

Diss. ETH Nr. 9891

**Moleküldynamik von Wasserstoff, Kohlenmonoxid
und Methanol an Rh{111}-Oberflächen**

Abhandlung

zur Erlangung des Titels

Doktor der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Martin Rebholz

Dipl.-Chem. (Univ.)
geboren am 24. Mai 1962
aus Sigmaringen (D)

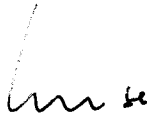
Angenommen auf Antrag von

PD Dr. N. Kruse, Referent

Prof. Dr. R. Prins, Korreferent

Prof. Dr. R. Schlögl, Korreferent

Zürich 1992



Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde die Molekulardynamik der CO-Adsorption/Desorption, die der H₂-Adsorption/Desorption bzw. der H₂/CO Co-Adsorption und die Dynamik der Methanol-Zersetzung auf Rh{111} mittels (TP)SSIMS, XPS, AES, ISS und TPD untersucht. Die Messungen wurden im Druckbereich zwischen 10⁻⁷ und 10⁻⁴ Pa und bei Temperaturen zwischen 100 und 700 K durchgeführt. Das CO-Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten, d.h. die CO-Adsorptions-/Desorptionskinetik, wurden untersucht und modelliert. Ebenfalls untersucht und aufgeklärt wurde die Beeinflussung der CO-Adsorptions-/Desorptionskinetik durch die Co-Adsorption von H₂. Die Reaktionsintermediate der Methanol-Zersetzung wurden charakterisiert, das Reaktionsnetzwerk und damit der Mechanismus aufgeklärt. Die Quantifizierung der Sekundärionen-Intensitäten durch Eichung gegen XPS, TPD, AES und ISS erlaubte die Bestimmung der absoluten Oberflächenkonzentrationen von adsorbiertem CO_{ad}, adsorbiertem H_{ad} und aller während der Methanol-Zersetzung auftretenden Intermediate. Damit waren die dynamischen Veränderungen an Rh{111} während der CO (H₂, H₂/CO) Adsorption bzw. Desorption sowie während der Methanol-Zersetzung an Rh{111} zu simulieren. Im einzelnen liefern die Untersuchungen folgende Ergebnisse:

- 1.) Die CO-Adsorption auf Rh{111} führt neben einer allgemeinen Erhöhung der Sekundärionenausbeuten zu elektronischen Veränderungen des Rh, die zu einer starken relativen Zunahme der Rh₂⁺- und Rh₃⁺-Ionenintensitäten führen. Die einfachen Verhältnisse RhCO⁺/Rh⁺ repräsentieren quantitativ die Bedeckung des einfach linear gebundenen η¹CO_{ad}. Die Bedeckung des zweifach verbrückt gebundenen η²CO_{ad} wird nach Division der Rh₂CO⁺/Rh⁺-Verhältnisse durch Rh₂⁺/Rh⁺ und Subtraktion des durch die Desorption von Rh-Rh-η¹CO⁺-Ionen verursachten Beitrags quantitativ gemessen. Dies ist eine methodische Erweiterung der Sekundärionenmassenspektrometrie, die erlaubt, die Oberflächenkinetik der CO-Adsorption/Desorption quantitativ unter in-situ Bedingungen zu verfolgen und zu beschreiben.

Die CO-Adsorption auf Rh{111} kann mittels SSIMS unter in-situ Reaktionsbedingungen zustandsselektiv und in Echtzeit quantitativ verfolgt werden. Die Verifikation gelang durch XPS, mit deren Hilfe die beiden Adsorbatzustände durch ihre C1s- wie O1s-Photoemissionen aufzulösen waren. Die CO-Adsorption an Rh{111} ist als Parallelreaktion aufzufassen, wobei ein Prekursor-Zustand die beiden Zustände $\eta^1\text{CO}_{\text{ad}}$ bzw. $\eta^2\text{CO}_{\text{ad}}$ mit unterschiedlichen Raten 'bedient'. Der $\eta^1\text{CO}_{\text{ad}}$ -Zustand wird bei tiefen Temperaturen bevorzugt aufgefüllt. Ein temperaturabhängiger Konversionsstrom aus dem $\eta^1\text{CO}_{\text{ad}}$ - in den $\eta^2\text{CO}_{\text{ad}}$ -Zustand führt dazu, daß die Besetzungen der η^1 - bzw. η^2 -Zustände nicht den Gleichgewichtswerten entsprechen. Dies führt bei hohen Temperaturen zu einer Populationsinversion der Adsorptionszustände. Dieser Konversionsstrom ist mittels SSIMS festzustellen und führt bei CO-TPD zu einer signifikanten Desorption des $\eta^1\text{CO}_{\text{ad}}$ bei niedrigen Temperaturen. Aus diesem Grund sind keine auf der Theorie des Übergangszustands beruhenden Auswertungsmethoden für TPD anzuwenden. Mit der Möglichkeit, absolute CO_{ad} -Bedeckungen zu messen, sind isostere Adsorptionswärmen bestimmbar.

- 2.) Mittels SSIMS lassen sich die absoluten Bedeckungen von H_{ad} bestimmen. Dies wurde mittels H_2 -TPD und Kalibrierung gegen CO-TPD verifiziert. Die Co-Adsorption von H_2 und CO an Rh{111} beeinflusst bei tiefen Temperaturen das Adsorptionsverhalten von CO_{ad} stark. Unter diesen Bedingungen adsorbieren H_{ad} und CO_{ad} zunächst in einer Mischphase, was sich in XPS durch beträchtliche chemische Verschiebungen der $\eta^2\text{CO}_{\text{ad}}$ -Photoemissionen (O1s- und C1s-) bemerkbar macht. Mit fortschreitender CO_{ad} -Bedeckung bzw. bei Temperaturen oberhalb 200 K bilden sich intermediär segregierte Adsorbatphasen, bevor es zur CO-induzierten H_{ad} -Desorption kommt. Diese kann quantitativ durch Modellierung und Simulation beschrieben werden. Die CO-induzierte H_{ad} -Verdrängung ist ein wesentlicher Prozeß für das Verständnis der Methanolzersetzungskinetik auf Rh{111}.
- 3.) Die Methanol-Zersetzung an Rh{111} verläuft ausschließlich über die schrittweise H-Abstraktion über OCH_3ad , OCH_2ad und HCO_{ad} zu CO_{ad} (und Wasserstoff). Die Intermediate werden durch SSIMS als

RhOCH_x⁺-Cluster-Ionen (x=1-3) erkannt. Diese sind im Temperaturbereich, in dem die Methanol-Zersetzung modelliert wurde, nur in sehr geringem Ausmaß auf Fragmentierungs- und Rekombinationsprozesse zurückzuführen. Die RhOCH_x⁺/Rh⁺-Verhältnisse (x=0-4) sind oberhalb 220 K ein quantitatives Maß für die entsprechenden Adspezies. Die Anwesenheit von H_{ad}(D_{ad}) in der Adsorbatphase wirkt inhibierend auf den Methanolzerfall. Da H_{ad} durch auflaufendes CO_{ad} aus der Adsorbatphase verdrängt wird, ist der inhibierende Einfluß von H_{ad} nur zu Anfang der Methanol-Zersetzung von Bedeutung. Dies macht sich darin bemerkbar, daß das Zersetzungsprodukt erst mit einer (von der Proben temperatur abhängenden) Zeitverzögerung auftritt. Die Verdrängung des H_{ad} aus der Adsorbatphase führt zur Aufhebung dieser kinetischen Hemmung. Aus diesem Grund durchlaufen alle Intermediatkonzentrationen ein Maximum. Das Zersetzungsprodukt CO_{ad} wirkt ebenfalls inhibierend und bringt die Methanol-Zersetzung nach Akkumulation von maximal 0.5 ML (nahezu vollständig linear gebundenem) CO_{ad} zum Stillstand. Dabei ist der Primärschritt der Methanolzersetzung immer noch möglich, wie durch die Einstellung druck- und temperaturabhängiger Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewichtsbedeckungen für Methoxy demonstriert wird. Methoxy selbst ist in Abwesenheit einer Methanol-Atmosphäre bei 300 K nicht existenzfähig auf der Rh{111}-Oberfläche. In Gegenwart von CO_{ad} wird die thermische Stabilität beträchtlich erhöht (Blockierung der Zersetzung). Für die Einstellung des Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewichts ist die Möglichkeit der H_{ad}/OCH_{3ad}-Rekombination wesentlich. Durch Modellierung und Simulation ist die Methanol-Zersetzung zwischen 220 und 370 K quantitativ zu beschreiben. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (in Abwesenheit beträchtlicher Mengen von H_{ad}) ist die Methoxy-Zersetzung zu OCH_{2ad}. Die Aktivierungsenergien der CH₃OH->CH₃O->CH₂O->CHO->CO (+ Wasserstoff) betragen 15±7.5, 45±6.6, 26.6±4.6 und 13.3±4.2 kJmol⁻¹.

Summary

In the present thesis, the molecular dynamics of CO and H₂ adsorption/desorption have been investigated by means of (TP)SSIMS, XPS, AES, ISS and TPD. The single species or a mixture of these species have been used. In addition, the above-mentioned surface science tools have been employed to elucidate the mechanism and the kinetics of the methanol decomposition on Rh{111} single crystal surfaces. Experiments have been performed in the pressure range between 10⁻⁷ and 10⁻⁴ Pa at temperatures between 100 and 700K. The kinetics of the CO adsorption/desorption has been investigated and modelled. The influence of coadsorbed hydrogen on the CO-adsorption/desorption behaviour has been unravelled. The intermediates of methanol decomposition have been identified and characterized. In addition, the reaction network of methanol decomposition, i.e. the mechanism of methanol decomposition has been clarified. The intensities of the various secondary ions have been quantified in terms of monolayers by calibration against XPS, TPD, AES and ISS. In this manner the surface coverages of CO_{ad}, H_{ad} and intermediate species of methanol decomposition have been determined. On the basis of this quantification, the dynamical changes in the adlayer have been described quantitatively during CO (H₂, H₂/CO) adsorption and methanol decomposition on Rh{111}. In particular, the investigations have brought up the following results:

- 1.) CO adsorption on Rh{111} is accompanied by a general increase of all secondary ion intensities, including the Rh₂⁺ and Rh₃⁺ cluster ion intensities. The RhCO⁺/Rh⁺ intensity ratios represent the coverage of linearly bound $\eta^1\text{CO}_{ad}$. The quantitative description of the coverage of the bridge bound $\eta^2\text{CO}_{ad}$ is given by the Rh₂CO⁺/Rh₂⁺ intensity ratios normalized to the Rh₂⁺/Rh⁺ intensity ratios and corrected for Rh-Rh- $\eta^1\text{CO}^+$ contributions. This procedure opens up the possibilities to use static secondary ion mass spectrometry as a quantitative tool to follow the various processes under in-situ reaction conditions in a quantitative manner and in real time. In addition, this procedure allows the state selective tracing of the $\eta^1\text{CO}_{ad}$ and $\eta^2\text{CO}_{ad}$ populations. This has been verified by XPS as $\eta^1\text{CO}_{ad}$ and $\eta^2\text{CO}_{ad}$ photoelectron emissions could be resolved in both the C1s

and O1s energy regions. CO adsorption on Rh{111} proceeds via a precursor state. The adsorption rates into the $\eta^1\text{CO}_{\text{ad}}$ and $\eta^2\text{CO}_{\text{ad}}$ states differ from each other. At low temperatures adsorption into $\eta^1\text{CO}_{\text{ad}}$ state dominates. By SSIMS, a temperature dependent flux between the $\eta^1\text{CO}_{\text{ad}}$ and $\eta^2\text{CO}_{\text{ad}}$ adsorption states is recognized which prevents the $\eta^1\text{CO}_{\text{ad}}$ and $\eta^2\text{CO}_{\text{ad}}$ populations from being equilibrium values. At high temperatures the first CO molecules adsorb into the $\eta^2\text{CO}_{\text{ad}}$ state. In temperature programmed desorption this flux leads to low temperature desorption of CO, originally bound in the $\eta^1\text{CO}_{\text{ad}}$ state. Thus, analysis of the TPD data based on transition state theory is not possible. As absolute CO_{ad} coverages are measurable by SSIMS, coverage dependent isosteric heats of adsorption can be determined.

- 2.) Absolute coverages of adsorbed hydrogen can be determined by SSIMS as verified by H_2 -TPD. The latter has been calibrated against CO-TPD. The coadsorption of H_2 on Rh{111} strongly influences the adsorption behaviour of CO_{ad} at low temperatures. Under these experimental conditions, hydrogen and carbon monoxide first coadsorb in a mixed adsorption phase as indicated by significant chemical shifts of the O1s and C1s photoelectron emissions as compared to those which represent bridge bound $\eta^2\text{CO}_{\text{ad}}$. With increasing CO_{ad} coverage and at temperatures above 200 K, H_{ad} and CO_{ad} segregate, i.e. they adsorb in islands. Finally, CO induced hydrogen desorption is observed which can be described quantitatively by simulation and modelling. CO induced hydrogen desorption is a process essential for the understanding of the kinetics of methanol decomposition on Rh{111}.
- 3.) The decomposition of methanol on Rh{111} exclusively proceeds via stepwise hydrogen abstraction. It involves the intermediates OCH_3_{ad} , OCH_2_{ad} and OCH_{ad} and leads to the formation of CO_{ad} (and hydrogen). The intermediates are identified as RhOCH_x^+ ($x=1-3$) secondary ions in SSIMS. At temperatures above 220 K, i.e. at temperatures for which methanol decomposition has been modelled, the latter derive only in negligible amounts from Ar^+ induced fragmentation and/or association processes. At temperatures above 220 K the $\text{RhOCH}_x^+/\text{Rh}^+$ ($x=0-4$) intensity ratios are a direct

measure of the coverages of the respective species. The presence of adsorbed hydrogen (deuterium) inhibits the methanol decomposition. The accumulating CO_{ad} induces the displacement of H_{ad} , i.e. the inhibition by H_{ad} is lifted. So, inhibition by H_{ad} , revealed by a temperature dependent time lag of the decomposition product, CO_{ad} , is only of importance at the very beginning of the decomposition process. Consequently, all intermediates' coverages run through a maximum. The decomposition product, CO_{ad} , also acts as an inhibitor of the methanol decomposition. After the accumulation of 0.5 monolayers of CO_{ad} on the surface (nearly all of the CO_{ad} is bound linearly to the Rh substrate), the methanol decomposition is completely poisoned. Nevertheless, the first step of the methanol decomposition still is possible as demonstrated by methoxy equilibrium coverages that depend upon methanol pressure and sample temperature. If no methanol is present in the gas phase, methoxy cannot exist on the clean Rh{111} surface at 300 K. The presence of CO_{ad} significantly increases the thermal stability of $\text{OCH}_{3\text{ad}}$ by blocking the decomposition routes of the latter. The establishment of the adsorption/desorption equilibrium demands the recombination of H_{ad} and $\text{OCH}_{3\text{ad}}$ to methanol. The decomposition of methanol is simulated and modelled quantitatively in the temperature range between 230 and 370 K. In the absence of significant amounts of H_{ad} , the rate determining step of the methanol decomposition is the decomposition of $\text{OCH}_{3\text{ad}}$ leading to the formation of $\text{H}_2\text{CO}_{\text{ad}}$ (and hydrogen). The activation energies of the consecutive reactions $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{OCH}_3 \rightarrow \text{OCH}_2 \rightarrow \text{OCH} \rightarrow \text{CO}$ (and hydrogen) are (in the order of mention): 15 ± 7.5 , 45 ± 6.6 , 26.56 ± 4.6 and 13.3 ± 4.2 kJmol^{-1} .