



Doctoral Thesis

Struktur und dynamische Prozesse in der Abgaskatalyse unter Modellbedingungen: Untersuchung mittels Feldemission

Author(s):

Voss, Christian

Publication Date:

1996

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001693031> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 11794

**Struktur und dynamische Prozesse in der
Abgaskatalyse unter Modellbedingungen:
Untersuchung mittels Feldemission**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Christian Voss

Dipl. Physiker
geboren am 21. November 1964
in Neumünster (D)

Angenommen auf Antrag von

PD Dr. N. Kruse, Referent
Prof. Dr. R. Prins, Korreferent

Zürich 1996

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Strukturveränderungen an Platin- und Rhodium-Feldemittern nach Adsorption einfacher Moleküle beobachtet und kinetische Instabilitäten der katalytischen Reduktion von NO_x ($x = 1,2$) mit Wasserstoff an Platin-Spitzen in-situ untersucht. Im einzelnen wurden folgende Systeme betrachtet: Rh/O_2 , Rh/NO , $\text{Rh}/\text{NO}/\text{CO}$, Pt/NO , $\text{Pt}/\text{NO}/\text{H}_2$ und $\text{Pt}/\text{NO}_2/\text{H}_2$. Der Gesamtdruck betrug in den verschiedenen Experimenten 10^{-6} - 10^{-3} Pa bei Reaktionstemperaturen zwischen 300 und 600 K. Die Versuche wurden mittels FIM (*field ion microscopy*), FEM (*field electron microscopy*) und AP-FIM (*atom probe field ion microscopy*) durchgeführt. Die Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1) Nach O_2 -Adsorption auf Rh-Feldemittern können bei Temperaturen oberhalb von 400 K Rekonstruktionen einzelner Kristallflächen und Facettierungen beobachtet werden. Die $\{110\}$ -Flächen weisen eine gemischte Phase aus $(n \times 2)$ - und $(n \times 3)$ -Rekonstruktionen mit $n = 1,2$ auf. Die $\{113\}$ -Flächen liegen in der (1×2) - und (1×3) -Konfiguration vor. Die Rekonstruktionen sind jeweils vom *missing-row*-Typ. Das Gebiet der $\{012\}$ -Flächen ist stark aufgeraut, so daß keine geordnete Struktur beobachtet wird. Insgesamt wird eine ausgeprägte Facettierung der Probe entlang der $\langle 110 \rangle$ -Zonenlinien beobachtet. Wird die Probenoberfläche nach der Sauerstoffbehandlung gereinigt und auf 480 - 500 K erhitzt, so können Umlagerungen beobachtet werden, die durch Resegregation von *subsurface*-Sauerstoff induziert werden. Der nach der Sauerstoff-Adsorption aufgeraute Bereich um die $\{012\}$ -Flächen erscheint sehr geordnet. Insbesondere werden deutlich gewachsene $\{137\}$ -Flächen und verkleinerte $\{012\}$ -Flächen sichtbar.

2) Die Adsorption von NO auf Rh-Spitzen bei Temperaturen oberhalb von 480 K führt zu drastischen Umlagerungen auf der Probenoberfläche. Der (001) -Pol erscheint vergrößert und sowohl entlang der $\langle 110 \rangle$ - als auch entlang der $\langle 100 \rangle$ -Zonenlinien findet man signifikante Facettierung. Senkrecht zu diesen Zonenlinien bilden sich dicht gepackte Atomreihen. Die $\{012\}$ -Flächen schrumpfen zugunsten des Wachstums der $\{137\}$ -Flächen. Die Morphologie der Probe nach NO-Adsorption ist der von Rh-Spitzen nach *subsurface*-Sauerstoff-Experimenten ähnlich. Im ersten Fall beobachtet man

jedoch eine deutliche Vergrößerung nicht-rekonstruierter $\{113\}$ -Flächen, während im letzten Fall die $\{113\}$ -Flächen rekonstruiert vorliegen.

3) Nach mehrmaliger, sukzessiver Adsorption von NO und CO bei 480 K werden auf Rh-Feldemittern reversible Strukturänderungen beobachtet. NO-Adsorption führt zu einer generellen Aufrauung der Probenoberfläche, insbesondere das Gebiet der $\{012\}$ -Flächen erscheint unstrukturiert. Flächen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Zonenlinie facettieren, die $\{110\}$ -Flächen sind rekonstruiert. Nach CO-Adsorption ist die Morphologie der Probe sehr geordnet. Die $\{012\}$ - und $\{110\}$ -Flächen werden restauriert. Die übrigen Flächen entlang der $\langle 100 \rangle$ -Zonenlinien sind facettiert. Das auffälligste Merkmal nach sukzessiver NO/CO-Adsorption ist das reversible Verdrehen der quadratischen obersten Lage der (001)-Fläche um 45° . Nach NO-Adsorption besitzen die Kanten der (001)-Fläche $\{111\}$ -Symmetrie, nach CO-Adsorption werden Kanten mit $\{110\}$ -Symmetrie beobachtet.

4) Auf Pt-Spitzen wird nach NO-Adsorption in Anwesenheit eines positiven elektrischen Feldes bei 525 K eine drastische Morphologieänderung beobachtet. Die $\{111\}$ -Flächen wachsen stark an, der (001)-Pol ist ebenfalls vergrößert. Der Bereich der $\{012\}$ -Flächen erscheint aufgeraut, während die $\{110\}$ -Flächen nicht abgebildet werden. Insgesamt hat die zuvor halbkugelförmige Probe die Morphologie einer abgeflachten Pyramide angenommen, deren abgeflachte Spitze die (001)- und deren Seiten die $\{111\}$ -Flächen bilden. Wird NO in Abwesenheit des elektrischen Feldes angeboten, kann die pyramidale Struktur nicht beobachtet werden. Sorgfältiges Auszählen der Anzahl der Netzebenen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Zonenlinien im Feldverdampfungsexperiment zeigt, daß das Wachstum der $\{111\}$ -Flächen um so ausgeprägter ist, je geringer der Krümmungsradius entlang der entsprechenden Zonenlinie ist. D.h. die Morphologie der Probe zu Beginn des Adsorptions-Experiments ist, neben der angelegten Feldstärke und angebotenen NO-Dosis, entscheidend für die anschließend beobachtete Morphologieänderung.

5) Die katalytische Reduktion von NO mit H_2 an Pt-Feldemittern kann mittels FIM in situ verfolgt werden. Im Temperaturbereich von 440 - 525 K können kinetische Instabilitäten auf der gesamten Probenoberfläche beobachtet werden. Bei hoher

Temperatur treten reguläre Oszillationen auf, d.h. Oszillationen mit sehr regelmäßiger räumlicher Struktur. Die Reaktion setzt gleichzeitig auf allen {012}-Flächen ein. Sie sind, vermutlich in rekonstruierter Form, die Schrittmacher der Reaktion. Irreguläre Oszillationen können im gesamten untersuchten Temperaturbereich ebenso gefunden werden wie eine Überlagerung beider Oszillationsformen. Bei Reaktionstemperaturen um 500 K können lokale kinetische Instabilitäten auf der (001)-Fläche beobachtet werden. Traditionelles FIM im Anschluß an Experimente, in denen reguläre Oszillationen beobachtet wurden, zeigt die Morphologie einer abgeflachten Pyramide. Mittels AP-FIM wird nachgewiesen, daß NO^+ die abbildende Spezies während der NO/H_2 -Reaktion an Pt im FIM ist, und daß eine ausgeprägte Kopplung zwischen Reaktion und Diffusion während der kinetischen Instabilitäten der Reaktion existiert.

6) Die katalytische Reduktion von NO_2 mit H_2 an Pt-Spitzen weist ebenfalls kinetische Instabilitäten auf. Mittels FIM werden bei 418 K irreguläre und bei 515 K reguläre Oszillationen beobachtet, die denen der NO/H_2 -Reaktion an Pt sehr ähnlich sind. Im Gegensatz zur NO/H_2 -Reaktion werden kinetische Instabilitäten der NO_2/H_2 -Reaktion an Platin auch im FEM abgebildet. Bei 465 K zeigen die FEM-Muster große Ähnlichkeit mit den FIM-Mustern der regulären Oszillationen, insbesondere zündet die Reaktion simultan auf allen {012}-Flächen. Bei 390 K treten chemische Oszillationen auf, die nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich sehr regelmäßig sind. Die Analyse der FEM-Intensität liefert Frequenzen um 1 Hz, die bei geringerem H_2/NO_2 -Verhältnis sinkt.

Summary

In the present study structural changes of Pt and Rh field emitters after adsorption of simple molecules have been detected. Also kinetic instabilities of the catalytic reduction of NO_x ($x = 1, 2$) with hydrogen on platinum tips have been investigated in an in-situ manner. In particular, the following systems have been examined: Rh/ O_2 , Rh/NO, Rh/NO/CO, Pt/NO, Pt/NO/ H_2 and Pt/NO $_2$ / H_2 . In different kinds of experiments the total pressure was adjusted in the range of 10^{-6} - 10^{-3} Pa at reaction temperatures between 300 and 600 K. The experiments have been performed by means of FIM (*field ion microscopy*), FEM (*field electron microscopy*) and AP-FIM (*atom probe field ion microscopy*). The results can be summarized in the following manner:

1) Reconstructions of single surface planes and faceting of Rh field emitters are observed after O_2 -adsorption at temperatures above 400 K. The $\{110\}$ surface planes exhibit a mixed phase containing $(n \times 2)$ - and $(n \times 3)$ -reconstructions, where $n = 1, 2$. The $\{113\}$ planes are present in the (1×2) and (1×3) configuration. These reconstructions are of the missing-row-type. The area of the $\{012\}$ planes is rugged so that no ordered structures are observed. Altogether, a pronounced faceting of the sample along the $\langle 110 \rangle$ zonelines is detected. If the surface of the sample is cleaned after the O_2 -treatment and subsequently heated to 480 - 500 K, rearrangements can be observed which are induced by resegmenting of subsurface oxygen. The area around the $\{012\}$ planes which was rugged after oxygen-adsorption appears well ordered. Especially, enlarged $\{137\}$ planes and shrank $\{012\}$ planes are clearly visible.

2) Adsorption of NO on Rh tips at temperatures above 480 K leads to drastic rearrangements of the sample surface. The (001) pole appears enlarged and along the $\langle 110 \rangle$ as well as $\langle 100 \rangle$ zonelines significant faceting is discovered. Closed-packed atomic rows develop perpendicular to these zonelines. The $\{012\}$ planes shrink in favour of the growing $\{137\}$ surface planes. After NO adsorption the morphology of the sample is similar to that observed in experiments with subsurface oxygen on Rh. However, a distinct increase of non-reconstructed $\{113\}$ planes is visible in experiments with NO, as where in those with oxygen the $\{113\}$ planes are present in a reconstructed form.

3) Reversible structural changes are observed on Rh field emitters after multiple, successive adsorption of NO and CO at 480 K. NO adsorption leads to an overall roughening of the surface, especially the area around the $\{012\}$ planes appears disordered. Planes along the $\langle 110 \rangle$ zonelines are faceted while the $\{110\}$ planes are reconstructed. After CO adsorption the morphology of the sample is well ordered. The $\{012\}$ and $\{110\}$ planes are restored. The other surface planes along the $\langle 100 \rangle$ zonelines are faceted. The most remarkable feature after successive NO/CO adsorption is a reversible distortion by 45° of the quadratic topmost layer of the (001)-plane. The edges of the (001) plane are of $\{111\}$ symmetry after NO adsorption, as where after CO adsorption the edges show up with $\{110\}$ symmetry.

4) Pt tips exhibit drastic morphological changes after NO adsorption in presence of a positive electric field at 525 K. The $\{111\}$ planes are enlarged and the size of the (001) pole is also increased. The area around the $\{012\}$ planes appear rugged, while the $\{110\}$ planes remain invisible. Altogether, the morphology of the sample which was previously of hemispherical shape resembles a truncated pyramid. The truncated top and the slopes of the pyramid are formed by (001) and $\{111\}$ planes, respectively. If NO is adsorbed in the absence of an electric field no pyramidal structure is observed. Careful determination of the number of net planes along the $\langle 110 \rangle$ zonelines during a field evaporation experiment demonstrates that a decrease of the radius of curvature along a specific zonline is accompanied by an enlargement of the respective (111)-plane. Thus, besides the applied field strength and NO dose the morphology of the sample at the beginning of the experiment is most important for the finally observed change in morphology.

5) The catalytic reduction of NO with hydrogen on Pt field emitters can be traced by means of FIM. Kinetic instabilities can be detected on the surface of the sample at temperatures ranging from 440 - 525 K. Regular oscillations, i.e. oscillations with a very regular structure in space, occur at high temperature. The reaction ignites quasi-simultaneously on all $\{012\}$ planes, i.e. the $\{012\}$ planes, possibly reconstructed under reaction conditions, are the pacemakers of the reaction. Irregular oscillations can be found in the whole temperature range which was examined. A superposition of both

types of oscillations is also detected. Local instabilities on the (001) plane appear at reaction temperatures around 500 K. Following the oscillation experiments traditional FIM revealed a tip morphology of a truncated pyramid. By means of AP-FIM NO^+ is identified to be the imaging species during the NO/H_2 -reaction on Pt. The same technique demonstrates a distinct reaction/diffusion-coupling during the kinetic instabilities of the reaction.

6) The catalytic reduction of NO_2 with H_2 on Pt tips also exhibits kinetic instabilities. By means of FIM regular oscillations are observed at 515 K while at 418 K irregular oscillations are detected. These oscillations show remarkably similarities with those observed during the NO/H_2 reaction on Pt. In contrast to the NO/H_2 reaction, kinetic instabilities of the NO_2/H_2 reaction on Pt are also imaged by means of FEM. At 465 K the FEM pattern shows striking similarities with the FIM pattern observed during the regular oscillations. In particular, the reaction ignites quasi simultaneously on all {012} planes. At 390 K chemical oscillations occur with high regularity in space as well as in time. The analysis of the corresponding FEM intensity results in a frequency of ~ 1 Hz which decreases with decreasing H_2/NO_2 -ratio.