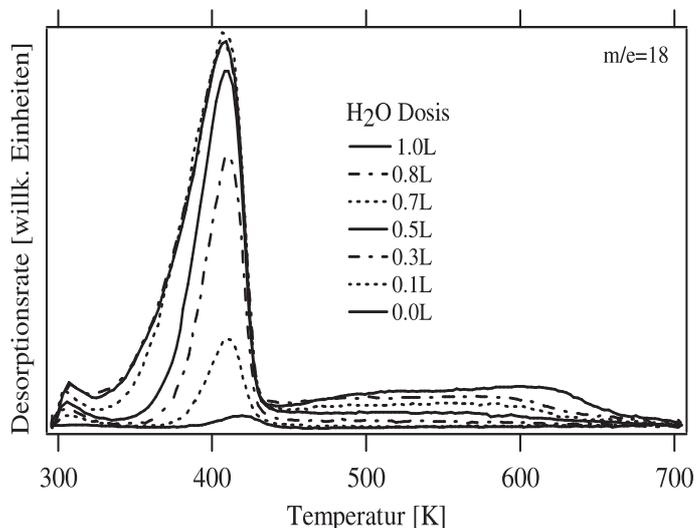


Abbildung C.5: TD-Spektren von H₂O ($m/e=18$) bei verschiedenen H₂O-Dosen bei Raumtemperatur (RT) auf der RuO₂(110)-Oberfläche. Die Heizrate war 5 K/s.

Nach verschiedenen Dosen Wasser bei Raumtemperatur wurden die entsprechenden TD-Spektren aufgenommen. Außer dem typischen Signal, mit dem Maximum bei 410 K, das von Wasser adsorbiert auf den unterkoordinierten Ru-Atomen

stammt, erkennt man ein sehr breites Signal bei höheren Temperaturen, was Wasser aus der Rekombination zweier O_{br}H -Gruppen zugewiesen werden kann, ähnlich zu H_2 -Adsorption (Kapitel 4.1.2, Abbildung 4.4).

Entsprechend den TD-Spektren wurden auch O_{1s} -XP-Spektren dosisabhängig (H_2O) bei Raumtemperatur aufgenommen, die in Abbildungen C.6 und C.7 dargestellt sind.

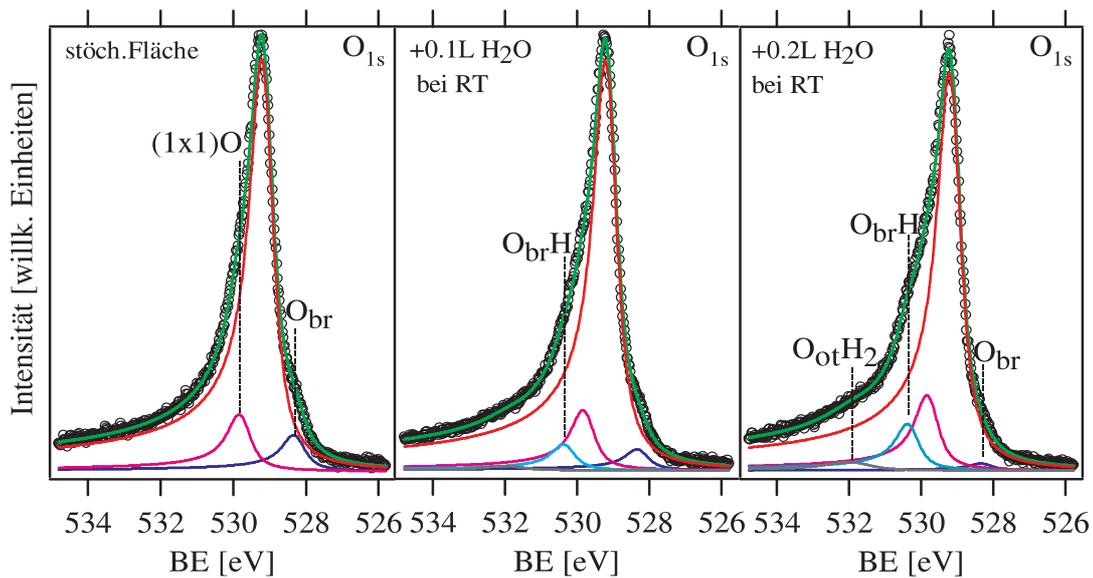


Abbildung C.6: O_{1s} -XP-Spektren nachdem bei 300 K verschiedene H_2O -Dosen (0-0.2 L) auf einer $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche angeboten wurden. Gegenüber der stöchiometrischen Fläche sind deutliche Unterschiede im Anwachsen der Signale bei 530.3 eV (O_{br}H) und 529.8 eV ($\text{O}_{br}\text{H}\dots\text{O}_{ot}$) sowie in der Verminderung des Signals bei 528.3 eV (O_{br}) zu erkennen. Die Spektren wurden bei 100 K aufgenommen.

Im Vergleich mit der stöchiometrischen Fläche erscheint bereits bei einer H_2O -Dosis von 0.1 Langmuir eine Schulter bei 530.3 eV an der Flanke des Hauptsignals, die gegenüber dem Volumensauerstoffsignal um 1.1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Dieses Signal wurde der O_{br}H -Spezies zugewiesen [39]. Mit zunehmender H_2O -Dosis wächst das O_{br}H -Signal an und gleichzeitig verschwindet das Signal für die Sauerstoffbrücken bei 528.3 eV an der Flanke zu niedrigen Bindungsenergien.

Schon bei einer Wasserdosis von 0.2 Langmuir merkt man, dass ein Teil des

Wassers auch undissoziiert auf den unterkoordinierten Ru-Atomen erscheint, was im O_{1s} -Spektrum als breites Signal bei 531.9 eV beobachtet wurde.

In Zusammenhang mit dem O_{ot}H_2 -Signal (531.9 eV) wächst zwischen dem Signal vom Volumensauerstoff (529.2 eV) und der neu entstandenen Schulter für das O_{br}H -Signal (530.3 eV) ein weiteres Signal heraus (529.8 eV), das genau dort lokalisiert ist, wo auch die nicht-oxidische (1x1)O-Phase auftritt. Da nach dem Heizen auf 400 K das Signal bei 529.8 eV wieder in fast der gleichen Intensität wie bei der stöchiometrischen Fläche erscheint, ist es eher unwahrscheinlich, dass es sich hier um ein Anwachsen der (1x1)O-Phase handelt.

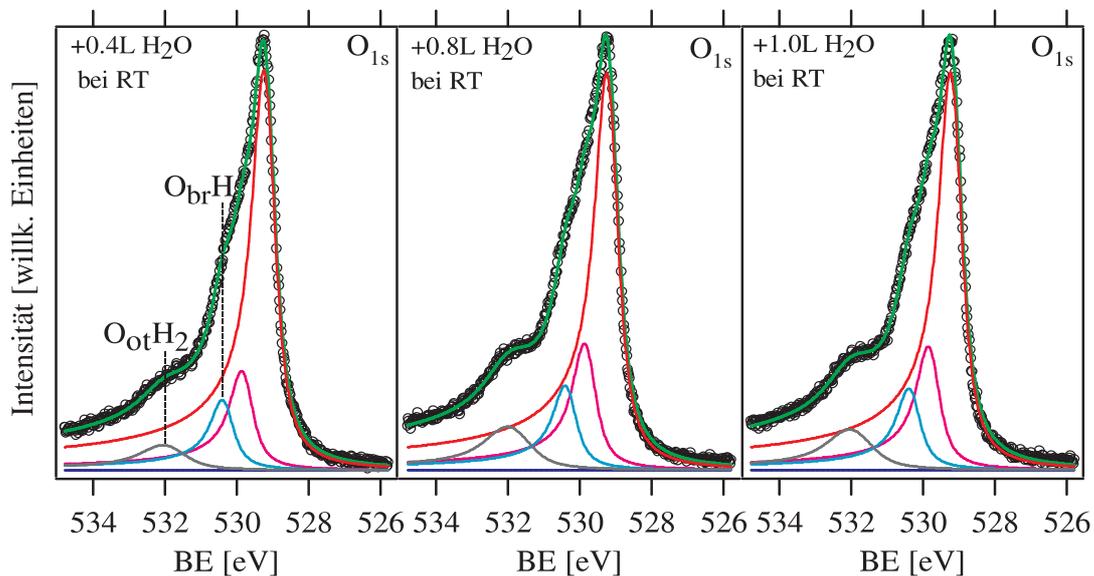


Abbildung C.7: O_{1s} -XP-Spektren nachdem bei 300 K verschiedene H_2O Dosen (0.4-1.0 L) auf einer $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche angeboten wurden. Das Signal bei 531.9 eV wird größer, welches eine Verschiebung von ca. +2.70 eV gegenüber dem Volumensauerstoff aufweist und O_{ot}H_2 zugeordnet wurde. Im Zusammenhang damit wächst das Signal bei 529.8 eV an, vermutlich handelt es sich hierbei um O_{ot}H_2 , das durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten O_{ot}H -Atomen oder O_{br} -Atomen gebunden ist. Das Signal bei 528.3 eV (O_{br}) ist verschwunden. Die Spektren wurden bei 100 K aufgenommen.

Das Signal bei 529.8 eV (rosa) wird durch zwei Spezies gebildet: Eine unter diesen Bedingungen unreaktive (1x1)O-Phase und eine Spezies, die mit dem über 1f-cus-Ru adsorbierten Wasser zusammenhängt, da beide Signale (531.9 eV und 529.8 eV) nach dem Heizen bis 400 K (der Desorptionstemperatur des on-top Wassers) verschwinden. Da sich diese beiden Signale unabhängig vom O_{br}H -Signal entwickeln, kann man annehmen, dass auch das Signal bei 529.8 eV von einer auf 1f-cus-Ru-Atomen gebundenen Spezies stammt, vermutlich O_{br}H mit Wasserstoff-

brückenbindung zu den benachbarten O_{ot}H -Spezies und zu den benachbarten O_{ot} - oder O_{ot}H_2 -Spezies.

Während das Signal der Sauerstoffbrücken abnimmt (Abbildung C.8), wird das stetige Anwachsen des O_{br}H -Signals, des O_{ot}H_2 -Signals und des $\text{O}_{ot}\dots\text{O}_{br}\text{H}$ -Signals deutlich.

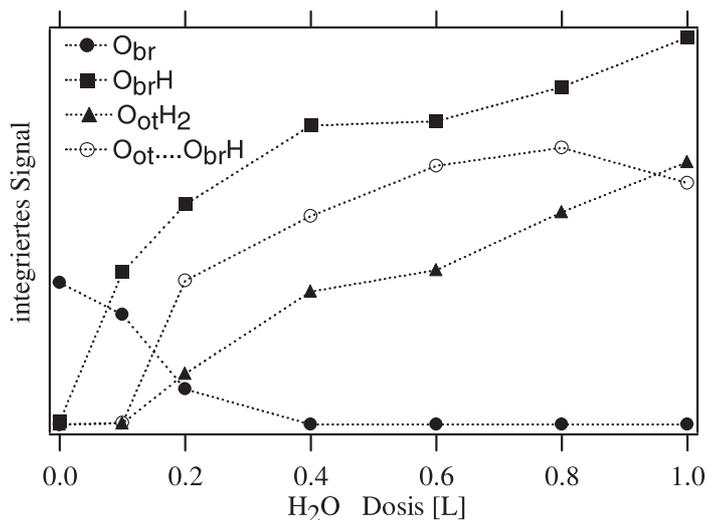


Abbildung C.8: Integrale Intensität der Signale O_{br} , O_{br}H , O_{ot}H_2 und $\text{O}_{ot}\dots\text{O}_{br}\text{H}$ in Abhängigkeit von der angebotenen Wasserdosis bei Raumtemperatur.

Die mit einem Langmuir Wasser bei 300 K behandelte Oxidoberfläche wurde nun kurzzeitig auf verschiedene Temperaturen (350 K, 400 K, 500 K, 585 K, 664 K) erhitzt. Der erste bemerkenswerte Unterschied wird nach dem Heizen bis 400 K beobachtet. Im O_{1s} -Spektrum (Abbildung C.9, rechts) ist das O_{ot}H_2 -Signal bei 531.9 eV nun verschwunden, während das O_{br}H -Signal (530.3 eV) davon unbeeinflusst bleibt. Auch das Signal bei 529.8 eV (rosa) ist nur noch wenig größer als das bei derselben Bindungsenergie erscheinende Signal der (1x1)O-Phase.

Im Gegensatz dazu erkennt man eine Zunahme der Brückensauerstoffatome, die sich fortsetzt, wenn man weiter bis 664 K heizt (Abbildung C.10, rechts) und das Niveau vor der Wasserbehandlung erreicht. Gleichzeitig verschwindet das O_{br}H -Signal bei 530.3 eV.

Unklar ist der leichte Anstieg des rosa gekennzeichneten Signals (529.8 eV) beim Heizen der Probe bis 664 K. Nach der Desorption des Wassers sollte dieses Signal wieder die Größe der nicht-oxidischen (1x1)O-Phase erreichen, die es vor dem Experiment hatte. Auf dieser (1x1)O-Phase würde das Wasser nur bei sehr

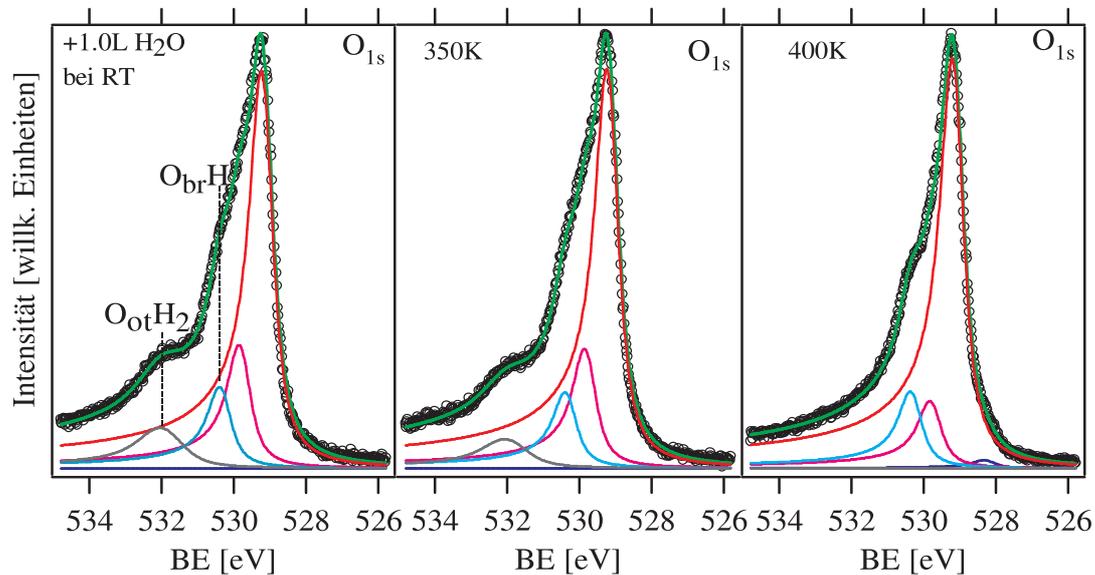


Abbildung C.9: O_{1s} -XP-Spektren der mit 1 L Wasser bei Raumtemperatur (RT) vorbelegten Oxidoberfläche (links), nachdem diese kurzzeitig auf 350 K (Mitte) bzw. 400 K (rechts) geheizt wurde. Die Spektren wurden bei 100 K aufgenommen.

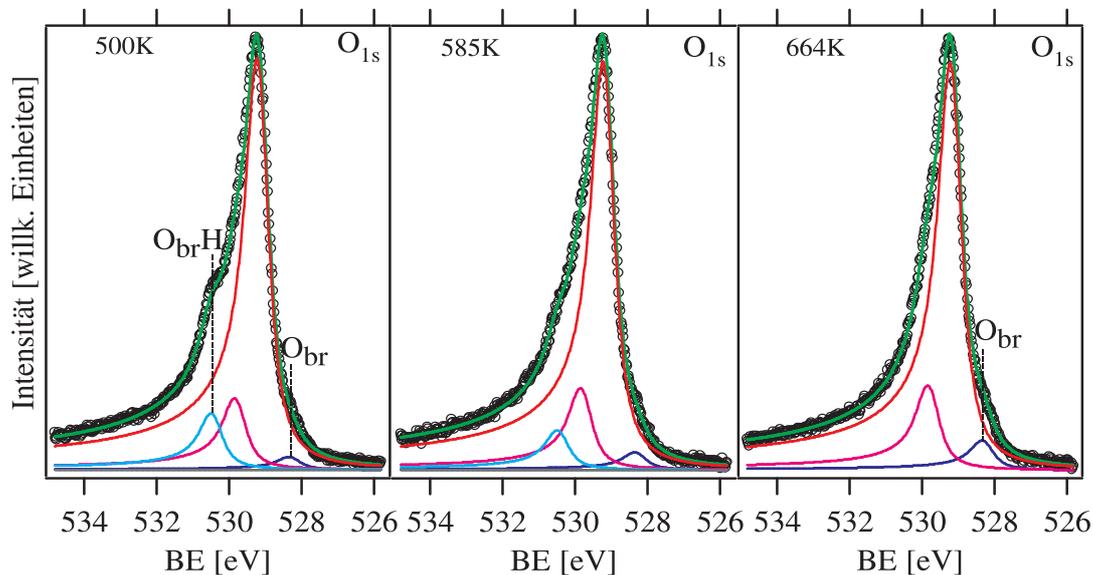


Abbildung C.10: O_{1s} -XP-Spektren der mit 1 L Wasser bei Raumtemperatur (RT) vorbelegten Oxidoberfläche nachdem diese kurzzeitig auf 500 K (links), 585 K (Mitte) bzw. 664 K (rechts) geheizt wurde. Die Spektren wurden bei 100 K aufgenommen. Das Heizen bis 664 K baut das $\text{O}_{br}\text{-H}$ -Signal ab, während sich die Intensität des O_{br} -Signals auf das Niveau der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche erhöht.

tiefen Temperaturen (25 K) als Eisfilm adsorbieren und bis 160 K, ohne die Fläche zu verändern, desorbieren [103]. Ein Anwachsen dieser Phase auf Kosten der Oxidinseln kann man ausschließen, da die Fläche nach einer Restauration wieder stöchiometrisch vorliegt. Außerdem wurde unter Restaurationsbedingungen nie ein Wachsen der Oxidinseln beobachtet.

Insgesamt nähert sich beim Heizen der Zustand der Oberfläche wieder dem der stöchiometrischen Fläche an, wie auch in Abbildung C.11 zu erkennen ist. Diese Abbildung zeigt die Veränderung der integrierten Intensität des O_{br} -Signals mit zunehmender Wasserdosis und nach dem Heizen zu verschiedenen Temperaturen. Die Intensität des O_{br} -Signals wird immer kleiner je mehr Wasser bei Raumtemperatur angeboten wurde und verschwindet nach einer Dosis von 0.4 Langmuir Wasser. Nach dem Heizen der Probe nach einem Langmuir Wasserangebot wird erst bei 400 K ein Teil der Sauerstoffbrücken wieder frei. Das Heizen auf 664 K bringt die Fläche fast in den stöchiometrischen Zustand zurück. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den TPD-Beobachtungen. Die integrale Intensität des O_{br} -Signals erreicht fast die Größe, die es vor dem Experiment hatte.

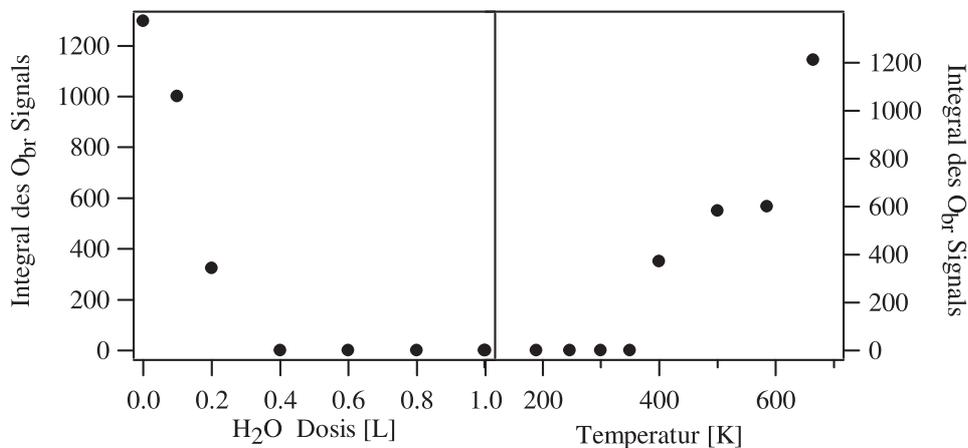


Abbildung C.11: Die integrale Intensität des O_{br} -Signals nach verschiedenen Dosen Wasser (links) und nach dem Heizen zu verschiedenen Temperaturen (rechts). Das O_{br} -Signal erhöht sich nach dem Heizen der Probe fast auf die Intensität der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche.

C.3 Adsorptionsmodelle für Wasser auf RuO₂(110)-Oberfläche: Diskussion

Im folgenden werden verschiedene Modelle zur Wasseradsorption auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche vorgestellt, welche nach den oben beschriebenen Experimenten den Adsorptions- bzw. Desorptionsprozess beschreiben können. Nach der Adsorption von Wasser auf den unterkoordinierten Ru-Atomen einer stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche findet ein Wasserstoff-Transfer zu den benachbarten Sauerstoffatomen statt und führt zur Bildung zweier verschiedener OH-Gruppen: Eine O_{ot}-H-Spezies und eine O_{br}-H-Spezies. Die Rekombination kann zwischen zwei OH-Gruppen gleicher Art (Modell 1) oder zwischen zwei verschiedenen OH-Gruppen (Modell 2) stattfinden.

Basierend auf DFT-Rechnungen [63] und auf den HREELS- [102], TDS- und XPS-Resultaten können zuerst zwei Adsorptions- bzw. Desorptionsmodelle für Wasser entwickelt werden, die sich wie folgt beschreiben lassen:

Modell 1: Wasser dissoziiert nach der Adsorption auf einer stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche und bei der Desorption findet die Rekombination zwischen zwei OH-Gruppen gleicher Art statt (zwei O_{ot}H-Spezies und zwei O_{br}H-Spezies).

Die ersten Wassermoleküle, die auf einer sauberen, defektfreien RuO₂(110)-Oberfläche adsorbieren, können aufgrund ihrer Desorptionstemperaturen von ca. 410 K und 650 K den chemisorbierten Spezies (molekular bzw. dissoziativ) zugeordnet werden. Höhere Dosen bei 100 K führen zu einer Bildung von Multilagen mit einem Desorptionssignal bei ca. 180 K (Abbildung C.1).

Die dargestellten XPS- und HREELS-Experimente zeigen, dass nach der Adsorption von Wasser auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche eine Dissoziation stattfindet. Diese führt zu einer verbrückten OH-Spezies (O_{br}H) und einer on-top (auf den 1f-cus-Ru-Atomen) OH-Spezies (O_{ot}H). Dieser Befund wird durch das XPS-Experiment, in dessen Spektren das O_{br}H-Signal erscheint während das O_{br}-Signal verschwindet, bestätigt (Abbildung C.7).

Zwischen den on-top Hydroxylgruppen bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus, sodass im zeitlichen Mittel ein O_{ot} zwei Wasserstoffatome trägt. Dies lässt sich als O_{ot}H₂ im O_{1s}-Spektrum bei 531.9 eV erkennen (Abbildung C.7).

Die Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen den on-top Hydroxylgruppen ausbilden, erzeugen fluktuierende Strukturen ähnlich des Grotthus-Effekts. Wasserstoffbrückenbindungen werden ständig zwischen zwei on-top Hydroxylgruppen gelöst und anderweitig neu gebildet (vielleicht zwischen O_{br}H und O_{ot}, O_{ot}H oder O_{ot}H₂, was sich im O_{1s}-Spektrum als ein Signal bei 529.8 eV manifestiert (Abbildung C.7)).

Die Zuordnung des Signals bei 529.8 eV zu O_{br}H mit einer Wasserstoffbrückenbindung zu O_{ot} wird weiter durch DFT-Rechnungen gestützt, welche zeigten, dass sich die O_{1s}-Bindungsenergie von O_{br}H in Bezug auf die isolierte O_{br}H Spezies um 0.7 eV verringert, wenn die verbrückten Hydroxylspezies eine Wasserstoffbrückenbindung zu O_{ot}H₂, O_{ot}H oder O_{ot} ausbilden (siehe Tabelle 4.1). Mit zunehmendem Wasserangebot steigt der Anteil dieses Signals (529.8 eV) zusammen mit dem Anteil von O_{br}H (530.3 eV) und O_{ot}H₂ (531.9 eV) während der Anteil von O_{br} (528.3 eV) sinkt, wie aus der Abbildung C.8 zu erkennen ist.

Die O_{ot}H₂-Spezies desorbiert beim Heizen der Probe auf 400 K, was der ersten bekannten Desorptionstemperatur des Wassers entspricht.

Bei einem H₂-Angebot auf die stöchiometrische RuO₂(110)-Oberfläche wurde gefunden, dass es zu keiner Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den O_{br}H-Gruppen kommt [42], da der O_{br}-O_{br}-Abstand von 3.11 Å größer wäre als der interatomare Sauerstoffabstand im Wasserdimer. Eine Kontraktion des O_{br}-O_{br}-Abstands entlang der Sauerstoffbrücken wegen der starren Geometrie ist nicht möglich. Nach der Dissoziation des Wassers und Erzeugung der verbrückten Hydroxylgruppen (O_{br}H) bilden sich zwischen diesen Gruppen keine Wasserstoffbrückenbindungen aus im Gegensatz zu den O_{ot}H-Gruppen. Im O_{1s}-Spektrum sieht man ein deutliches O_{br}H-Signal bei 530.3 eV, das 1.1 eV gegenüber dem Volumensauerstoffsignal zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Gleichzeitig nimmt das Signal für die Sauerstoffbrücken ab.

Bei Temperaturen, bei denen die Diffusionsbarriere des Wasserstoffs entlang der Reihen der Brückensauerstoffatome überwunden wird, erscheint im Thermo-desorptionsspektrum noch ein weiteres Signal (Abbildungen C.1 und C.5). Das oberhalb von 500 K gebildete Wasser stammt von den O_{br}H-Gruppen und das Signal im TD-Spektrum (bei 650 K) weist auf eine Kinetik zweiter Ordnung hin, die für eine assoziative Desorption typisch ist. Dies wurde durch XPS-Messungen bestätigt: Das O_{br}H-Signal verschwindet beim Heizen über 500 K bis 700 K.

Dieses Wechselwirkungsmodell von Wasser mit der Oxidoberfläche bezieht sich dabei auch auf die Ergebnisse von HREELS-Experimenten [102] (Abbildung C.4), welche mit unseren Beobachtungen im Einklang stehen.

Die Dissoziation von Wasser auf der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche führt zur Bildung zwei verschiedener OH-Spezies:

Die O_{br}H-Spezies mit zwei schmalen Verlusten erscheinen in der OH-Streckschwingungsregion bei 3600 cm⁻¹ und 3648 cm⁻¹, begleitet von einer ausgedehnten Verteilung zwischen 3100 cm⁻¹ und 3500 cm⁻¹, die deutliche Wasserstoffbrückenbindungen zeigen. Gleichzeitig wird die Wirkung des Wasserstoffs auf die verbrückten Sauerstoffatome durch eine Rotverschiebung des 560 cm⁻¹ Verlustes bewiesen.

Die O_{ot}H-Spezies bilden Wasserstoffbrückenbindungen untereinander aus und erscheinen als O_{ot}H₂ bei 1608 cm⁻¹ mit der charakteristischen H₂O-Knickschwingung im HREEL-Spektrum.

Nach dem Heizen der Probe auf 210 K und Desorption der zweiten Lage Wasser werden die Verluste von OH-Streckschwingung und H₂O-Knickschwingung noch deutlicher.

Das Heizen der Oxidoberfläche auf 475 K führt zur Desorption des auf den 1f-cus-Ru-Atomen adsorbierten Wassers (gebildet schon vor dem Heizen zwischen benachbarten O_{ot}H-Spezies) und zum Verschwinden des Signals bei 1608 cm⁻¹ im HREEL-Spektrum.

Auf den Sauerstoffbrücken bleibt Wasserstoff adsorbiert, da ein eindeutiges Signal bei 3610 cm⁻¹ sichtbar ist. Wenn man oberhalb 500 K heizt, überschreiten die adsorbierten Wasserstoffatome auf den Sauerstoffbrücken die Diffusionsbarriere entlang der O_{br}-Reihen und desorbieren als Wasser im Temperaturbereich von 500 K bis 700 K.

Die Bildung von Wasser zwischen O_{br}H-Gruppen erzeugt Defekte in den Reihen der Sauerstoffbrücken. Die Bildung von Wasser zwischen O_{ot}H-Gruppen hat bereits adsorbierten Sauerstoff auf den 1f-cus-Ru-Atomen hinterlassen. Da die Fläche nach dem Heizen bis 700 K wieder im stöchiometrischen Zustand vorliegt und keine Desorption von molekularem Sauerstoff detektiert wurde, kann man annehmen, dass die Defekte in den Sauerstoffbrücken mit Sauerstoff von den 1f-cus-Ru-Plätzen gefüllt werden. Trotzdem ist es unerwartet, dass die auf

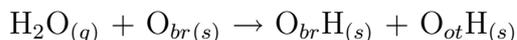
den 1f-cus-Ru-Atomen verbliebenen Sauerstoffatome bei so hohen Temperaturen noch stabil sind und nicht als Sauerstoffmoleküle von der Fläche desorbieren. TDS-Messungen zufolge sollte eine O₂-Desorption schon bis 500 K stattfinden. Wenn Sauerstoffatome auf den 1f-cus-Ru-Atomen bei Temperaturen über 500 K noch adsorbiert wären, dann sollte man das O_{ot}-Schwingungssignal bei 835 cm⁻¹ [36] im HREEL-Spektrum erkennen (Abbildung C.4, g), was nicht der Fall ist.

Andererseits würde man eine Wasserstoff-Transfer-Reaktion von O_{br}-H zu O_{ot} erwarten, wenn auf den 1f-cus-Ru-Atomen Sauerstoff übrig bliebe. Eine solche Transfer-Reaktion, wie im Fall der Wasserstoff-Sauerstoff-Koadsorption, wurde hier jedoch nicht beobachtet. Die Wasserstoffatome bleiben auf den Sauerstoffbrücken adsorbiert. Sie desorbieren beim Heizen der Probe in Form von Wasser (siehe TDS-Experimente) im Bereich 500 K bis 700 K durch Rekombination der O_{br}H-Spezies.

Eine andere Schwäche dieses Modells besteht darin, dass sowohl im XP- als auch im HREEL-Spektrum nach dem Heizen der Probe bis 500 K ein Teil der Sauerstoffbrücken wieder frei erscheinen. Das wäre nicht zu erwarten, da die O_{br}H-Spezies erst nach dem Heizen über 500 K rekombinieren. Die Wasserstoffbilanz stimmt nicht, wenn Wasser im Bereich 500 K bis 700 K als Rekombination von O_{br}H-Spezies entsteht. Aus diesem Grund wurde versucht, die Wasserdissoziation auf der RuO₂(110)-Oberfläche mit Hilfe eines zweiten Modells zu beschreiben.

Modell 2: Wasser dissoziiert nach der Adsorption auf einer stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche und bei der Desorption findet die Rekombination zwischen zwei verschiedenen OH-Gruppen statt (O_{ot}H-Spezies und O_{br}H-Spezies).

Der Mechanismus der Anfangsinteraktion von Wasser mit der Oxidoberfläche kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



wobei (s) für einen Oberflächenplatz steht.

Wasser im dissoziierten Zustand besteht aus zwei verschiedenen OH-Spezies: Eine O_{br}-H Gruppe und eine O_{ot}-H Gruppe (auf den unterkoordinierten Ru-Atomen), die vermutlich mit Wasserstoffbrückenbindungen zu O_{br}H gebunden ist. Die Dissoziation von Wasser wird in den XP-Spektren durch das Erscheinen

des O_{br}H-Signals bei 530.3 eV deutlich, während das Signal der Sauerstoffbrücken bei 528.3 eV abnimmt (Abbildungen C.2 und C.6).

Auch DFT-Rechnungen, die von Ari Seitsonen durchgeführt wurden, bestätigen, dass Wasser auf der RuO₂(110)-Oberfläche dissoziiert. Die Adsorption von Wasser kann zu einem Wasserstoff-Transfer auf O_{br} führen. Es gibt nach DFT-Rechnungen nur eine kleine Aktivierungsbarriere von 0.28 eV für die Abstraktion des Wasserstoffatoms von O_{br} nach der Wasseradsorption [63]. Wegen der kleinen Aktivierungsbarriere bleibt das Wasserstoffatom nicht isoliert auf dem verbrückten Sauerstoffatom, sondern kann sich zurück zu O_{ot}H bewegen. Die Wasserstoffbrückenbindung kann einmal zwischen O_{ot}H₂ und O_{br} oder zwischen O_{ot}H und O_{br}H sein, sodass im Mittelwert nicht alle Wassermoleküle als dissoziiert und nicht alle Sauerstoffbrücken als O_{br}H auftreten. Im O_{1s}-Spektrum sieht man das Signal für O_{ot}H₂ bei 531.9 eV (Abbildung C.7) und im HREEL-Spektrum die charakteristische H₂O-Knickschwingung bei 1608 cm⁻¹ (Abbildung C.4, b).

Nach dem Heizen der Probe auf 400 K desorbiert das on-top adsorbierte Wasser, was in beiden Spektren (XP- und HREEL-Spektrum) zum Verschwinden des entsprechenden Signals führt. Der Desorptionsprozess des Wassers bei 410 K folgt einer Kinetik 1. Ordnung. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Desorption des Wassermoleküls (O_{ot}H₂) selbst und nicht die Rekombination zwischen O_{ot}H und H (von O_{br}H) (Abbildungen C.1 und C.5).

Nach diesem Modell sollte die RuO₂(110)-Oberfläche nach dem Heizen bis ca. 500 K im stöchiometrischen Zustand vorliegen und kein Signal mehr von O_{br}H erkennbar sein. Die Experimente zeigen aber, dass Wasserstoff auf den Sauerstoffbrücken adsorbiert bleibt. Im HREEL-Spektrum ist nach dem Heizen bis 475 K ein eindeutiges Signal bei 3610 cm⁻¹ sichtbar (O_{br}H-Streckschwingungssignal) und das O_{br}-Schwingungssignal hat nicht die typische Größe und Position für eine stöchiometrische Fläche. In den XP-Spektren bleibt nach dem Heizen bis 400 K das O_{br}H-Signal bei 530.3 eV unbeeinflusst und verschwindet nur nach dem Heizen über diese Temperatur bis 700 K (Abbildungen C.3 und C.10). Auch in den TD-Spektren (Abbildungen C.1 und C.5) erscheint ein zweites Signal im Bereich 500 K bis 700 K, das auf eine Kinetik zweiter Ordnung hinweist (typisch für assoziative Desorption zwischen O_{br}H-Gruppen).

Da auch anhand dieses zweiten Modell das Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten von Wasser auf RuO₂(110)-Oberfläche nicht vollständig erklärt werden konnte, kam ein drittes Modell in Frage.

Modell 3: Nach der Wasseradsorption auf einer stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche findet keine Dissoziation statt. Wasser adsorbiert molekular auf den 1f-cus-Ru-Atomen und desorbiert beim Heizen der Probe auf 500 K. Die $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche liegt wieder im stöchiometrischen Zustand vor.

Dieses Modell wurde von Lobo und Conrad [102] vorgeschlagen, die mittels TDS und HREELS die Adsorption von Wasser auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche untersucht haben. Nachdem verschiedene Dosen Wasser auf die stöchiometrische $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bei 100 K angeboten wurden, ist im TD-Spektrum ein Desorptionssignal mit Maximum bei 410 K und Desorptionskinetik erster Ordnung erkennbar. Außerdem erscheint im HREEL-Spektrum die charakteristische H_2O -Knickschwingung bei 1608 cm^{-1} . Die Autoren haben wegen des Signals bei 1608 cm^{-1} und der Desorptionskinetik erster Ordnung eine molekulare Wasseradsorption auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche angenommen. Aber wie aus Abbildung C.4 entnommen werden kann, nur nachdem man auf 700 K geheizt hat, wird das Spektrum der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Fläche zurückerhalten. Nach dem Heizen auf 475 K, wo kein Wasser on-top auf 1f-cus-Ru-Atomen noch adsorbiert sein kann (nach dem TDS-Experiment), ist ein eindeutiges OH-Streckschwingungssignal bei 3610 cm^{-1} sichtbar. Außerdem erreicht das O_{br} -Schwingungssignal nicht die Größe und Position, die es auf der stöchiometrischen Oberfläche hatte. Man stellt fest, dass noch Wasserstoff auf der Oberfläche verblieben ist. Lobo und Conrad erklären dies als Hintergrundeffekt, nämlich die Koadsorption von Wasserstoff aus dem Restgas.

Die XPS-Experimente könnten dieses dritte Modell auch unterstützen. Das undissoziierte Wasser auf den unterkoordinierten Ru-Atomen erscheint im O_{1s} -Spektrum als breites Signal bei 531.9 eV (Abbildungen C.2 und C.7). Dieses Signal verschwindet nach dem Heizen der Probe auf 400 K (Abbildungen C.3 und C.9), nach der Wasserdesorption, übereinstimmend mit den TD-Experimenten. Gegen die Erwartungen erscheint im O_{1s} -Spektrum das $O_{br}\text{H}$ -Signal gleichzeitig mit der Abnahme des O_{br} -Signals, was für eine Dissoziation spräche. Auch im XPS-Experiment konnte das Spektrum der stöchiometrischen Fläche nur reproduziert werden, indem die Oberfläche auf 700 K geheizt wurde. Nach den TD-Experimenten sollte die Desorption des undissoziierten Wassers bei 500 K abgeschlossen sein, sodass der stöchiometrische Zustand der Fläche schon bei

diesen Temperatur (500 K) erreicht werden sollte.

Aus diesen Gründen kann man eine Kontamination mit Wasserstoff (aus der Gasleitung oder durch Austauschreaktionen mit den Kammerwänden) nicht definitiv ausschließen. Dann käme das TD-Signal bei 410 K von undissoziiertem Wasser, welches auf den unterkoordinierten Ru-Atomen adsorbiert ist und das zweite im Bereich 500 K-700 K von Wasser aus den O_{br}-H-Gruppen, das nach der Wasserstoffadsorption aus dem Restgas gebildet wird. Nach dem Heizen einer mit Wasserstoff belegten Oxidoberfläche auf 607 K wurden in STM-Aufnahmen [42] ausgedehnte Defektbereiche sichtbar, an deren Rändern sich Cluster von Ru-Atomen aufhalten. Diese Defektbereiche können ein Grund für die kleinere Intensität des O_{br}-Signals nach dem Heizen der mit Wasser vorbehandelten Oberfläche sein (Abbildung C.11). Die Ru-Cluster, die wahrscheinlich mit einer (1x1)O-Phase belegt sind, können auch für das Anwachsen des Signals dieser Phase nach dem Experiment (im Vergleich mit dem auf der stöchiometrischen Fläche) verantwortlich sein. Trotzdem ist es unwahrscheinlich, dass die gleiche Fehlerquelle in verschiedenen Anlagen (die TDS-Experimente und die XPS-Experimente wurden nicht in der gleichen Anlage durchgeführt) und verschiedenen Arbeitsgruppen auftritt.

Aus den in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen von Wasser auf der RuO₂(110)-Fläche wurden sowohl Ergebnisse gewonnen, die eher auf eine dissoziative Adsorption deuten, als auch Ergebnisse gefunden, die für eine molekulare Adsorption sprechen. Leider konnte keines der Adsorptionsmodelle das Verhalten von Wasser auf RuO₂(110) vollständig erklären. In diesem Zusammenhang sollten daher zusätzliche Experimente mittels anderer Analysemethoden, wie zum Beispiel STM oder Austrittsarbeitsänderungsmessungen durchgeführt werden.

C.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Wechselwirkung von Wasser mit der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche untersucht, da Wasser als Katalysatorgift eingestuft wird und in vielen durch RuO₂ katalysierten Reaktionen als Nebenprodukt erscheint, wie z. B. in der HCl-Oxidation, die im Kapitel 5.3.3 näher besprochen wurde. Mittels TDS- und XPS-Experimenten wurde versucht das Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten des Wassers auf der RuO₂(110)-Oberfläche zu verstehen und zu erklären. Nach DFT-Rechnungen [63], gibt es nur eine kleine Aktivierungsbarriere von 0.28 eV für die Wasserdissoziation nach der Adsorption auf der RuO₂(110)-Fläche. Die Dissoziation führt zur Bildung von zwei verschiedenen OH-Spezies: Eine O_{br}H-Spezies und eine O_{ot}H-Spezies. Es wurde erwartet, dass die Rekombination auf der sauberen, defektfreien Oxidoberfläche zwischen O_{ot}H und O_{br}H erfolgt [83], da in der Literatur nur in bestimmten Fällen eine Rekombination zwischen zwei OH Gruppen gleicher Art auftritt, z. B. wenn Sauerstoff oder Defekte auf der Oberfläche anwesend sind [104, 105]. Obwohl durch Serienuntersuchungen (mittels TDS und XPS) mit unterschiedlichen Wasserdosen zwischen den verschiedenen Adsorptionsspezies differenziert wurde, konnte das Desorptionsverhalten wegen seiner Komplexität nicht aufgeklärt werden. Ein endgültiges Modell konnte basierend auf den bis jetzt durchgeführten Experimenten nicht vorgeschlagen werden, da die für die Modellentwicklung experimentellen Ergebnisse widersprüchlich sind. Wie schon erwähnt, können Messungen der Austrittsarbeitsänderung helfen, zu klären ob das Wasser nach der Adsorption auf der RuO₂(110)-Oberfläche dissoziiert oder nicht. Eine positive Änderung der Austrittsarbeit ist üblicherweise ein Hinweis für eine vollständige oder teilweise Dissoziation. Zusätzlich können STM-Aufnahmen helfen, ungeklärte Fragen zu beantworten, z. B. ob Sauerstoff on-top bei Temperaturen über 500 K nach der Wasserdesorption auf der Oxidoberfläche adsorbiert bleibt oder bis zu welcher Temperatur nach einem Wasserangebot geheizt werden muss, um die RuO₂(110)-Oberfläche wieder stöchiometrisch zu bekommen. Außerdem können Isotopenaustauschexperimente mit H₂O¹⁸ durchgeführt werden. Wenn ein Austausch zwischen die Sauerstoffatome von Wasser und die Sauerstoffatome von Oxid stattfindet, dann ist das eine Bestätigung von Dissoziation. Somit könnte man Widersprüche beseitigen und sich mit neuen Erkenntnissen für eines der Adsorptionsmodelle entscheiden.

Anhang D

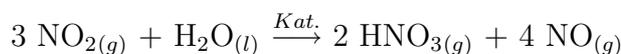
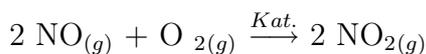
Katalytische Oxidation von Ammoniak über $\text{RuO}_2(110)$

D.1 Katalytische Oxidation von Ammoniak

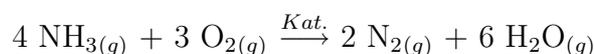
Die Oxidation von Ammoniak zu NO ist der erste Schritt in der industriellen Synthese von Salpetersäure, die einer der größten Prozesse in der chemischen Industrie darstellt. Die folgende Gleichung zeigt die Netto-Reaktion, in der NH_3 in NO umgewandelt wird:



Das folglich gebildete NO reagiert mit O_2 und H_2O zu Salpetersäure, die unter anderem für die Produktion von Düngemitteln verwendet wird.



Die in zunehmendem Maße an Bedeutung gewinnender Aspekte des Umweltschutzes schließen auch die Verminderung der NH_3 -Emissionen ein. Ammoniak, das in die Atmosphäre gelangt, kann empfindliche Ökosysteme, z. B. durch Eutrophierung, schädigen. Einer der möglichen Wege, NH_3 -Emissionen zu verringern, ist, Ammoniak aus dem Rauchgas katalytisch in unbedenkliche Substanzen (N_2 und H_2O) umzuwandeln:



Die Beseitigung von Ammoniak aus Abgasen erfordert einen anderen Katalysator als Platin, der eine höhere Selektivität in Richtung N_2 anstatt NO hat. Iridium, zum Beispiel, zeigte eine solche höhere Selektivität für N_2 in der Ammoniak-Oxidation [106]. Die Adsorption und Dissoziation von Ammoniak wurde auf vielen Metalloberflächen mit unterschiedlichen Methoden untersucht und verschiedene stabilen Spezies wie NH_{3ad} , NH_{2ad} , NH_{ad} oder N_{ad} detektiert [107, 108, 109, 110]. Das Vorhandensein von O_{ad} erleichtert die Ammoniak-Dissoziation auf manchen metallischen Oberflächen [111], während auf anderen in Abwesenheit von Sauerstoff keine Dissoziation festgestellt wurde [112, 113, 114, 115, 116].

Eine andere Gruppe [117] fand heraus, dass die Zugabe von Kupfer zu einem auf Aluminiumoxid geträgerten Silber-Katalysator die Selektivität auf Stickstoff während der katalytischen Oxidation von Ammoniak bei 250 C erhöht ohne eine bedeutende Abnahme der Aktivität des $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators zu bewirken. Der positive Effekt des Kupfers kann durch einen zweistufigen Mechanismus erklärt werden. Der Ag -Katalysatorbestandteil katalysiert hauptsächlich die Oxidation zu NO . Kupfer katalysiert dann die selektive Reduktion des Stickstoffmonoxids zum Stickstoff, was die N_2O -Bildung auf Silber verringert. Dieses ist ein gutes Beispiel für die Bedeutung der Selektivität in der heterogenen Katalyse.

Im ersten industriellen Prozess der Salpetersäureproduktion (HNO_3) durch Ammoniak-Oxidation wurden Platin-Netze als Katalysator benutzt. Später wurde, um die katalytischen Eigenschaften des Platins noch wesentlich zu verbessern, reines Platin durch Platin-Rhodium-Legierungen ersetzt, in denen der Rhodiuminhalt zwischen 5% und 10% variierte. Die gewünschte Produktausbeute hängt im Wesentlichen von der Selektivität des Katalysators und von den Betriebsbedingungen ab.

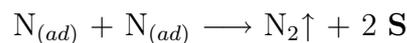
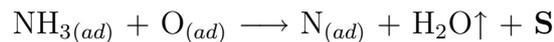
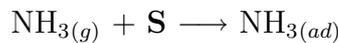
Im Allgemeinen wird die Oxidation von Ammoniak über Rhodium stabilisierten Platin-Netzen bei höheren Temperaturen zwischen 1000 K und 1200 K mit hoher Produktivität und Selektivität katalysiert [118]. Diese hohen Temperaturen sind nicht nur notwendig weil die Reaktion eine temperaturabhängige Produktselektivität aufweist (unter 800 K produziert die Oxidation hauptsächlich N_2) sondern auch für die Aktivierung der neuen Platin-Netze. Diese Reaktion, bekannt als Ostwald-Prozess, und seine mikroskopischen Reaktionschritte sind gut untersucht worden [119, 120, 121]. Bei dem Ostwald-Prozess gibt es zwei Schwächen:

Erstens müssen die Platin-Netze routinemäßig alle sechs bis zehn Monate ersetzt werden, da Platin unter den rauen Reaktionsbedingungen korrodiert und gasförmiges PtO_2 bildet [122, 123].

Zweitens ist die Reaktionstemperatur so hoch, dass der Wasserdampf extrem korrosiv und technisch schwierig zu transportieren ist.

Alternative NH_3 -Oxidationskatalysatoren bestehen aus Übergangsmetalloxiden [124, 125], die den Betrieb bei niedrigen Temperaturen erlauben und weniger N_2O als die Platin-Netze produzieren.

Vor kurzem wurde gezeigt, dass die $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche ein effizienter und selektiver Oxidationskatalysator für Ammoniak ist, welcher bei einer niedrigen Temperatur von nur 550 K läuft [126]. Die selektive Oxidation von Ammoniak entweder zu N_2 oder NO auf $\text{RuO}_2(110)$ -Oberflächen wurde durch eine Kombination von hochauflösenden Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (HREELS), Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) und Experimenten unter stationären Reaktionsbedingungen untersucht. Die stöchiometrische $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche besitzt unterkoordinierte Ru-Atome, worauf Adsorption von NH_3 ($\text{NH}_{3,ot}$) und dissoziative Adsorption von Sauerstoff (O_{ot}) auftritt. Es wurde festgestellt, dass zwischen den beiden Adsorbaten ($\text{NH}_{3,ot}$ und O_{ot}) eine Wechselwirkung durch Wasserstoffabstraktion und Hydrierung zu OH_{ot} stattfindet. Schließlich führt die Reaktion zu N_{ot} und H_2O . Die N_{ot} Spezies rekombinieren entweder miteinander zu N_2 oder mit benachbartem O_{ot} zu NO . Das stark gebundene NO_{ot} desorbiert beim Heizen bis 500 K. Die NO -Bildung wird durch höhere Konzentrationen von O_{ot} bevorzugt. Für die NH_3 -Oxidation auf $\text{RuO}_2(110)$ wurde von den Autoren der folgende Reaktionsmechanismus vorgeschlagen [126] (zur Vereinfachung wurde auf die Stöchiometrie verzichtet):



oder



S steht für einen unterkoordinierten, freien Ruthenium-Adsorptionsplatz.

Im nächsten Abschnitt wird über die HRCLS¹-Messungen zu den mikroskopischen Reaktionsschritte in der Oxidation des Ammoniaks auf $\text{RuO}_2(110)$ berichtet. Die experimentellen Resultate werden durch DFT-Rechnungen bekräftigt [127].

¹HRCLS= **H**igh **R**esolution **C**ore **L**evel **S**hift

D.2 Alternative zum Ostwald-Prozess

Abbildung D.1 zeigt die NH_3 -Thermodesorptionsspektren, nachdem die stöchiometrische $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche unterschiedlichen Mengen von Ammoniak bei 100 K ausgesetzt wurde.

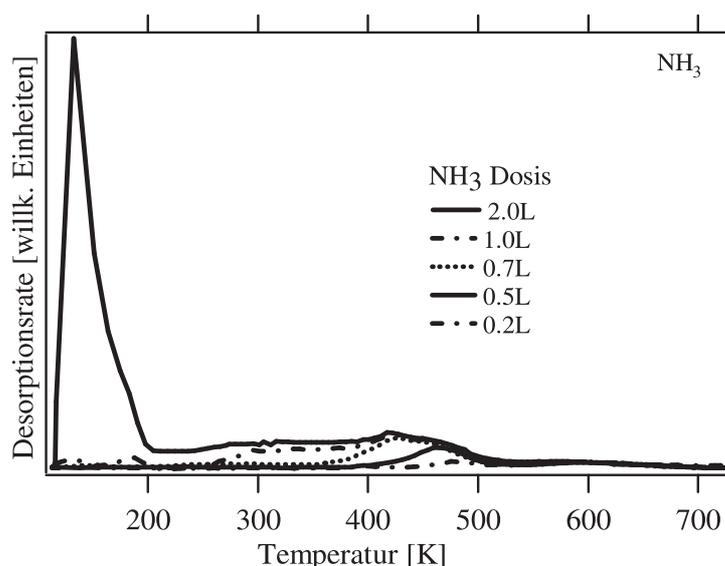


Abbildung D.1: Thermodesorptionsspektren von NH_3 ($m/e=17$) für verschiedene Dosen NH_3 bei 100 K auf der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Die Dosis ist in Langmuir angegeben. Die Heizrate war 5 K/s.

Bei niedrigen Dosen wird nur ein Desorptionssignal bei ungefähr 460 K beobachtet. Mit zunehmender Dosis verschiebt sich dieser Zustand zu niedrigeren Temperaturen und sättigt bei einer Dosis von 0.5 Langmuir, während sich eine ausgedehnte Schulter, die bei ungefähr 350 K ihr Maximum hat, entwickelt. Nach weiterer Dosierung erscheint ein neues Desorptionssignal bei niedrigeren Temperaturen (130 K). Das letzte Signal sättigt nicht bei Zunahme der NH_3 -Dosis, sondern hat seinen Ursprung in der mehrschichtigen Adsorption.

In Analogie zu den Daten für NH_3 auf Ruthenium-Einkristall-Oberflächen, werden die Signale bei 460 K und 350 K der Desorption der ersten und zweiten NH_3 -Schicht bzw. das Signal bei 130 K der Desorption der Multischicht zugeschrieben [128, 129].

Die Ausdehnung der TD-Signale und ihre Verschiebung zu niedrigen Temperaturen bei Zunahme der NH_3 -Bedeckung hängen mit der repulsiven lateralen Wechselwirkung zwischen benachbarten NH_3 -Molekülen zusammen. Die Sätti-

gung dieser ersten zwei Desorptionenzustände entspricht wahrscheinlich der Sättigung der ersten Adsorptionsschicht, in der alle NH_3 -Moleküle direkt zum Oxidsubstrat gebunden sind. Verglichen mit den Daten für Ru-Einkristalle werden beide NH_3 -Zustände um 100 K zu höheren Temperaturen verschoben, was zeigt, dass der monomolekulare Ammoniak-Film stärker auf $\text{RuO}_2(110)$ bindet als auf Ru(0001).

In von Wang et al. [126] aufgenommenen TD-Spektren wurde auch ein zusätzliches Signal bei 170 K beobachtet (bezeichnet als $\beta\text{-NH}_3$), was der Desorption vom zweiten monomolekularen Film zugeschrieben wurde. Vermutlich wurden wegen der niedrigeren Heizrate während der TDS-Experimente (3 K/s) bei der hohen NH_3 -Bedeckung die Adsorptionenzustände besser aufgelöst als in Abbildung D.1.

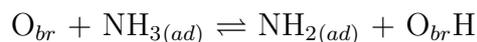
Die Autoren in [126] haben mit angenommenen präexponentiellem Faktor von $1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ebenfalls die Aktivierungsenergie für die Desorption der NH_3 -Multilage bzw. Doppelschicht berechnet (32 kJ/mol bzw. 43 kJ/mol). Der letzte Wert ist wieder höher als bei Ruthenium und hängt vermutlich mit den zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der NH_3 -Doppelschicht und den Sauerstoffbrücken zusammen.

Da keine NO-Desorption und H_2O -Bildung beobachtet wurde, kann man annehmen, dass Ammoniak nur molekular desorbiert und keine Oxidation auf der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche stattfindet.

$\text{RuO}_2(110)$ bietet zwei katalytisch reaktive Zentren an, worauf die Moleküle aus der Gasphase adsorbieren können, nämlich unterkoordinierte Ru-Atome (1f-cus-Ru) und verbrückte Sauerstoffatome (O_{br}).

Auf der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche adsorbiert Ammoniak auf den 1f-cus-Ru-Atomen mit dem freien Elektronen-Paar. Das adsorbierte NH_3 -Molekül bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zur benachbarten O_{br} -Spezies. Die Adsorptionsenergie von NH_3 ist 150 kJ/mol bei niedrigen Bedeckungen und 113 kJ/mol bei hohen Bedeckungen. Der Wasserstofftransfer von NH_3 auf die O_{br} -Spezies ist mit 39 kJ/mol endotherm und hat eine Gesamtaktivierungsbarriere von 73 kJ/mol.

Wenn kein Sauerstoff on-top auf den unterkoordinierten Ru-Atomen anwesend ist, wird das entzogene Wasserstoffatom auf den Sauerstoffbrücken lokalisiert und kann wegen einer zu hohen Diffusionsbarriere von 240 kJ/mol nicht entlang der O_{br} -Reihen diffundieren. Folglich ist das Gleichgewicht der Reaktion



auf der stöchiometrischen $RuO_2(110)$ -Oberfläche auf der Seite von NH_3 für Temperaturen unter 500 K, was im Einklang mit den Experimenten in [126] steht.

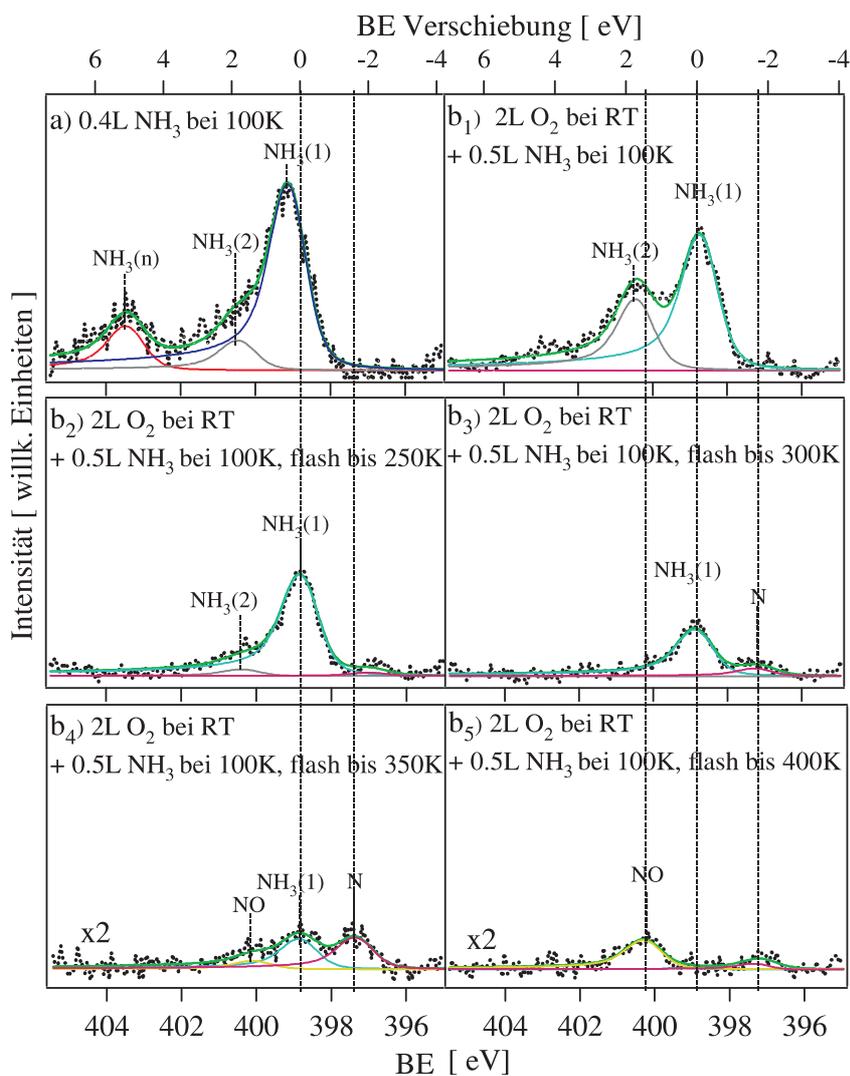


Abbildung D.2: HRCLS-Spektren von N_{1s} , welche die Ammoniak-Oxidation zu NO erklären. (a) Die stöchiometrische $RuO_2(110)$ -Oberfläche wurde 0.4 L NH_3 bei 100 K ausgesetzt. (b₁) Die stöchiometrische $RuO_2(110)$ -Oberfläche wurde 2.5 L O_2 bei Raumtemperatur und danach 0.5 L NH_3 bei 100 K ausgesetzt. (b₂₋₅) Nach dem Angebot wurde die Probe bei verschiedenen Temperaturen getempert.

Das N_{1s} -Spektrum in Abbildung D.2 (a) von NH_3 , das auf der stöchiometrischen $RuO_2(110)$ -Oberfläche adsorbiert ist, zeigt nur die Signale, welche adsor-

biertem Ammoniak auf 1f-cus-Ru-Atomen ($\text{NH}_{3(1)}$), adsorbiertem Ammoniak in der zweiten bzw. Multischicht ($\text{NH}_{3(2)}$ bzw. $\text{NH}_{3(n)}$) zugeordnet werden.

Unter typischen Reaktionsbedingungen läuft die Ammoniak-Oxidation in Sauerstoffüberschuss. Im folgenden werden die Resultate von DFT-Rechnungen beschrieben, die von Ari Seitsonen durchgeführt wurden.

Die Adsorption von Ammoniak auf eine sauerstoffreiche Oxidoberfläche, kann zu einem Wasserstoff-Transfer auf O_{br} oder O_{ot} führen. Nach DFT-Rechnungen ist die Abstraktion eines NH_3 -Wasserstoffatoms von O_{br} weniger aktiviert als von O_{ot} . Beide Prozesse sind mit 39 kJ/mol endotherm. Die Aktivierungsbarriere für die Abstraktion des ersten Wasserstoffatoms von O_{ot} beträgt 73 kJ/mol. Dieser erste Dehydrierungsschritt von Ammoniak auf der sauerstoffreichen Oxidoberfläche hat die höchste Aktivierungsbarriere, ähnlich wie bei Methan [130]. Der folgende Dehydrierungsschritt von NH_2 zu NH ist nur schwach aktiviert (50 kJ/mol), unabhängig davon, ob das Wasserstoffatom auf ein benachbartes O_{br} oder O_{ot} übertragen wird. Der letzte Wasserstoff-Übergangsschritt von NH zu N erfolgt ohne irgendeine Aktivierungsbarriere, sodass die Imid-Spezies auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche wahrscheinlich nicht stabil ist. Diese Aktivierungsbarrieren zeigen, dass, sobald der erste Wasserstoff von einem Ammoniakmolekül auf die Katalysatoroberfläche gebracht wird, die weitere H-Abstraktion automatisch vonstatten geht. Folglich sind die Reaktionszwischenprodukte in Form von NH_x ($x < 3$) kurzlebige Spezies und mit spektroskopischen Methoden kaum zu verfolgen. Dieser auf DFT-Rechnungen basierende Mechanismus stimmt mit den experimentellen N_{1s} -Spektren in Abbildung D.2 (b) überein. Die stöchiometrische Oxidoberfläche wurde 2 Langmuir Sauerstoff bei Raumtemperatur ausgesetzt (0.8 ML on-top Sauerstofffilm) und anschließend mit 0.5 Langmuir Ammoniak bei 100 K begast. Die N_{1s} -Spektren sind in Abbildung D.2 (b₁) gezeigt und weisen zwei Emissionen bei 398.8 eV und 400.5 eV auf. Das N_{1s} -Signal bei 398.8 eV wird NH_3 , der auf den 1f-cus-Ru-Atomen adsorbiert ist, zugewiesen, das andere Signal bei 400.5 eV NH_3 , der in der zweiten Schicht mit Wasserstoffbrückenbindung zum O_{ot} adsorbiert ist. Nach dem Tempern der Oberfläche auf 250 K taucht ein einzelnes Signal bei 398.9 eV auf. Ein Teil des Ammoniaks desorbiert von der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, ein Prozess, der nach dem Tempern auf 300 K fortfährt. Nach dem Tempern auf 350 K verringert sich die Intensität des N_{1s} -Signals und zusätzlich erscheinen bei 397.4 eV und 400.3 eV weitere Emissionen. Das Signal bei 397.4 eV wird adsorbiertem Stickstoff und das Signal bei 400.3 eV adsorbiertem Stick-

stoffmonoxid zugewiesen.

Die Zuordnung der experimentellen N_{1s} -Signale zu den jeweiligen NH_x -Spezies und NO basiert auf DFT-Rechnungen. Wenn die adsorbierten $NH_{3(1)}$ -Spezies in der ersten Schicht als Referenz genommen werden, zeigen DFT-Rechnungen, dass die N_{1s} -Rumpfniveau-Spektren von NH_2 und NH um 3.0 eV bzw. 2.8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben werden. Keines dieser Signale wird in den experimentellen N_{1s} -Rumpfniveau-Spektren beobachtet, was mit den oben vorgestellten Reaktionsbarrieren zusammenpasst.

Das berechnete N_{1s} -Rumpfniveau eines Stickstoffatoms, das auf einem 1f-cus-Ru-Atom adsorbiert, ist um 1.7 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, was im Einklang mit dem Experiment (1.5 eV) steht.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 400 K führt zu einer Zunahme des NO- N_{1s} -Signals bei 400.3 eV auf Kosten des NH_3 -Signals. Diese Zuordnung basiert ebenfalls auf DFT-Rechnungen, die für NO eine Verschiebung von 0.5 eV zu höheren Bindungsenergien berechnet haben. Der letzte Schritt in der Ammoniak-Oxidation ist die Rekombination des Stickstoffatoms mit einem benachbarten Sauerstoffatom auf der $RuO_2(110)$ -Oberfläche zu NO. Hier ist die aktivste Sauerstoff-Spezies die O_{ot} -Spezies. Für diesen letzten Reaktionsschritt wurde mittels DFT-Rechnungen eine niedrige Aktivierungsbarriere von nur 29 kJ/mol errechnet. Diese kleine Aktivierungsbarriere kann die hohe Reaktionstemperatur für die NO-Bildung nicht erklären.

Im HRCLS-Experiment (Abbildung D.2 (b₅)) und auch in HREELS-Experimenten [126] findet die NO-Bildung erst über 400 K statt. Dieses ist auch die Temperatur, bei dem Wasser von der $RuO_2(110)$ -Oberfläche desorbiert (siehe Kapitel C). Folglich wurde angenommen, dass die NO-Bildung durch $O_{ot}H$ -Gruppen blockiert wird. Nach der Desorption von zwischen den $O_{ot}H$ -Gruppen gebildetem Wasser (ca. 400 K), kann Stickstoff mit dem restlichen O_{ot} zu NO reagieren. Die resultierenden NO-Moleküle sind mit 120 kJ/mol stark auf der Oberfläche adsorbiert und desorbieren erst bei 500 K.

Auf Ir(110) wurde festgestellt, dass die NO-Bildung auch erst bei über 400 K stattfindet, obwohl N_{ad} und O_{ad} bereits unter 400 K auf der Fläche anwesend sind [131]. Die Autoren erklärten dieses Verhalten mit hohen Aktivierungsbarrieren, die in diesem Prozess auftreten. Da auf $RuO_2(110)$ nach DFT-Rechnungen die Stickstoff-Sauerstoff-Rekombination nur schwach aktiviert ist (29 kJ/mol), gilt diese Erklärung hier nicht. Auf $RuO_2(110)$ ist die NO-Desorption der geschwin-

digkeitsbestimmende Schritt für den gesamten Reaktionsprozess. Die Reaktion erfordert daher eine Temperatur von über 500 K um die Selbstvergiftung des Katalysators durch Stickstoffmonoxid zu verhindern.

Ein Modell dieses Reaktionsmechanismus wurde in [126] vorgeschlagen. Sauerstoff adsorbiert dissoziativ bei Raumtemperatur auf den unterkoordinierten Ru-Atomen. Ammoniak adsorbiert auf den übrig gebliebenen freien Plätzen und gibt die Wasserstoffe den benachbarten Sauerstoffatomen ab. Erst nach der Desorption von Wasser, abhängig von der Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche, können die N-Spezies entweder zu N_2 oder mit on-top O zu NO weiterreagieren.

Dass die NO-Ausbeute in der NH_3 -Oxidation von der Sauerstoffkonzentration auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche abhängt, wurde durch das folgende TDS-Experiment bestätigt: Auf einer stöchiometrischen Oxidoberfläche sind verschiedene Dosen Sauerstoff und 0.5 Langmuir Ammoniak bei Raumtemperatur angeboten und die entsprechenden TD-Spektren für $m/e=30$ (NO) und $m/e=28$ (N_2) aufgenommen worden. Die gemessenen TD-Spektren mit einer Heizrate von 5 K/s sind in Abbildung D.3 zusammengefasst und zeigen, dass mit zunehmender Sauerstoffdosis mehr NO und weniger N_2 auf der Oberfläche gebildet wird.

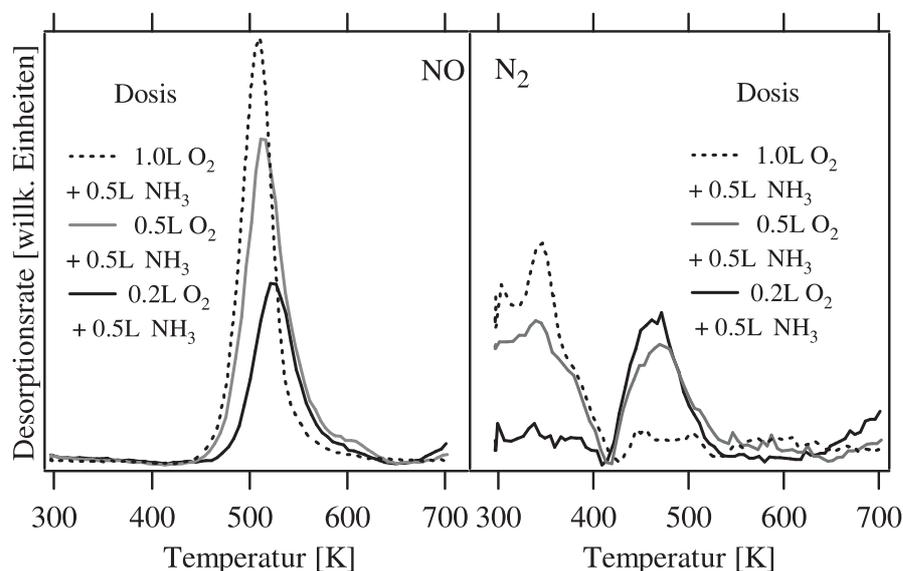


Abbildung D.3: TD-Spektren für $m/e=30$ (NO) und $m/e=28$ (N_2) nach verschiedenen Dosen Sauerstoff und 0.5 L Ammoniak, angeboten bei RT auf $\text{RuO}_2(110)$. Die Heizrate betrug 5 K/s. Das Signal unterhalb 400 K im N_2 -Spektrum ist ein Artefakt (z. B. Desorption vom Probenhalter).

D.3 Zusammenfassung

Entsprechend der vorhergehenden Untersuchungen der Spezies O_2 , H_2 und H_2O auf der $RuO_2(110)$ -Oberfläche wurde in diesem Kapitel versucht, die gewonnenen Erkenntnisse zu benutzen um die oxidative Dehydrierung von Ammoniak zu NO zu verstehen.

Auf der stöchiometrischen Oberfläche chemisorbiert NH_3 auf 1f-cus-Ru und desorbiert nach Erwärmung auf 700 K wieder.

Wenn die $RuO_2(110)$ -Oberfläche mit einem Gasgemisch aus 10% NH_3 und 90% O_2 begast wird, sind die meisten 1f-cus-Ru-Atome durch on-top Sauerstoff (O_{ot}) besetzt und nur einige 1f-cus-Ru-Plätze beherbergen NH_3 . Die on-top Sauerstoffatome entziehen dem Ammoniak-Molekül den Wasserstoff sukzessive. Liegt dann schließlich das Stickstoffatom auf der Oberfläche vor, reagiert es mit einem benachbarten on-top Sauerstoff zwischen 350 K und 400 K zu NO . Bei Temperaturen um 500 K verlässt NO die Oberfläche, während der in den on-top Sauerstoff-Reihen „gespeicherte“ Wasserstoff durch Wasserstoff-Transfer weiter zu Wasser reagiert und oberhalb von 400 K die Oberfläche verlässt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die hohe Aktivität der Ammoniak-Oxidation zu NO über $RuO_2(110)$ mit der niedrigen Aktivierungsbarriere für die aufeinanderfolgenden Wasserstoffabstraktionsschritte erklärt werden kann. Die höchste Aktivierungsbarriere hat der erste Dehydrierungsschritt (73 kJ/mol), was sich in der Reaktionstemperatur von ungefähr 350 K widerspiegelt. Der folgende Dehydrierungsschritt von NH_2 zu NH ist nur schwach aktiviert (50 kJ/mol), während der letzte Wasserstoff-Übergangsschritt von NH zu N ohne irgendeine Aktivierungsbarriere erfolgt. Die Rekombination von adsorbierten Stickstoff und Sauerstoff zu NO ist nicht stark aktiviert (29 kJ/mol), erfordert aber eine Temperatur zwischen 350 K und 400 K, wie aus Abbildung D.2 (b_4) entnommen werden kann. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass OH-Gruppen in der Nähe des adsorbierten Stickstoffs die Rekombination mit Sauerstoff hemmt und deshalb die NO -Bildung nicht stattfinden kann. Nachdem die $O_{ot}H$ -Gruppen Wasser gebildet haben, das von der Oberfläche desorbiert, kann die NO -Bildung erfolgen. Die NO -Moleküle sind stark auf der Oberfläche gebunden (120 kJ/mol), sodass die Desorption bei Temperaturen über 500 K erfolgt.

Literaturverzeichnis

- [1] Chlor und Natronlauge-Schlüsselchemikalien. *www.eurochlor.org*, 2005.
- [2] Chlorine production remains stable for third year in a row. *www.chemeuropa.com/news/e/61287*, 2007.
- [3] K. Iwanaga, K. Seki, T. Hibi, K. Issoh, T. Suzuta, M. Nakada, Y. Mori, and T. Abe. The Development of Improved Hydrogen Chloride Oxidation Process. *Sumitomo Kagaku*, I:1–11, 2004.
- [4] U.A. Paulus, Y. Wang, S.H. Kim, and P. Geng. Inhibition of CO Oxidation on RuO₂(110) by adsorbed H₂O molecules. *J. Chem. Phys.*, 121:11301–08, 2004.
- [5] G. Ertl and J. Küppers. *Low energy electrons and surface chemistry*. VCH Weinheim, 1985.
- [6] J.B. Pendry. Reliability factors for LEED calculations. *J. Phys. C*, 13:937–944, 1980.
- [7] A.M. Jong and J.W. Niemantsverdriet. Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures. *Surf. Sci.*, 233:355–365, 1990.
- [8] E. Habenschaden and J. Küppers. Evaluation of flash desorption spectra. *Surf. Sci. Lett.*, 138:L147–L150, 1984.
- [9] J.M. Soler and N. Garcia. How much quantitative information may be expected from programmed desorption experiments? *Surf. Sci.*, 124:563–570, 1983.

- [10] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Topics in Physical Chemistry. Springer, 1991.
- [11] P.A. Redhead. Thermal desorption of gases. *Vacuum*, 12:203–244, 1962.
- [12] K. Siegbahn. In *Nobel lecture*. 1981.
- [13] W. Goepel and Chr. Ziegler. *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. Teubner, 1994.
- [14] Stefan Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications*. Springer, 2003.
- [15] D.P. Woodruff and T.A. Delchar. *Modern techniques of surface science - second edition*. Cambridge University Press, 1994.
- [16] S. Doniach and M. Sunjic. Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray line spectra from metals. *J. Phys. C*, 3:285–291, 1970.
- [17] <http://www.sljus.lu.de/download.html>.
- [18] R. Goldstein. Infrarotspektroskopie an katalytisch aktiven Oberflächen. Wissenschaftliche Hausarbeit, JLU Gießen, 2005.
- [19] H. Bludau. *Strukturuntersuchungen an den Systemen Cs/Ru(0001) und Cs+O/Ru(0001)*. PhD thesis, FU Berlin, 1992.
- [20] S. Wendt. *Komplexe Redox-Chemie auf der RuO₂(110)-Oberfläche*. PhD thesis, FU Berlin, 2002.
- [21] A. Boettcher and H. Niehus. Oxygen adsorbed on oxidized Ru(0001). *Phys. Rev. B*, 60:14396, 1999.
- [22] H. Over, Y.D. Kim, A.P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, and G. Ertl. Atomic-Scale Structure and Catalytic reactivity of the RuO₂(110) surface. *Science*, 287:1474, 2000.
- [23] Y.D. Kim, A.P. Seitsonen, and H. Over. The atomic geometry of oxygen-rich Ru(0001) surfaces: coexistence of (1x1)O and RuO₂(110) domains. *Surf. Sci.*, 465:1–8, 2000.

- [24] C.I. Carlisle, T. Fujimoto, W.S. Sim, and D.A. King. Atomic imaging of the transition between oxygen chemisorption and oxide film growth on Ag(111). *Surf. Sci.*, 470:15, 2000.
- [25] M. Todorova, W.X. Li, M.V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, K. Reuter, and M. Scheffler. Role of subsurface oxygen in oxide formation at transition metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 89:0961031, 2002.
- [26] A. Boettcher, H. Niehus, S. Schwegmann, H. Over, and G. Ertl. CO oxidation reaction over oxygen-rich Ru(0001) surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 101:11185–11191, 1997.
- [27] H. Over and A. P. Seitsonen. Oxidation of metal surfaces. *Science*, 297:2003–2004, 2002.
- [28] S. Wendt, A.P. Seitsonen, and H. Over. Catalytic activity of RuO₂(110) in the oxidation of CO. *Catal. Today*, 85:167–175, 2003.
- [29] A. Boettcher and H. Conrad. Characterization of oxygen phases created during oxidation of Ru(0001). *J. Chem. Phys.*, 112:4779, 2000.
- [30] Y.D. Kim, H. Over, G. Krabbes, and G. Ertl. Identification of RuO₂ as the active phase in CO oxidation on oxygen-rich ruthenium surfaces. *Topics in Catal.*, 14:95–100, 2001.
- [31] Y. B. He, M. Knapp, E. Lundgren, and H. Over. Ru(0001) model catalyst under oxidizing and reducing reaction conditions: in-situ high pressure surface X-ray diffraction study. *J. Phys. Chem. B*, 109:21825–21830, 2005.
- [32] R. Blume, H. Niehus, H. Conrad, A. Boettcher, L. Aballe, L. Gregoriatti, A. Barinov, and M. Kiskinova. Identification of subsurface oxygen species created during oxidation of Ru(0001). *J. Phys. Chem. B*, 109:14052, 2005.
- [33] Y.D. Kim, S. Schwegmann, A.P. Seitsonen, and H. Over. Epitaxial growth of RuO₂(110) on Ru(10 $\bar{1}$ 0): surface structure and other properties. *J. Phys. Chem. B*, 105:2205–2211, 2001.
- [34] S. Wendt, R. Schraub, J. Matthiesen, E.K. Vestergaard, E. Wahlstroem, M.D. Rasmussen, P. Thostrup, L.M. Molina, E. Laegsgaard, I. Steusgaard,

- B. Hammer, and F. Besenbacher. Oxygen vacancies on $\text{TiO}_2(110)$ and their interaction with H_2O and O_2 : A combined high-resolution STM and DFT study. *Surf. Sci.*, 598:226–245, 2005.
- [35] H. Over, M. Knapp, E. Lundgreen, A.P. Seitsonen, M. Schmid, and P. Varga. Visualization of Atomic Processes on Rutheniumdioxide using Scanning Tunneling Microscopy. *Chem. Phys.Chem*, 5:167–174, 2004.
- [36] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, J. Wang, C. Fan, K. Jacobi, H. Over, and G. Ertl. Characterization of Various Oxygen Species on an Oxide Surface: $\text{RuO}_2(110)$. *J. Phys. Chem. B*, 105:3752–3758, 2001.
- [37] H. Over, A.P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid, and P. Varga. Direct imaging of catalytically important processes in the oxidation of CO over $\text{RuO}_2(110)$. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:11807–11808, 2001.
- [38] J. Wang, C.Y. Fan, Q. Sun, K. Reuter, K. Jacobi, M. Scheffler, and G. Ertl. Surface coordination chemistry: Dihydrogen versus hydride complexes on $\text{RuO}_2(110)$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42:2151–2154, 2003.
- [39] M. Knapp, D. Crihan, A.P. Seitsonen, E. Lundgren, A. Resta, J.N. Andersen, and H. Over. Complex Interaction of Hydrogen with $\text{RuO}_2(110)$ Surface. *J. Phys. Chem. C*, 111:5363–5373, 2007.
- [40] K.L. Kostov, W. Widdra, and D. Menzel. Hydrogen on $\text{Ru}(001)$ revisited: vibrational structure, adsorption states, and lateral coupling. *Surf. Sci.*, 560:130–144, 2004.
- [41] P. Feulner and D. Menzel. The adsorption of hydrogen on Ruthenium(001): Adsorption states, dipole moments and kinetics of adsorption and desorption. *Surf. Sci.*, 154:465–488, 1985.
- [42] M. Knapp. *Die Schlüsselrolle des Wasserstoffs im Reaktionsverhalten einer oxidischen Katalysatoroberfläche am Beispiel von $\text{RuO}_2(110)$* . PhD thesis, JLU Gießen, 2006.
- [43] M. Knapp, D. Crihan, A. P. Seitsonen, A. Resta, E. Lundgren, J. N. Andersen, M. Schmid, P. Varga, and H. Over. Unusual process of water formation

- on RuO₂(110) by hydrogen exposure at room temperature. *J. Phys. Chem. B*, 110(29):14007–14010, July 2006.
- [44] H. Over, A.P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Wiklund, and J.N. Andersen. Spectroscopic characterization of catalytically active surface sites of a metallic oxide. *Chem. Phys. Lett.*, 342:467–472, 2001.
- [45] H. Over, A.P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Smedh, and J.N. Andersen. On the origin of the Ru-3d_{5/2} satellite feature from RuO₂(110). *Surf. Sci.*, 504:L196–L200, 2002.
- [46] Q. Sun, K. Reuter, and K. Scheffler. Effect of a humid environment on the surface structure of RuO₂(110). *Phys. Rev. B*, 67:205424–7, 2003.
- [47] Q. Sun, K. Reuter, and K. Scheffler. Hydrogen adsorption on RuO₂(110): Density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 70:235402–14, 2004.
- [48] P. Dudin, A. Barinov, L. Gregoratti, M. Kiskinova, F. Esch, C. Dri, C. Afrieh, and G. Comelli. Initial Oxidation of a Rh(110) Surface Using Atomic or Molecular Oxygen and Reduction of the Surface Oxide by Hydrogen. *J. Phys. Chem. B*, 109:13649–13655, 2005.
- [49] I. Nishiyama, H. Oizumi, K. Motai, A. Izumi, T. Ueno, H. Akiyama, and A. Namiki. Reduction of oxide layer on Ru surface by atomic-hydrogen treatment. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 23:3129–3131, 2005.
- [50] E.V. Jelenkovic, K.Y. Tong, W.Y. Cheung, and S.P. Wong. Degradation of RuO₂ thin films in hydrogen atmosphere at temperatures between 150 C and 250 C. *Microelectronics Reliability*, 43:49–55, 2003.
- [51] Y. Matsui, M. Hiratni, and S. Kimura. Hydrogen reduction of RuO₂ electrode prepared by DC reactive sputtering. *J. Mater. Sci.*, 35:4093–4098, 2000.
- [52] E.R. Kötz and S. Stucky. Ruthenium dioxide as a hydrogen-evolving cathode. *J. Appl. Electrochem.*, 17:1190–1197, 1987.
- [53] T.E. Madey, N.S. Faradzhev, B.V. Yakshinskiy, and N.V. Edwards. Surface phenomena related to mirror degradation in extreme ultraviolet (EUV) lithography. *Appl. Surf. Sci.*, 253:1691–1708, 2006.

- [54] H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid, and P. Varga. Experimental and simulated STM images of stoichiometric and partially reduced RuO₂(110) surfaces including adsorbates. *Surf. Sci.*, 515:143–156, 2002.
- [55] H. Over and M. Muhler. Catalytic CO oxidation over ruthenium - bridging the pressure gap. *Progr. Surf. Sci.*, 72:3–17, 2003.
- [56] C. Y. Fan, J. Wang, K. Jacobi, and G. Ertl. The oxidation of CO on RuO₂(110) at room temperature. *J. Chem. Phys.*, 114:10058–10062, 2001.
- [57] S.H. Kim, U.A. Paulus, Y. Wang, J. Wintterlin, K. Jacobi, and G. Ertl. Interaction of CO with the stoichiometric RuO₂(110) surface. *J. Chem. Phys.*, 119:9729–9736, 2003.
- [58] J. Wang, C.Y. Fan, K. Jacobi, and G. Ertl. Adsorption and reaction of CO on RuO₂(110) surfaces. *Surf. Sci.*, 481:113–118, 2000.
- [59] U. Nieken and O. Watzenberger. Periodic operation of the Deacon process. *Chem. Eng. Sci.*, 54:2619–2626, 1999.
- [60] M.W.M. Hisham and S.W. Benson. Thermochemistry of the Deacon Process. *J. Phys. Chem.*, 99:6194–6198, 1995.
- [61] F. Hine, M. Nozaki, and Y. Kurate. Bench Scale experiments of recovery of chlorine from waste gas. *J. Electrochem. Soc.*, 131:2834–2839, 1984.
- [62] V. Barmashenko and J. Jörissen. Recovery of chlorine from dilute hydrochloric acid by electrolysis using a chlorine resistant anion exchange membrane. *J. Appl. Electrochem.*, 35:1311–1319, 2005.
- [63] M. Knapp, D. Crihan, A.P. Seitsonen, and H. Over. Hydrogen Transfer Reaction on the Surface of on Oxide Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:3236–3237, 2005.
- [64] K. Jacobi, Y. Wang, and G. Ertl. Interaction of hydrogen with RuO₂(110) surfaces: Activity differences between various oxygen species. *J. Phys. Chem. B*, 110:6115–6122, 2006.
- [65] K. Jacobi, Y. Wang, and G. Ertl. Reply to Comment on Interaction of Hydrogen with RuO₂(110) Surfaces: Activity Differences between Various Oxygen Species. *J. Phys. Chem. B*, 110:22948–49, 2006.

- [66] M. Benoit, D. Marx, and M. Parrinello. Tunnelling and zero-point motion in high-pressure ice. *Nature*, 392:258–261, 1998.
- [67] B.Z. Zhan, M.A. White, T.K. Sham, J.A. Pincock, R.J. Doucet, K.V.R. Rao, K.N. Robertson, and T.S. Cameron. Zeolite-Confined Nano-RuO₂: A Green, Selective and Efficient Catalyst for Aerobic Alcohol Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:2195–99, 2003.
- [68] U. Diebold, W. Hebenstreit, G. Leonardelli, M. Schmid, and P. Varga. High Transient Mobility of Chlorine on TiO₂(110): Evidence for Cannon-Ball Trajectories of Hot Adsorbates. *Phys. Rev. Lett.*, 81:405–408, 1998.
- [69] E.L.D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, H. Geisler, C.A. Ventrice Jr., D.A. Hite, P.T. Sprunger, and U. Diebold. The adsorption of chlorine on TiO₂(110) studied with scanning tunneling microscopy and photoemission spectroscopy. *Surf. Sci.*, 505:336–348, 2002.
- [70] D. Vogtenhuber, R. Podlucky, and J. Redinger. Ab initio study of atomic Cl adsorption on stoichiometric and reduced rutile TiO₂(110) surfaces. *Surf. Sci.*, 454-456:369–373, 2000.
- [71] A.P. Seitsonen. Unveröffentlichte DFT-Rechnungen, 2007.
- [72] R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeirotos, D. Teschner, E. Vass, P. Schnörch, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, S. Lizzit, P. Dudin, A. Barinov, and M. Kiskinova. Monitoring in situ catalytically active states of Ru catalysts for different methanol oxidation pathways. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:3648–3657, 2007.
- [73] S. Zweidinger. Unveröffentlichte Experimente.
- [74] Y.D. Kim. *Atomic-Scale Structure and Catalytic Reactivity of RuO₂*. PhD thesis, FU Berlin, 2000.
- [75] Y.D. Kim, A.P. Seitsonen, and H. Over. Adsorption characteristics of CO and N₂ on RuO₂(110). *Phys. Rev. B*, 63:115419, 2001.
- [76] C.H.F. Peden and D.W. Goodman. Kinetics of CO Oxidation over Ru(0001). *J. Phys. Chem.*, 90:1360–1365, 1986.

- [77] C. H. F. Peden, D. W. Goodman, M. D. Weisel, and F. M. Hoffmann. In-situ FT-IRAS study of the CO oxidation reaction over Ru(001) : I. Evidence for an Eley-Rideal mechanism at high pressures? *Surface Science*, 253(1-3):44–58, August 1991.
- [78] C. Stampfl, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler, and G. Ertl. Structure and stability of a High-Coverage (1x1) Oxygen Phase on Ru(0001). *Phys. Rev.Lett.*, 77:3371–3374, 1996.
- [79] A. Boettcher, M. Rogozia, H. Niehus, H. Over, and G. Ertl. Transient Experiments on CO₂ Formation by the CO Oxidation Reaction over Oxygen-Rich Ru(0001) Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 103:6267–6271, 1999.
- [80] S. Wendt, A.P. Seitsonen, Y.D. Kim, M. Knapp, H. Idris, and H. Over. Complex redox chemistry on the RuO₂(110) surface: experiment and theory. *Surf. Sci.*, 505:137–152, 2002.
- [81] A. P. Seitsonen, Y. D. Kim, M. Knapp, S. Wendt, and H. Over. CO adsorption on the reduced RuO₂(110) surface: Energetics and structure. *Phys. Rev. B*, 65(3):035413, December 2001.
- [82] P. Thiel and T. Madey. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects. *Surf. Sci. Rep.*, 7:211–385, 1982.
- [83] M. Henderson. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surf. Sci. Rep.*, 46:1–308, 2002.
- [84] P.J. Schmitz, J.A. Polta, S.L. Chang, and P.A. Thiel. Isotope Effect in Water Desorption from Ru(001). *Surf. Sci.*, 186:219–231, 1987.
- [85] H. Ogasawara, J. Yoshinobu, and M. Kawai. Clustering behavior of water (D₂O) on Pt(111). *J. Chem. Phys.*, 111:7003–7009, 1999.
- [86] V.E. Henrich and P.A. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 1994.
- [87] C.E. Nelson, J.W. Elam, M.A. Cameron, M.A. Tolbert, and S.M. George. Desorption of H₂O from a hydroxylated single-crystal α -Al₂O₃(0001) surface. *Surf. Sci.*, 416:341–353, 1998.

- [88] A.M. De Asha, J.T.S. Critchley, and R.M. Nix. Molecular adsorption characteristics of lanthanum oxide surfaces: the interaction of water with oxide overlayers grown on Cu(111). *Surf. Sci.*, 405:201–214, 1998.
- [89] J.W. Elam, C.E. Nelson, M.A. Cameron, M.A. Tolbert, and S.M. George. Adsorption of H₂O on a Single-Crystal α -Al₂O₃(0001) Surface. *J. Phys. Chem. B*, 102:7008–7015, 1998.
- [90] J.L. Mackay and V.E. Henrich. Electronic properties of CoO(100) surfaces: Defects and chemisorption. *Phys. Rev. B*, 39:6156–69, 1989.
- [91] V.A. Gercher and D.F. Cox. Water adsorption on stoichiometric and defective SnO₂(110) surfaces. *Surf. Sci.*, 322:177–184, 1995.
- [92] P. Liu, T. Kendelewicz, G.E. Brown Jr., E.J. Nelson, and S.A. Chambers. Reaction of water vapor with α -Al₂O₃(0001) and α -Fe₂O₃(0001) surfaces: synchrotron X-ray photoemission studies and thermodynamic calculations. *Surf. Sci.*, 417:53–65, 1998.
- [93] M.A. Henderson. Structural Sensitivity in the Dissociation of Water on TiO₂ Single-Crystal Surfaces. *Langmuir*, 12:5093–5098, 1996.
- [94] R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, , and F. Besenbacher. Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO₂(110). *Phys. Rev. Lett.*, 87:266104–4, 2001.
- [95] O. Dulub, B. Meyer, and U. Diebold. Observation of the Dynamical Change in a Water Monolayer Adsorbed on a ZnO Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 95:136101–4, 2005.
- [96] Y. Wang, M. Muhler, and Ch. Wöll. Spectroscopic evidence for the partial dissociation of H₂O on ZnO(10 $\bar{1}$ 0). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:1521–1524, 2006.
- [97] B. Meyer, H. Rabaa, and D. Marx. Water adsorption on ZnO(10 $\bar{1}$ 0): from single molecules to partially dissociated monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:1513–1520, 2006.

- [98] M. A. Henderson and S. A. Chambers. HREELS, TPD and XPS study of the interaction of water with the α -Cr₂O₃(001) surface. *Surf. Sci.*, 449:135–150, 2000.
- [99] M.B. Hugenschmidt, L. Gamble, and C.T. Campbell. The interaction of H₂O with a TiO₂(110) surface. *Surf. Sci.*, 302:329–340, 1994.
- [100] M.A. Henderson. An HREELS and TPD study of water on TiO₂(110): the extent of molecular versus dissociative adsorption. *Surf. Sci.*, 355:151–166, 1996.
- [101] D. Brinkley, M. Dietrich, T. Engel, P. Farrall, G. Gantner, A. Schafer, and A. Szuchmacher. A modulated molecular beam study of the extent of H₂O dissociation on TiO₂(110). *Surf. Sci.*, 395:292–306, 1998.
- [102] A. Lobo and H. Conrad. Interaction of H₂O with the RuO₂(110) surface studied by HREELS and TDS. *Surf. Sci.*, 523:279–286, 2003.
- [103] M. M. Thiam, T. Kondo, N. Horimoto, H. S. Kato, and M. Kawai. Initial Growth of the Water Layer on (1×1)-Oxygen-Covered Ru(0001) in comparison with that on Bare Ru(0001). *J. Phys. Chem. B*, 109:16024–16029, 2005.
- [104] C. Benndorf and C. Nöbl. H₂O Adsorption on Oxygen-Dosed Ni(110): Formation and Orientation of OH(ad). *Surf. Sci.*, 138:292–304, 1984.
- [105] M. Henderson. Evidence for bicarbonate formation on vacuum annealed TiO₂(110) resulting from a precursor-mediated interaction between CO₂ and H₂O. *Surf. Sci.*, 400:203–219, 1998.
- [106] A. C. M. van den Broek, J. van Grondelle, and R. A. van Santen. Determination of Surface Coverage of Catalysts: Temperature Programmed Experiments on Platinum and Iridium Sponge Catalysts after Low Temperature Ammonia Oxidation. *J. Catal.*, 185:297–306, 1999.
- [107] H. Mortensen, L. Diekhöner, A. Baurichter, E. Jensen, and A. C. Luntz. Dynamics of ammonia decomposition on Ru(0001). *J. Chem. Phys.*, 113:6882–6887, 2000.

- [108] Y. Wang, A. Lafosse, and K. Jacobi. Stepwise dehydrogenation of NH_3 at the $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ surface. *Surf. Sci.*, 507-510:773–777, 2002.
- [109] Y.-M. Sun, D. Sloan, H. Ihm, and J.M White. Electron-induced surface chemistry: Produktion and characterization of NH_2 and NH species on $\text{Pt}(111)$. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14:1516–1521, 1996.
- [110] C.J. Weststrate, J.W. Bakker, E.D.L. Rienks, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Baraldi, C.P. Vinod, and B.E. Nieuwenhuys. NH_3 adsorption and decomposition on $\text{Ir}(110)$: A combined temperature programmed desorption and high resolution fast x-ray photoelectron spectroscopy study. *J. Chem. Phys.*, 122:184705–13, 2005.
- [111] C.J. Weststrate, J.W. Bakker, E.D.L. Rienks, J.R. Martinez, C.P. Vinod, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Baraldi, and B.E. Nieuwenhuys. Selective NH_3 oxidation on (110) and (111) iridium surfaces. *J. Catal.*, 235:92–102, 2005.
- [112] D.M. Thornburg and R.J. Madix. Cleavage of N-H Bonds by active oxygen on $\text{Ag}(110)$. I. Ammonia. *Surf. Sci.*, 220:268–294, 1989.
- [113] B. Afsin, P.R. Davies, A. Pashusky, M.W. Roberts, and D. Vincent. Reaction pathways in the oxydehydrogenation of ammonia at $\text{Cu}(110)$ surfaces. *Surf. Sci.*, 284:109–120, 1993.
- [114] E. Laksono, A. Galtayries, C. Argile, and P. Marcus. Adsorption of NH_3 on oxygen pre-treated $\text{Ni}(111)$. *Surf. Sci.*, 530:37–54, 2003.
- [115] D.P. Sobczyk, A.M. de Jong, E.J.M. Hensen, and R.A. van Santen. Activation of ammonia dissociation by oxygen on platinum sponge studied with positron emission profiling. *J. Catal.*, 219:156–166, 2003.
- [116] H. Guo, D. Chrysostomou, J. Flowers, and F. Zaera. Effect of Coadsorbed Oxygen on the Chemistry of Ammonia over $\text{Ni}(110)$ Single-Crystal Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 107:502–511, 2003.
- [117] L. Gang, B.G. Anderson, J. van Grondelle, R.A. van Santen, W.J.H. van Gennip, J.W. Niemantsverdriet, P.J. Kooyman, A. Knoester, and H.H. Brongersma. Alumina Supported Cu-Ag Catalysts for Ammonia Oxidation to Nitrogen at Low Temperature. *J. Catal.*, 206:60–70, 2002.

- [118] G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp. *Handbook of Heterogenous Catalysis*. Wiley, New York, 1997.
- [119] W.D. Mieher and W. Ho. Thermally activated oxidation of NH_3 on Pt (111) : intermediate species and reaction mechanisms. *Surf. Sci.*, 322:151–167, 1995.
- [120] M. Baerns, R. Imbihl, V.A. Kondratenko, R. Kraehnert, W.K. Offermans and R.A. van Santen, and A. Scheibe. Bridging the pressure and material gap in the catalytic ammonia oxidation: structural and catalytic properties of different platinum catalysts. *J. Catal.*, 232:226–238, 2005.
- [121] J.M. Bradley, A. Hopkinson, and D.A. King. Control of a Biphasic Surface Reaction by Oxygen Coverage: The Catalytic Oxidation of Ammonia over Pt(100). *J. Phys. Chem.*, 99:17032, 1995.
- [122] O. Nilsen, A. Kjekshus, and H. Fjellvag. Reconstruction and loss of platinum catalyst during oxidation of ammonia. *Appl. Catal. A*, 207:43–54, 2001.
- [123] L. Hannevold, O. Nilsen, A. Kjekshus, and H. Fjellvag. Reconstruction of platinum-rhodium catalysts during oxidation of ammonia. *Appl. Catal. A*, 284:163–176, 2005.
- [124] V.A. Sadykov, L.A. Isupova, I.A. Zolotarskii, L.N. Bobrova, A.S. Noskov, V.N. Parmon, E.A. Brushtein, T.V. Telyatnikova, V.I. Chernyshev, and V.V. Lunin. Oxide catalysts for ammonia oxidation in nitric acid production: properties and perspectives. *Appl. Catal. A*, 204:59–87, 2000.
- [125] J. Perez-Ramirez and B. Vigeland. Perovskite Membranes in Ammonia Oxidation: Towards Process Intensification in Nitric Acid Manufacture. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44:1112–1115, 2005.
- [126] Y. Wang, K. Jacobi, W.-D. Schöne, and G. Ertl. Catalytic Oxidation of Ammonia on $\text{RuO}_2(110)$ Surfaces: Mechanism and Selectivity. *J. Phys. Chem. B*, 109:7883–7893, 2005.
- [127] A. P. Seitsonen, D. Crihan, M. Knapp, A. Resta, E. Lundgren, J. N. Andersen, and H. Over. Reaction Mechanism of Ammonia Oxidation over $\text{RuO}_2(110)$. In preparation.

- [128] C. Benndorf and T.E. Madey. Adsorption and Orientation of NH_3 on Ru(001). *Surf. Sci.*, 135:164–183, 1983.
- [129] K. Jacobi, Y. Wang, C.Y. Fan, and H. Dietrich. Adsorption and thermal dehydrogenation of ammonia on Ru(11 $\bar{2}$ 1). *J. Chem. Phys.*, 115:4306–4313, 2001.
- [130] J.R. Rostrupnielsen and J.H.B. Hansen. CO_2 -Reforming of Methane over Transition Metals. *J. Catal.*, 144:38–49, 1993.
- [131] C.J. Weststrate, J.W. Bakker, E.D.L. Rienks, C.P. Vinod, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Baraldi, and B.E. Nieuwenhuys. The role of O_{ad} in the decomposition of NH_3 adsorbed on Ir(110): a combined TPD and high-energy resolution fast XPS study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:2629–2634, 2005.