

UHV Technieken in de oppervlaktechemie

Citation for published version (APA):

Borg, H. J., Jong, de, A. M., & Niemantsverdriet, J. W. (1995). UHV Technieken in de oppervlaktechemie. *Novac Blad*, 33, 53-56.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1995

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

UHV TECHNIEKEN

UHV TECHNIEKEN IN DE OPPERVLAKTECHEMIE

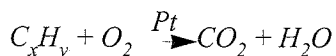
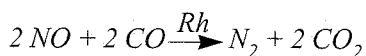
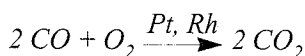
door H.J. Borg, A.M. de Jong en
J.W. Niemantsverdriet

De auteurs zijn werkzaam bij het Schuit Katalyse Instituut aan de Technische Universiteit Eindhoven, Postbus 513, 5600 MB Eindhoven.

Oppervlaktegevoelige technieken gebaseerd op massaspectrometrie zoals temperatuur geprogrammeerde desorptie (TPD) en secundaire ionen massa-spectrometrie (SIMS) spelen een belangrijke rol in het onderzoek naar mechanismes van reacties op éénkristal oppervlakken. Dit wordt geïllustreerd met voorbeelden uit de oppervlaktechemie van de uitlaatgaskatalysator.

De uitlaatgaskatalysator

De driewegkatalysator, welke in de uitlaat van de meeste auto's met benzinemotoren is gemonteerd, bevat twee edelmetalen, platina en rhodium, welke gezamenlijk het uitlaatgas zuiveren van koolmonoxide (CO), stikstofdioxide (NO en NO₂) en allerlei onverbrande koolwaterstoffen. De naam driewegkatalysator slaat op de drie reacties die tegelijkertijd optreden:

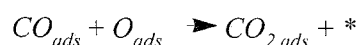


In werkelijkheid is het aantal reacties dat plaatsvindt veel groter dan drie. Ten eerste wordt NO niet alleen door CO tot N₂ gereduceerd, maar ook door allerlei benzinefragmenten en door de hieruit afkomstige waterstof. Ten tweede bestaat elk van de drie gegeven reacties uit meerdere deelreacties, de zogenaamde elementaire stappen. Om dit toe te lichten, zullen we de oxidatie van CO tot CO₂ eens wat beter bekijken.

Het katalytische mechanisme ziet er als volgt uit. Eerst adsorberen CO en O₂ op het oppervlak van platina of rhodium:



waarbij het sterretje een adsorptieplaats op het oppervlak aangeeft. Vervolgens reageren CO en O op het oppervlak tot CO₂ waarbij één adsorptieplaats vrijkomt:



Tenslotte desorbeert het gevormde CO₂ van het oppervlak waarbij nog een adsorptieplaats vrijkomt. De katalytische cyclus kan weer opnieuw beginnen.

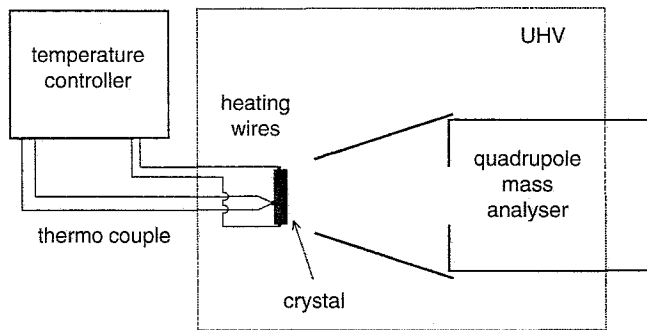
Waarom is een katalysator nodig? De reactie tussen CO en O₂ moleculen kan in de gasfase slechts bij hele hoge temperaturen verlopen. Dit komt doordat de sterke binding tussen de twee zuurstofatomen in O₂ verbroken moet worden, hetgeen veel thermische energie kost. Wanneer het O₂ molecuul op het oppervlak adsorbeert, verzwakt de O-O binding aanmerkelijk en breekt deze bij veel lagere temperaturen. De reden dat een edelmetaal gebruikt wordt, is dat hier de binding tussen het metaal en de zuurstofatomen niet te sterk is, zodat deze gemakkelijk met andere geadsorbeerde moleculen kunnen reageren.

In het algemeen kan gesteld worden dat een reactiemechanisme begrepen wordt als men alle elementaire stappen kent. Voor de CO oxidatie is dit het geval, voor reacties van NO echter nog niet.

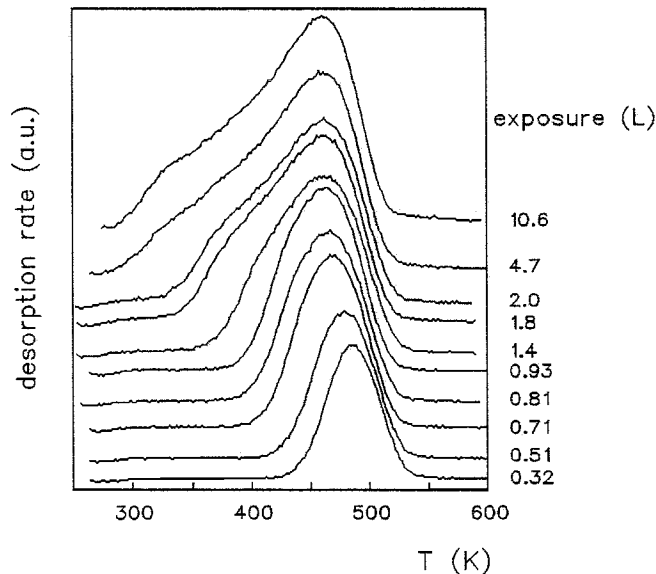
Hoe bestudeer je elementaire oppervlaktereacties?

Welke technieken zijn er om elementaire reacties op éénkristaloppervlakken te volgen? Eigenlijk niet zoveel. De gebruikelijke methoden voor het bestuderen van geadsorbeerde moleculen, zoals vibratie- en foto-electronspectroscopie (IR, EELS, XPS, UPS) of ionenverstrooiing, zijn meestal niet snel genoeg om veranderingen van oppervlakteconcentraties op een tijdschaal van seconden te kunnen volgen. Massaspectrometrische technieken zoals thermodesorptie spectroscopie en SIMS zijn daarentegen wel heel geschikt.

Temperatuur geprogrammeerde desorptie (TPD, ook wel thermodesorptie spectroscopie, TDS, genaamd) is een van de meest populaire methoden in de oppervlaktechemie [1]. Figuur 1a geeft aan hoe het werkt: Het te onderzoeken metaal is gemonteerd op de manipulator in een UHV kamer en kan worden verhit door de warmte ontwikkeling in de stroomdraden (heating wires). Een thermokoppel aan de achterzijde van het kristal meet de temperatuur. De TPD meting verloopt als volgt. Bij lage temperatuur (typisch 150 - 200 K) wordt een hoeveelheid gas op het oppervlak geadsorbeerd, vervolgens laat men de temperatuur van het kristal lineair in de tijd oplopen, terwijl de massaspectrometer het type en de hoeveelheid gas detecteert die van het oppervlak desorbeert. In het voorbeeld van Figuur 1b zien we bij welke temperaturen CO van het rhodiumoppervlak afkomt [2]. Merk op dat dit afhangt van de hoeveelheid CO die op het oppervlak aanwezig is. Uit deze spectra kan men met enig rekenwerk bepalen hoe sterk de CO moleculen aan het oppervlak binden (in dit geval 131±4 kJ/mol voor lage CO bedekking). Adsorbeert men een groter molecuul zoals etheen, C₂H₄, dan ziet men in het TPD spectrum voornamelijk



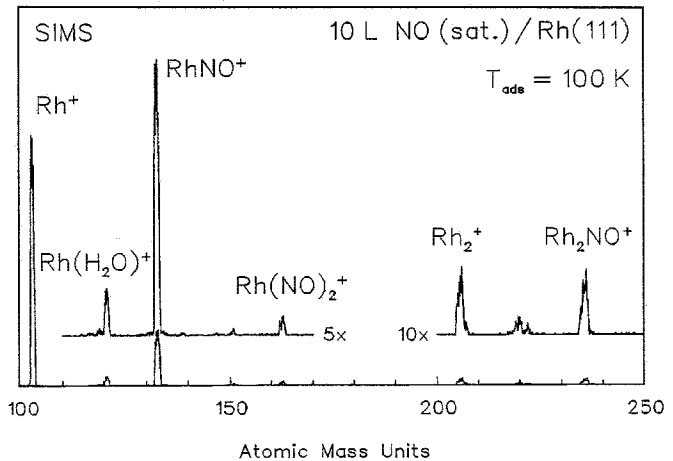
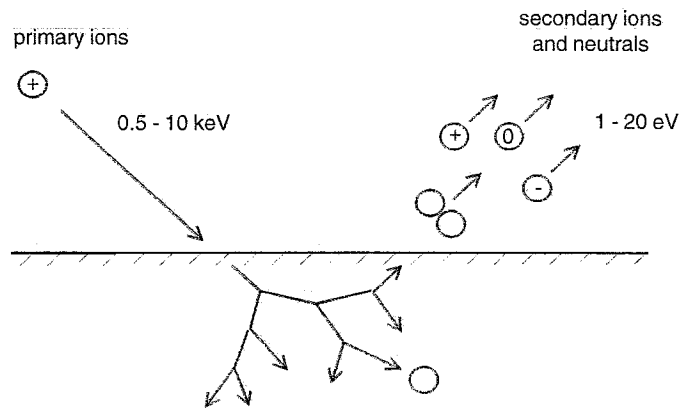
Figuur 1a.
Schema van een opstelling voor temperatuur geprogrammeerde desorptie; tijdens het verwarmen van het kristal worden de van het kristaloppervlak desorberende gassen gedetecteerd met een massaspectrometer.



Figuur 1b.
Een serie TPD metingen van CO op een rhodium (100) oppervlak, voor toenemende hoeveelheden CO (aangegeven in Langmuir; $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{sec}$) [2].

waterstof desorberen, hetgeen betekent dat het etheen op het oppervlak ontleedt. Op deze manier komt men op een indirecte manier al heel wat te weten over wat zich op het oppervlak afspeelt.

Secundaire ionen massaspectrometrie (SIMS) geeft directe informatie over de geadsorbeerde moleculen en hoe hun concentraties ten gevolge van een reactie veranderen [1]. Figuur 2 schetst het principe van SIMS: Een laag energetische bundel Ar^+ ionen valt op het oppervlak en de ionen dringen het kristal binnen waar ze hun energie verliezen in botsingen met de atomen van het kristalrooster. Een klein deel van deze energie keert terug naar het oppervlak, waar het leidt tot de emissie van atomen en clusters van atomen in de gasfase. Een deel van deze secundaire (in feite: gesputterde) deeltjes is geïoniseerd en kan direct met een massaspectrometer gedetecteerd worden. Natuurlijk wordt het oppervlak in een SIMS experiment



Figuur 2.
Het principe van secundaire ionen massaspectrometrie: Een primair ion veroorzaakt een botsingscascade in het te onderzoeken materiaal en de energie die terugkeert naar het oppervlak leidt tot de emissie van atomen en clusters van atomen. De geïoniseerde deeltjes worden rechtstreeks met een massaspectrometer gedetecteerd. Rechts een SIMS spectrum van NO geadsorbeerd op een rhodium (111) oppervlak; de intensiteit van de RhNO^+ en Rh_2NO^+ ionen geeft aan hoeveel NO er geadsorbeerd is [3].

beschadigd, maar als de meting onder zogenaamde statische condities wordt uitgevoerd, blijft de schade beperkt tot een paar procent van het oppervlak.

Het SIMS spectrum in Figuur 2 betreft NO geadsorbeerd op rhodium, de pieken van rhodium (atoomgewicht 103) en van de clusters RhNO^+ (massa $103 + 30 = 133$), Rh_2^+ (206) en Rh_2NO^+ (236) zijn duidelijk zichtbaar [3]. De intensiteit van de RhNO^+ en Rh_2NO^+ signalen is een maat voor de hoeveelheid NO op het rhodium-oppervlak, en de verhouding $\text{RhNO}^+/\text{Rh}^+$ is evenredig met de NO concentratie. Als het NO dissocieert, d.w.z. splitst in N en O atomen, zijn deze vooral goed zichtbaar via de clusters Rh_2N^+ en Rh_2O^+ .

Kortom, TPD en SIMS vormen een ideale combinatie voor het volgen van reacties op een oppervlak. SIMS ziet wat er op het oppervlak gebeurt en TPD meet wat er tij-

dens de reactie desorbeert. We zullen deze combinatie gebruiken om elementaire stappen in het mechanisme van NO reacties te onderzoeken welke optreden in de uitlaatgaskatalysator.

Ontleding van NO op het oppervlak van rhodium

We simuleren de rhodiumdeeltjes in de katalysator door een rhodium éénkristal met een (111) oppervlak te gebruiken; dit is het dichtstgestapelde en daardoor meest voorkomende rhodiumoppervlak. De experimenten gaan als volgt [3]: Bij lage temperatuur (100 K) wordt een hoeveelheid NO geadsorbeerd. Vervolgens laten we de temperatuur oplopen tot 800 K en volgen met SIMS de intensiteiten van karakteristieke secundaire ionen voor geadsorbeerd NO (RhNO^+) en de dissociatieproducten N en O (Rh_2N^+ en Rh_2O^+), en met TPD de gassen die vrijkomen, N_2 en eventueel NO. Desorptie van O_2 valt beneden 800 K niet te verwachten, daar O atomen tamelijk sterk binden en pas bij veel hogere temperatuur recombineren tot O_2 .

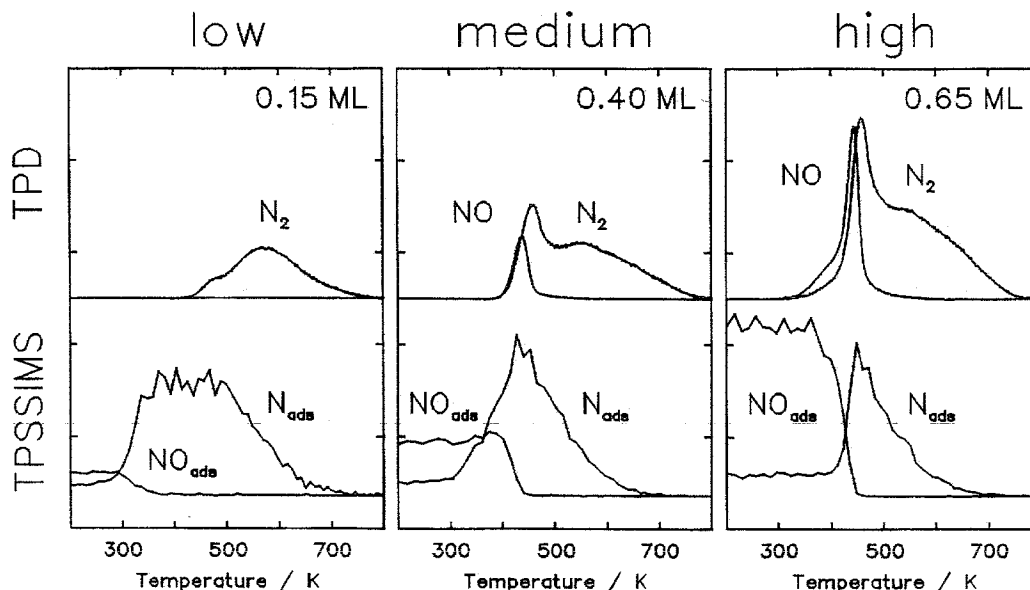
Wanneer we een kleine hoeveelheid NO adsorberen, zodanig dat 15% van het rhodiumoppervlak met NO is bedekt, dan zien we in de SIMS het RhNO^+ signaal bij 275 K afnemen, zie Figuur 3a. Tegelijkertijd neemt het Rh_2N^+ signaal toe, ten teken dat het NO dissocieert. Desorptie van NO treedt niet op bij deze lage bedekkingsgraden. Bij 450 K begint de hoeveelheid N atomen op het oppervlak af te nemen en wordt er N_2 zichtbaar in het TPD spectrum. Dus, bij lage bedekking ontleedt NO al rond kamertemperatuur en beginnen de gevormde N-atomen zo'n 150° hoger tot N_2 te reageren dat hierna direct van het oppervlak desorbeert.

De situatie verandert totaal als er meer NO op het oppervlak aanwezig is. Adsorberen we de maximale hoeveel-

heid NO - hierbij is 65% van het oppervlak bedekt - dan zien we in de SIMS (Figuur 3c) dat het RhNO^+ signaal pas bij 375 K begint af te nemen, terwijl het signaal behorende bij de N-atomen pas boven de 400 K opkomt. Tegelijkertijd desorbeert NO van het oppervlak, even later gevolgd door N_2 . Dus op een vol oppervlak verloopt de dissociatie van NO veel minder makkelijk dan op een vrijwel leeg oppervlak. Bovendien verlaat een deel van het geadsorbeerde NO ongesplitst het oppervlak voordat de dissociatie op gang komt. Hoe verklaren we dit?

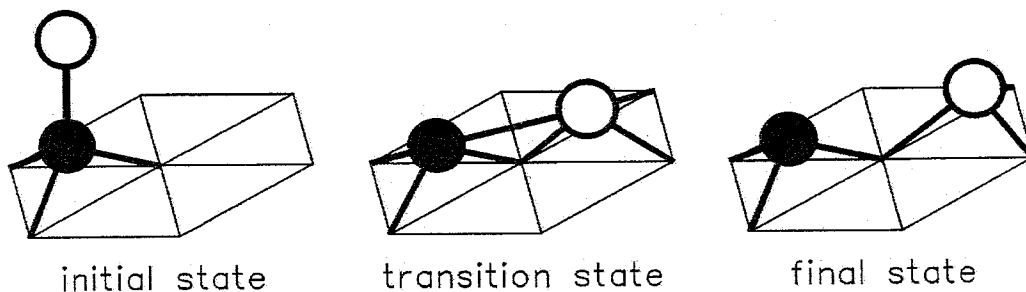
Het feit dat NO gemakkelijk ontleedt op een vrijwel leeg oppervlak en niet op een volledig bezet oppervlak (NO dissocieert pas nadat een flinke hoeveelheid NO moleculen gedesorbeerd zijn), wijst erop dat een NO molecuul extra ruimte om zich heen nodig heeft om te kunnen ontleeden. Het beeld dat we hierbij hebben is dat NO normaal recht op met de N-kant omlaag tussen drie rhodium atomen is geadsorbeerd, en dat tijdens de dissociatie het molecuul met de O-kant naar een naburige drievoudige plaats buigt, als getekend in Figuur 4. Hierdoor zijn er minimaal 5 tot 6 vrije rhodiumatomen nodig om een NO te splitsen. Dit mechanisme is onlangs bevestigd door theoretische berekeningen van De Koster en Van Santen [4]. Wanneer het oppervlak volledig bezet is met NO zijn er geen lege adsorptieplaatsen waar het O-atoom terecht kan. De dissociatie kan dus pas op gang komen bij hogere temperatuur, wanneer NO moleculen gaan desorberen en de benodigde ruimte ontstaat.

Terug naar de werking van de driewegkatalysator: Verwijdering van NO uit het uitlaatgas gebeurt doordat NO op de rhodiumdeeltjes van de katalysator dissocieert, waarna N-atomen recombineren tot N_2 . De eveneens gevormde O-atomen desorberen niet als O_2 , maar reageren met CO, koolwaterstoffen of waterstof tot CO_2 en H_2O .



Figuur 3.

TPD en SIMS metingen van NO op rhodium. Links: Bij lage bedekking dissocieert NO reeds rond kamertemperatuur, desorptie van N_2 treedt op bij 450 K en hoger. Rechts: Op een volledig met NO bezet oppervlak dissocieert NO pas nadat een hoeveelheid NO van het oppervlak desorbeert [3].



Figuur 4.
Schematische voorstelling van de NO dissociatie. Het NO molecuul is geadsorbeerd op een drievoudige adsorptieplaats. Tijdens de dissociatie buigt het NO met het O-atoom naar de volgende drievoudige plaats. Is deze bezet dan kan er geen dissociatie optreden.

Duidelijk is dat de verwijdering van NO alleen kan plaatsvinden onder condities waarbij het rhodiumoppervlak voornamelijk leeg is, d.w.z. boven de desorptietemperaturen van NO en CO. Inderdaad voldoet de bedrijfstemperatuur van een driewegkatalysator achter een warmgedraaide motor automatisch aan deze voorwaarde.

Tenslotte

Katalytische reacties bestaan altijd uit meerdere elementaire stappen, zoals adsorptie van de gassen op de katalysator, dissociatie van minimaal één van de reaktanten en verdere reacties op het oppervlak, met als laatste stap de desorptie van de producten in de gasfase. Wil men een reactiemechanisme echt begrijpen en kunnen beschrijven, dan moet men de elementaire stappen kennen en hiervan de kinetische parameters (zoals activeringsenergie en preexponentiële factor) kunnen bepalen. De surface science aanpak is heel geschikt om een aantal van zulke elementaire stappen in detail te bestuderen. In Nederland zijn er twee universitaire groepen die zich hierop richten, namelijk die van Dr. Ben Nieuwenhuys aan de Rijksuniversiteit Leiden, waar veel onderzoek aan reacties van CO en NO op platina en rhodium wordt verricht [5], en

die van de auteurs aan de Technische Universiteit Eindhoven. Deze groep is één van de weinige ter wereld die de mogelijkheden van SIMS uitbuit voor het bestuderen van elementaire oppervlaktereacties. Het belang van dit type onderzoek kan niet genoeg benadrukt worden, want als men een reactiemechanisme in al zijn kinetische details doorziet, wordt het mogelijk om op basis van deze kennis bestaande katalytische processen te verbeteren, of wellicht nieuwe te ontwerpen.

Referenties

- [1] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis, an Introduction*, VCH, Weinheim, 1993
- [2] A.M. de Jong en J.W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10126.
- [3] H.J. Borg, J.F.C.J.M. Reijerse, R.A. van Santen en J.W. Niemantsverdriet, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10052.
- [4] A. de Koster en R.A. van Santen, *Surface Sci.* 233 (1990) 366.
- [5] M.F.H. van Tol, Y.J. Mergler, C.A. Koutstaal en B.E. Nieuwenhuys, *NEVACBLAD* 32 (1994) 93.