Kapitel 4

Einführung in die Problematik der CO-Oxidation auf Ruthenium

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt in erster Linie die Wechselwirkung von Sauerstoff mit Ruthenium. Hintergrund dieser Untersuchungen ist die Kohlenmonoxid-Oxidation mit Ruthenium als Katalysator. Zum Verständnis dieser Reaktion ist das Verhalten von Ruthenium in Anwesenheit von Sauerstoff ein erster, wichtiger Schritt.

Die CO-Oxidation ist wegen ihrer Einfachheit eine wichtige Modellreaktion der Katalyseforschung, findet aber auch in jedem Autoabgaskatalysator statt. Ruthenium wird allerdings trotz seiner hohen Aktivität weder dort noch in anderen industriellen Anwendungen in nennenswertem Umfang eingesetzt: Zum einen ist Ruthenium das seltenste der Platinmetalle, zum anderen bildet es die flüchtigen Oxide RuO_3 und RuO_4, die im Laufe der Zeit zu einem erheblichen Schwund an Katalysatormaterial führen würden und überdies noch giftig sind.

In der Grundlagenforschung hingegen ist Ruthenium in den letzten Jahren auf großes Interesse gestoßen, denn dort tritt das am Beginn der Arbeit diskutierte „pressure gap“ besonders deutlich zu Tage, wie die folgenden Abschnitte zeigen werden. Zentrale Hypothese der bisherigen Untersuchungen ist, dass die aktive Phase des Katalysators bei realistischen Drücken nicht das Metall selbst, sondern ein Oxid ist, von dem man annimmt, dass es sich unter Reaktionsbedingungen bildet. Trotz der vielfältigen Arbeiten zur CO-Oxidation auf Ruthenium wurde das Verhalten von Ruthenium unter hohen Drücken bisher - abgesehen von den im folgenden zitierten Umsatzmessungen - mit keiner echten *in-situ*-Methode studiert. Deshalb bot sich dieses System für erste Messungen mit dem neuen Hochdruck-Rastertunnelmikroskop an.

Dieses Kapitel soll einen kurzen Überblick über den Stand der Forschung geben, wobei Details - soweit relevant - erst in den experimentellen Kapiteln diskutiert werden.

4.1 Vergleich mit anderen Platinmetallen

In Durchflussreaktoren lassen sich mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie Reaktionsraten und damit Aktivitäten von Katalysatoren bestimmen. Ein Maß für die katalytische Aktivität ist die sog. *turn-over frequency* (TOF), die die Reaktionsrate pro Oberflächenatom des Katalysators angibt [59]. Cant et al. [60] führten solche Messungen bei Normaldruck an Modellkatalysatoren durch, bei denen verschiedene Platinmetalle auf Trägermaterialien (Silikaten und Aluminiumoxid) abgeschieden wurden. Wie Abb. 4.1 a) zeigt, ist Ruthenium unter diesen Bedingungen der beste Katalysator für die CO-Oxidation. Im Gegensatz zu den anderen Metallen ist die TOF über Ruthenium jedoch nicht stabil, sondern fällt von einem höheren Anfangswert stetig ab, um erst nach Stunden einen stabilen Wert zu erreichen. Untersuchungen von Peden, Goodman et al. bei Gasdrücken von einigen Torr bestätigten die hohe Reaktivität von Ruthenium und führten darüber hinaus zu der Erkenntnis, dass die höchsten Reaktionsraten auf Ruthenium bei großem Sauerstoffüberschuss erzielt werden, während z.B. Rhodium unter solch stark oxidierenden Bedingungen deaktiviert wird [61, 62].

Messungen unter Vakuumbedingungen (Abb. 4.1 b) zeichnen ein ganz anderes Bild: Vergleicht man die Reaktionsraten über Einkristallen derselben Metalle bei Gasdrücken im Bereich von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar, so erweist sich Ruthenium als der schlechteste Katalysator von allen [63]. Auch hier ist die Aktivität von Ruthenium nicht konstant, sondern sinkt von einem anfänglich etwas höheren Wert ab. In [64] wird die maximale Reaktionswahrscheinlichkeit auf Ruthenium mit 5% derer auf Rhodium angegeben.

Das Verhalten im Vakuum läßt sich einfach verstehen, wenn man die Bindungsenergien von Sauerstoff auf den Einkristalloberflächen der verschiedenen Metalle betrachtet: Sie nimmt von Platin über Palladium, Rhodium, Iridium bis Ruthenium kontinuierlich zu. Geht man davon aus, dass die CO-Oxidation auf diesen Oberflächen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ablaufen, müssen beide Reaktionspartner zunächst auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren, bevor sie durch Diffusion zueinander finden, reagieren und schließlich als CO_2 desorbieren. Auf Ruthenium ist die Bindungsenergie des atomar gebundenen Sauerstoffs bereits so groß, dass die Reaktionsbarriere erst bei relativ hohen Temperaturen genügend klein wird. Bei diesen Temperaturen ist aber die Bedeckung des schwächer gebundenen CO zu gering, um eine hohe Reaktionsrate zu erzielen. Zum Vergleich: Bei einer Bedeckung von $\theta = 0.25$[1] bildet Sauerstoff sowohl auf Pt(111) als auch auf Ru(0001) eine (2×2)-Überstruktur, ist im ersten Fall aber (bezogen auf das O-Atom in der Gasphase) mit maximal 3.7 eV gebunden [65], während im zweiten Fall Werte im Bereich von $4.4\,\mathrm{eV} - 5.87\,\mathrm{eV}$ angegeben werden [66, 67, 68, 69, 70]. Dass Platin trotz seiner im Vergleich zu Palladium geringeren Bindungsenergie nicht die höchste Reaktivität aufweist, liegt daran, dass man noch einen zweiten Effekt berücksichtigen muss: Mit schwächer werdender Bindungsenergie sinkt die Adsorptionsrate und die Sauerstoffbedeckung wird zu niedrig. Trotz geringerer Reaktionsbarriere erhält man eine kleinere Umsatzrate.

[1] Die Bedeckung θ wird hier verstanden als die Zahl der Adsorbatteilchen pro Einheitszelle.

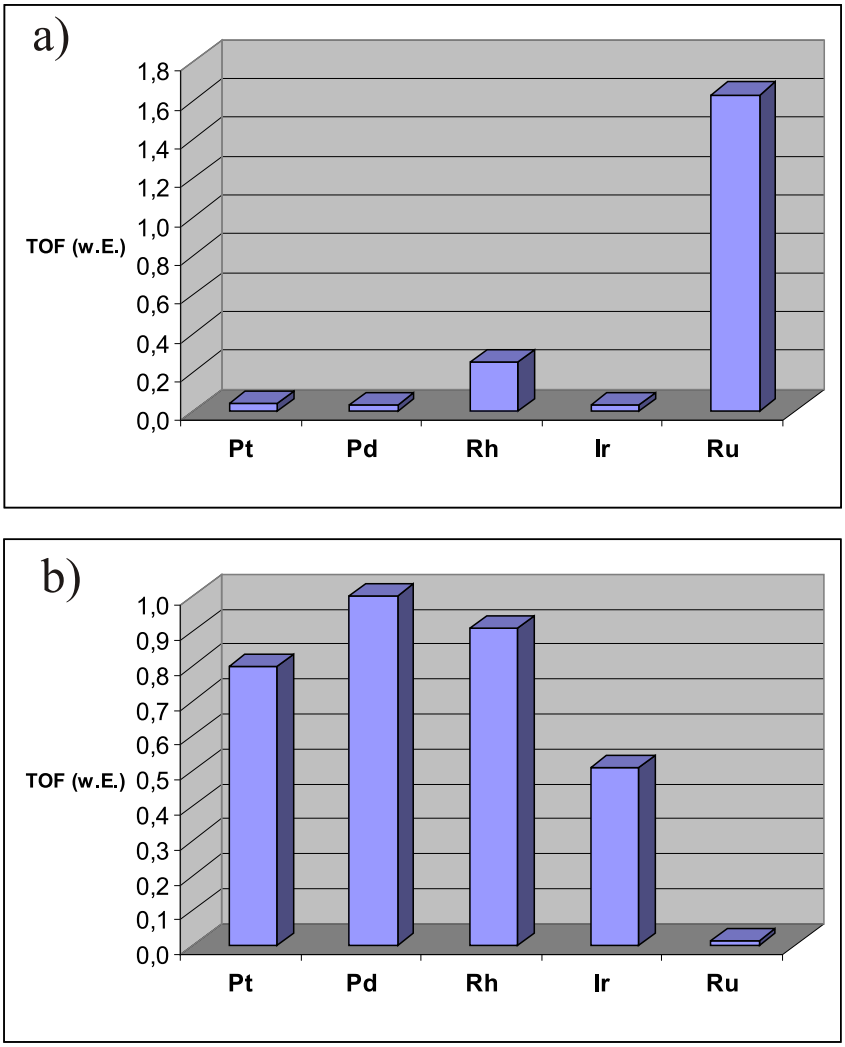

Abbildung 4.1: Aktivität (TOF = *turn-over frequency*) von Ruthenium als Katalysator für die CO-Oxidation im Vergleich zu anderen Platinmetallen a) bei Normaldruck [60] und b) im Vakuum [63]. Die Aktivitäten in b) sind auf die von Pd normiert.

Das Verständnis der hohen Aktivität von Ruthenium bei hohen Drücken ist das Ziel vieler Arbeiten der letzten Jahre gewesen. Dabei stand meist die Suche nach schwächer gebundenen und somit reaktiveren Sauerstoff-Spezies im Mittelpunkt. Im nächsten Kapitel wird besprochen, welche Strukturen Sauerstoff auf der Ru(0001)-Oberfläche bilden kann. Mit höherer Bedeckung sinkt dabei die Bindungsenergie, aber selbst bei einer Bedeckung von 1 ML[2] ist der Sauerstoff noch zu stark gebunden, um die hohe Reaktivität von Ru erklären zu können. Der entscheidende Schritt zur Lösung dieses Rätsels war die Erkenntnis, dass Sauerstoff unter Reaktionsbedingungen nicht einfach nur auf der Ru(0001)-Oberfläche adsorbiert, sondern diese auch tiefgreifend modifiziert.

[2]ML = *Monolage*

4.2 $RuO_2(110)$ als aktive Phase für die CO-Oxidation

Bereits Feldionen-Mikroskopie-Studien von Cranstoun und Pyke [71, 72] aus den siebziger Jahren zeigen, dass hemisphärische Ruthenium-Proben in einer Sauerstoffatmosphäre von 10^{-1} torr ab einer Temperatur von 600 K oxidieren, bei höheren Temperaturen auch facettieren (vornehmlich in (0001)- und $(\bar{1}011)$-Facetten) und dann von einer kristallinen RuO_2-Schicht überzogen sind. Wie neuere SERS[3]-Studien von Luo et al. [73] demonstrieren, bildet sich dieser Oxidfilm in Anwesenheit von Wasserdampf sogar schon bei Raumtemperatur. Es ist also davon auszugehen, dass metallisches Ruthenium unter realkatalytischen Reaktionsbedingungen zumindest teilweise von einem solchen Oxidfilm belegt ist.

Gleichzeitig wurde in Molekularstrahl-Untersuchungen an einem Ru(0001)-Einkristall von Böttcher et al. [74] ein Anstieg der CO/CO_2-Konversionsrate um zwei Größenordnungen auf einen Wert von 1% nachgewiesen, wenn die Sauerstoffbedeckung eine Menge entsprechend drei Monolagen übersteigt. Als aktive Phase wurde in Untersuchungen von Over, Kim et al. [13, 75, 76] $RuO_2(110)$ identifiziert, das unter geeigneten Bedingungen epitaktisch auf Ru(0001) aufwächst und den Großteil der Oberfläche bedeckt. Der eigentliche Katalysator ist also nicht das Metall, sondern das Oxid.

4.3 Eigenschaften des Oxidfilms und Nomenklatur der Oberfläche

RuO_2 ist ein metallisches Oxid, dessen spezifischer Widerstand mit $3.5 \cdot 10^{-7}\,\Omega$m bei Raumtemperatur [77] vergleichbar mit dem von metallischem Ruthenium ist[4]. Dieser Umstand ermöglicht es, auch an der stark oxidierten Rutheniumoberfläche Rastertunnelmikroskopie durchzuführen.

Der Oxidfilm wird bei Temperaturen von ca. 700 K und Sauerstoffdrücken im Bereich von 10^{-2} mbar gebildet und zersetzt sich bei noch höheren Temperaturen wieder, was zu einem ausgeprägten Maximum in Sauerstoff-Thermodesorptionsspektren bei ca. 1050 K führt[5] [70]. Dadurch lässt sich der Film im Vakuum durch bloßes Heizen entfernen.

RuO_2 kristallisiert in einer Rutil-Struktur, in der jedes Ru-Atom oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist. Nach einem Modell von Reuter et al. [79] bildet sich die Rutil-Struktur des Films schrittweise: Nach Bildung einer O(1 × 1)-Struktur auf der Ru(0001)-Oberfläche diffundiert weiterer Sauerstoff zwischen die erste und zweite Rutheniumschicht und bildet dort schließlich eine O-Ru-O Trilage, die nur noch schwach an die darunter befindliche, ebenfalls O(1 × 1)-bedeckte Rutheniumlage gebunden ist.

[3]SERS = Surface Enhanced Raman Spectroscopy
[4]Dieser beträgt $1.2 \cdot 10^{-7}\,\Omega$m bei 0° C [78].
[5](vgl. Abb. 6.3)

Durch Expansion dieser Trilage parallel zur Oberfläche erhält man eine Rutilstruktur, deren (110)-Oberfläche in Richtung Vakuum weist (vgl. Abb. 4.2).

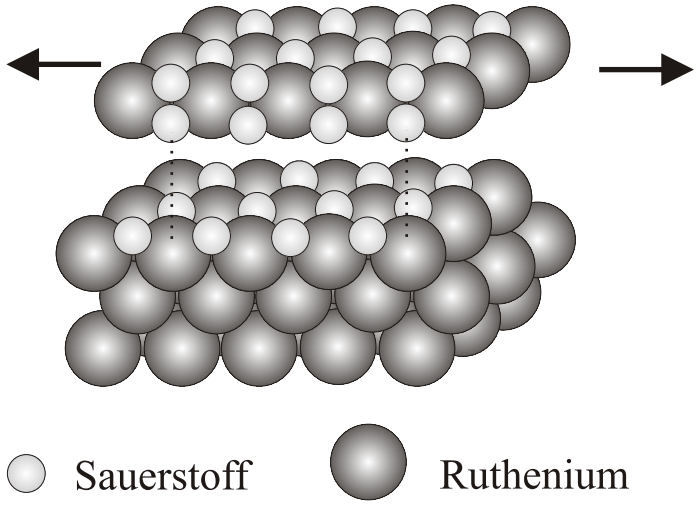

Abbildung 4.2: Modell zur Entstehung des $RuO_2(110)$-Films: Zwei Monolagen Sauerstoff diffundieren zwischen die erste und zweite Rutheniumlage. Eine O-Ru-O-Trilage löst sich ab, darunter befindet sich dann eine $O(1 \times 1)$-bedeckte Ru-Lage. Durch eine Expansion der Trilage entsteht die Rutilstruktur. [79]

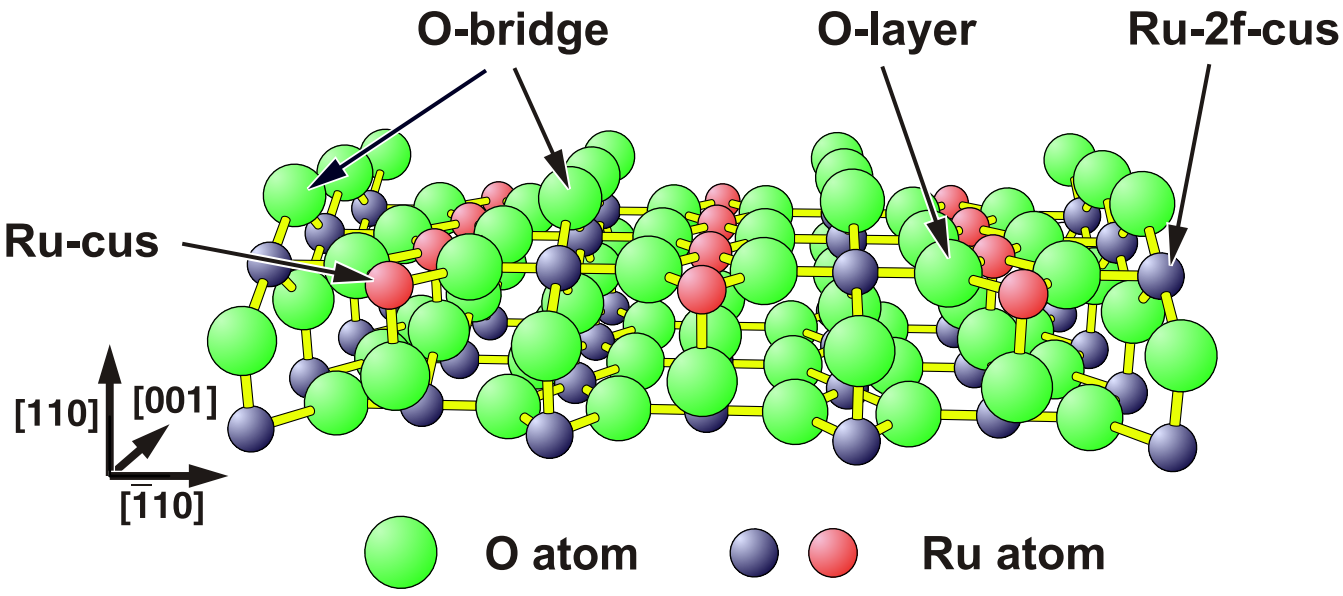

Abbildung 4.3: Modell der stöchiometrischen $RuO_2(110)$ Oberfläche. Im Vergleich zum RuO_2-Volumenkristall sind die Ru_{cus}-Atome unterkoordiniert (*cus*= coordinatively unsaturated) und dadurch besonders reaktiv. [13]

Abbildung 4.3 zeigt die so erhaltene Oberfläche. Das Verhältnis von Ruthenium- zu Sauerstoffatomen beträgt bei dieser Konfiguration genau 1:2, deshalb wird sie in der Literatur als stöchiometrische Oberfläche bezeichnet. Der Abstand der Ru-O-Lagen

Adsorbat-Spezies	Bindungsenergie [eV]	Referenz
O_{bridge}	4.60	[70]
O_{cus}	3.2	[70]
CO über Ru_{2f-cus}	1.04-1.85	[82]
CO über Ru_{cus}	1.46-1.61	[82]

Tabelle 4.1: DFT-Bindungsenergien für Sauerstoff und CO auf der $RuO_2(110)$-Oberfläche. Die Sauerstoff-Werte gelten für eine (1×1)-Bedeckung und sind bezüglich eines O-Atoms in der Gasphase angegeben. Bei CO ist die Spanne der Werte angegeben, die man erhält, wenn man verschiedene Bedeckungsgrade und Koadsorption von Sauerstoff berücksichtigt.

in $\langle 110 \rangle$-Richtung des Oxids (entspricht der $\langle 0001 \rangle$-Richtung des Ru-Substrats) beträgt 3.11 Å [80]. Die Einheitszelle des Oberflächengitters ist rechteckig und hat die Abmessungen 3.11 Å×6.38 Å [13]. In $\langle 001 \rangle$-Richtung verlaufen Reihen von Sauerstoffatomen, die als O_{bridge} bezeichnet werden. Diese sind (wie im Volumen) in Brückenposition über den darunter befindlichen Rutheniumatomen gebunden. Letztere werden als Ru_{2f-cus}-Atome bezeichnet, da sie ohne die O_{bridge}-Atome zweifach unterkoordiniert wären. Die Abkürzung *cus* steht dabei für „coordinatively unsaturated “.

Zwischen den 6.38 Å entfernten O_{bridge}-Reihen liegen Rutheniumatome der zweiten Lage frei, die einfach unterkoordiniert sind und Ru_{cus}- oder Ru_{1f-cus}-Atome genannt werden.

Auf den Ru_{cus}-Plätzen kann weiterer atomarer Sauerstoff adsorbieren, der in *on-top*-Position bindet und deshalb in der Literatur entweder O_{cus} oder O_{on-top} heißt.

Mit O_{bridge} und O_{cus} besitzt die Oxidoberfläche zwei schwächer gebundene, atomare Sauerstoffspezies. Dadurch sinkt die Reaktionsbarriere für die CO-Oxidation so weit, dass diese schon bei Raumtemperatur stattfinden kann. Nach den DFT[6]-Rechnungen in [70] liegen die Werte für die Bindungsenergien für O_{bridge} und O_{cus} mit 4.6 eV und 3.2 eV im Vergleich zu den in der gleichen Veröffentlichung berechneten 5.87 eV für die $O(2 \times 2)$-Struktur auf Ru(0001) deutlich niedriger.

Bei der Reduktion der stöchiometrischen Oberfläche werden die O_{bridge}-Reihen abreagiert. Die so entstandene Oberfläche hat eine planare Geometrie, bei der in $\langle 001 \rangle$-Richtung alternierend Reihen von Ru_{cus} und Ru_{2f-cus} verlaufen. Diese Oberfläche wird als „mild-reduzierte“ Oberfläche bezeichnet (vgl. Abb. 4.4).

Auch CO kann auf der $RuO_2(110)$-Oberfläche sowohl über den Ru_{cus}- als auch den Ru_{2f-cus}-Atomen adsorbieren. Tabelle 4.1 stellt die Bindungsenergien von CO denen von Sauerstoff gegenüber. Die Bindungsenergien des CO hängen dabei von der Bedeckung und Umgebung ab, weshalb ein ganzer Bereich angegeben ist. CO ist auf dem Oxid ebenfalls schwächer gebunden als auf Ru(0001), wo eine Bindungsenergie von 1.8 eV angegeben wird [81].

[6]DFT = *density-functional theory*

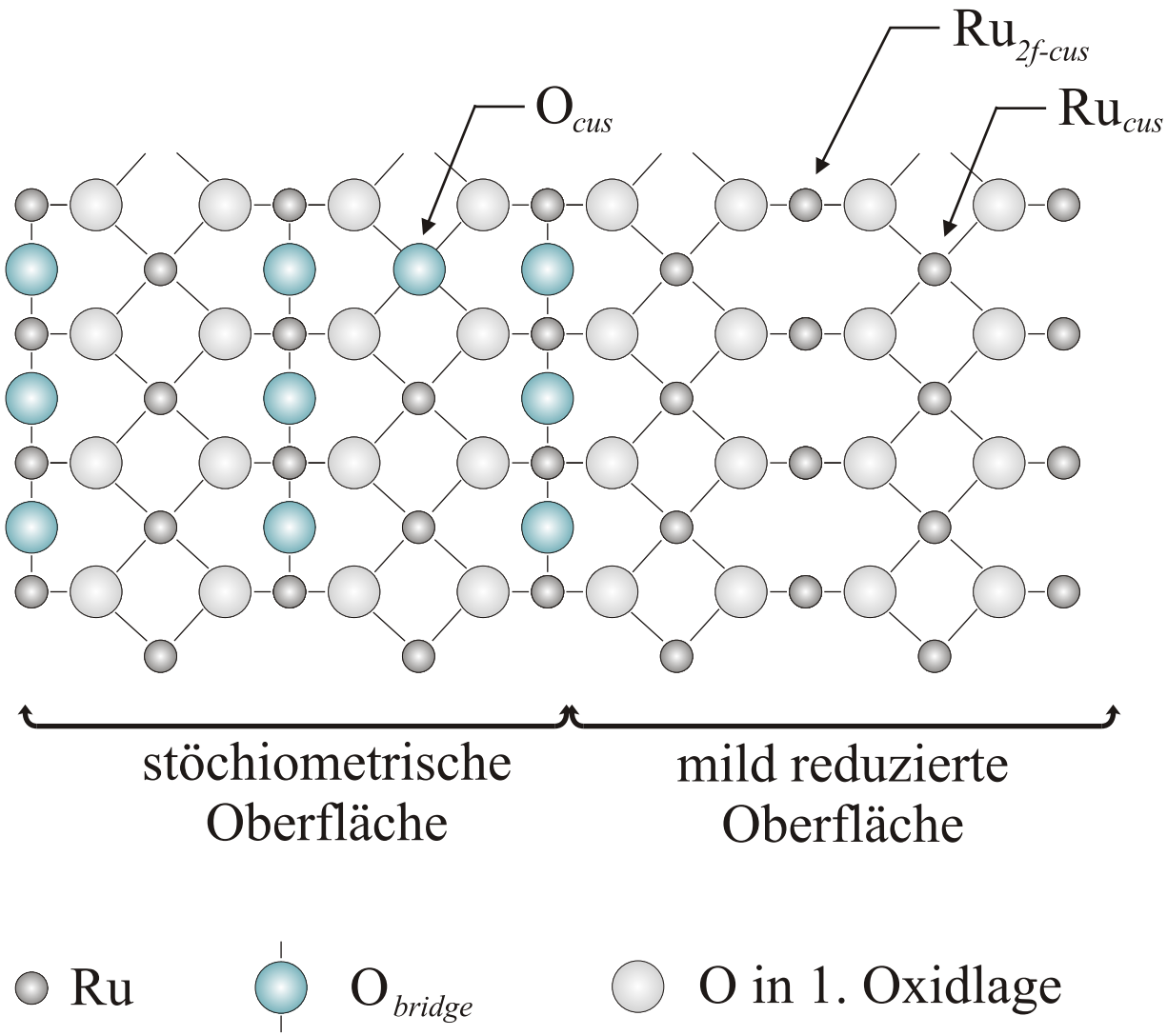

Abbildung 4.4: Aufsicht der stöchiometrischen und mild reduzierten Oberfläche. Zwischen den O_{bridge}-Reihen kann zusätzlich O_{cus} adsorbieren, der in on-top-Position über den Ru_{cus}-Atomen sitzt. CO kann ebenfalls über Ru_{cus} adsorbieren und mit O_{bridge} reagieren. Dadurch entstehen Lücken in den O_{bridge}-Reihen, wo CO ebenfalls in Brückenposition binden kann.

4.4 Reaktionsmechanismus auf $RuO_2(110)$

Bei Raumtemperatur ist CO nur auf der bereits mild reduzierten Oberfläche auf Ru_{cus} stabil. Auf der stöchiometrischen oder noch zusätzlich mit O_{cus} bedeckten Oxidoberfläche kommt es dagegen unmittelbar zur Reaktion und Desorption von CO_2 [83]. Der genaue Reaktionsmechanismus stellt sich dabei nach den bisherigen Untersuchungen folgendermaßen dar: Die maximale Bedeckung für O_{cus} beträgt 75% [84]. Es bleiben also noch Plätze frei, auf denen CO adsorbieren kann. Dieses CO_{cus} ist aber nicht stabil, sondern reagiert sofort entweder mit O_{cus} oder O_{bridge}. HREELS[7]-Messungen in Kombination mit

[7]HREELS = *high resolution electron energy loss spectroscopy*

Reaktionsweg	Reaktionsbarriere [eV]
CO_{cus} (= CO_{on-top} über Ru_{cus})+O_{bridge}	0.7
CO_{bridge} über Ru_{2f-cus} + O_{bridge}	1.3
CO_{bridge} über Ru_{2f-cus} + O_{cus}	0.5

Tabelle 4.2: DFT-Werte für Reaktionsbarrieren aus [86] für verschiedene Reaktionswege der CO-Oxidation auf $RuO_2(110)$.

Isotopenaustauschexperimenten belegen, dass die Reaktion zunächst vorwiegend mit O_{cus} stattfindet, dann erst mit O_{bridge} [85]. Durch die Reaktion mit O_{bridge} entstehen Lücken, in denen CO ebenfalls adsorbieren und mit benachbarten Sauerstoffatomen reagieren kann. In Tabelle 4.2 sind DFT-Reaktionsbarrieren aus [86] für die verschiedenen Reaktionswege zusammengestellt. Nach einer Dosis von ca. 2.4 Langmuir[8] (2.4 L) CO sind sowohl O_{cus} als auch O_{bridge} abreagiert, und es liegt eine mild reduzierte Oberfläche vor, die inaktiv ist, solange kein Sauerstoff angeboten bzw. die Oberfläche durch Heizen reaktiviert wird [85, 86].

Mit diesem Reaktionsmechanismus steht ein Modell zur Verfügung, das in der Lage ist, die hohe Reaktivität von RuO_2 bei Atmosphärendruck zu erklären. Es muss jedoch festgehalten werden, dass die bisherigen Experimente alle unter Vakuum-Bedingungen durchgeführt wurden und somit nicht bewiesen ist, dass unter Reaktionsbedingungen wirklich die $RuO_2(110)$-Oberfläche vorliegt und in der bisher postulierten Weise als Katalysator fungiert. Immerhin treten, je nach Präparationsbedingungen, auch eine $RuO_2(100)$-Oberfläche[9] [87] und ein amorphes Oxid auf. Auch über die Terminierung der $RuO_2(110)$ Oberfläche bei hohen Drücken existierten bisher nur theoretische Studien [88].

Die nächsten beiden Kapitel stellen Experimente vor, die sich dieser Problematik von zwei Seiten nähern: Zum einen wurde die reine Ru(0001)-Oberfläche hohen Sauerstoffdrücken ausgesetzt, um an einem einfachen System den Übergang von den bekannten UHV-Sauerstoff-Strukturen zu einer Hochdruckphase zu studieren. Zum anderen wurde zuvor sauber präpariertes $RuO_2(110)/Ru(0001)$ einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt und das Verhalten mit dem im Vakuum verglichen.

[8] 1 Langmuir ist eine Dosis von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr $\cdot$ s $= 1.33 \cdot 10^{-6}$ mbar $\cdot$ s.

[9] bei Präparationstemperaturen $T > 790$ K