

Untersuchungen zur Steuerung von heterogen
katalysierten Reaktionen:
Reaktionen der Autoabgaskatalyse an Pt(100)
und an mikrostrukturierten
Pt/Rh-Einkristallobereflächen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Chem. Eckart Schütz
geboren am 23.07.1969 in Oldenburg (Oldb.)

1999

Referent: Prof. Dr. R. Imbuhl
Korreferent: Prof. Dr. J. Heidberg
Tag der Promotion: 22.12.1998

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die mir während der Entstehung dieser Arbeit geholfen haben.

Herr Prof. Dr. Ronald Imbihl danke ich für die interessante Themenstellung und das stets große Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. J. Heidberg gebührt Dank für die Bereitschaft, das Korreferat zu übernehmen.

Besonders möchte ich den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie danken. Nils Hartmann, Monika Hinz, Esther Kau, Bjoern Luerßen, Hubertus Marbach, Carsten Rezny, Andreas Schaak, Axel Scheibe, Yuri Suchorski, Stephan Völkening — alle haben auf ihre Weise zum guten Klima und einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen.

In ungezählten Nachtschichten am Speicherring ELETTRA haben Friedrich Esch und Sebastian Günther das gute Gelingen der SPEM-Experimente ermöglicht. Der Gruppe der ESCA-Mikroskopie Beamline, Luka Gregoratti, Diego Lonza Marino Marsi und Maya Kiskinova, sei hier für ihr großes Engagement bei den Meßzeiten gedankt.

Herrn Prof. Yannis Kevrekidis danke ich dafür, daß er verschiedene mikrostrukturierte Einkristalle zur Verfügung gestellt hat.

Viele haben zum Aufbau der UHV-Kammer beigetragen. Sabine Wasle hat während meiner Zeit am Fritz-Haber-Institut (Berlin) dabei an vielen Ecken und Enden geholfen. Herr Buchwald und seine Mitarbeiter aus der Feinmechanik-Werkstatt haben nach zahlreichen Skizzen mit großer Sorgfalt die Komponenten gefertigt. Den Mitarbeitern der Werkstätten der Fritz-Haber-Institutes und des Institutes für Physikalische Chemie und Elektrochemie möchte ich herzlich danken.

Kurzzusammenfassung

Untersucht wurden: *i*) die katalytische Reduktion von NO durch CO und H₂ in Gegenwart von O₂ an Pt(100) unter stationären Bedingungen und während einer periodischen Partialdruckmodulation mittels LEED- und Ratenmessungen sowie *ii*) die katalytische Reduktion von NO und O₂ durch H₂ an mikrostrukturierten Pt/Rh-Oberflächen mittels Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) und Raster-Röntgen-Photoemissionsmikroskopie (SPEM).

Bei der katalytischen Reaktion der ternären Gasmischung NO+CO+O₂ an Pt(100) wird unter stationären Reaktionsbedingungen multistabiles Reaktionsverhalten beobachtet, für das der strukturelle Phasenübergang der Pt(100)-Fläche von der 1 × 1- in eine quasihexagonale (hex-)Anordnung der Oberflächenatome verantwortlich gemacht wird. In Abhängigkeit von den experimentellen Parametern zeigt die Gegenwart von O₂ entweder ein positiver oder ein negativer Effekt auf die NO-Reduktion. Ein mathematisches Modell reproduziert das charakteristische Verhalten der beiden konkurrierenden Reaktionskanäle.

Der Einfluß der periodischen Partialdruckmodulation auf die Reaktionssysteme NO+CO, NO+CO+O₂ und NO+H₂ wurde an einer Pt(100)-Fläche als Katalysator studiert. Dabei wurde eine Abhängigkeit der integralen Reaktionsrate und der Selektivität von der Modulationsfrequenz gefunden. Die Frequenzabhängigkeiten werden mit der mittleren Anzahl der Oberflächendefekte in Beziehung gesetzt, die während des Phasenüberganges 1 × 1 ⇌ hex entstehen.

Die katalytische Reduktion von NO und O₂ durch H₂ wurde an mikrostrukturierten bimetallic Pt(100)/Rh- und Rh(110)/Pt-Oberflächen mit Hilfe der lateral auflösenden Methoden PEEM und SPEM untersucht. Es wird gezeigt, daß eine diffusive Kopplung zwischen den beiden metallischen Substraten zu dynamischen Effekten führt, die größenabhängig sind und daher über das Muster der Mikrostrukturierung gesteuert werden können. Die Nukleation von Reaktionsfronten erfolgt vorzugsweise an der Pt/Rh-Domänengrenze, was auf eine besonders hohe katalytische Aktivität dieser Zone schließen läßt. Bei der O₂+H₂-Reaktion an einer Rh(110)/Pt-Fläche werden innerhalb der Pt-Domänen stationäre Konzentrationsmuster beobachtet, die mit einer Veränderung des katalytischen Substrates einhergehen. Schnell diffundierender adsorbierter Wasserstoff nimmt eine Schlüsselstellung bei der Erklärung der experimentellen Befunde ein.

Schlüsselwörter: NO-Reduktion, Pt, Rh, mikrostrukturierte bimetallic Oberflächen, Partialdruckmodulation, Autoabgaskatalyse, chemische Wellen, Segregation, Oberflächendiffusion, Photoemissions-Elektronenmikroskopie, PEEM, Raster-Röntgen-Photoemissionsmikroskopie

Abstract

Investigated were: *i*) the catalytic reduction of NO by CO and H₂ in the presence of O₂ on Pt(100) under stationary reaction conditions and under periodic partial pressure modulation employing LEED and reaction rate measurements, and *ii*) the catalytic reduction of NO and O₂ by H₂ on microstructured Pt/Rh-surfaces using photoelectron emission microscopy (PEEM) and scanning x-ray photoemission microscopy (SPEM). In the catalytic reaction of the ternary mixture NO+CO+O₂ on Pt(100) multistable reaction behaviour is observed under stationary reaction conditions. This behaviour can be traced back to the structural transformation of the Pt(100) surface from the 1 × 1- into an quasi hexagonal (hex) arrangement of the surface atoms. Depending on the experimental parameters the presence of O₂ can have a negative as well as a positive effect on NO reduction. This characteristic behaviour of the competing reaction pathways is reproduced by a mathematical model.

The effect of partial pressure modulation of the reducing agent was investigated in the NO+CO, NO+CO+O₂ and NO+H₂ reaction with a Pt(100) surface as a catalyst. In these reaction systems yield and selectivity is influenced by the modulation frequency. These frequency dependences are related to the averaged concentration of defects which are created during the phase transition 1 × 1 ⇌ hex.

The catalytic reduction of NO and O₂ by H₂ has been investigated on microstructured bimetallic Pt(100)/Rh and Rh(110)/Pt surfaces employing PEEM and SPEM as spatially resolving techniques. It is shown that diffusional coupling leads to dynamic effects which are size-dependending and thus can be controlled through the design of the microstructure. Front nucleation takes place preferentially at the Pt/Rh interface suggesting that this region exhibits a particularly high catalytic activity. In the O₂+H₂ on Rh(110)/Pt microstructures, stationary concentration patterns are observed inside the Pt domains, which are accompanied with a modification of the catalytic substrate. Highly mobile adsorbed hydrogen holds a key position in the explanation of the experimental findings.

Keywords: NO reduction, Pt, Rh, composite surfaces, periodic forcing, automotive catalytic converter, chemical waves, segregation, surface diffusion, photoemission electron microscopy, PEEM, scanning photoemission microscopy microstructured surfaces

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
I	THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN	5
2	Selbstorganisation und Musterbildung	7
2.1	Monostabile, bistabile, anregbare und oszillatorische Medien	8
2.2	Aktive Medien mit langreichweitiger Inhibierung	12
3	Experimentelles	16
3.1	Die Ultrahochvakuum-Apparatur	16
3.2	Das Gaseinlaßsystem	19
3.3	Methoden der Oberflächenanalytik	21
3.3.1	Massenspektrometrie	21
3.3.2	Räumlich auflösende Methoden — PEEM, SPEM	22
3.4	Probenpräparation	29
3.4.1	Die Präparation der Pt(100)-Einkristalle und deren Mikrostrukturierung	29
3.4.2	Die Präparation des Rh(110)-Einkristalles und dessen Mikrostrukturierung	31
3.4.3	Charakterisierung der mikrostrukturierten Oberflächen . .	32
3.5	Datenerfassung und Bildverarbeitung	34
4	Quantitative Analyse von XPS-Daten	35
4.1	Bestimmung von Peakintensitäten aus XPS-Spektren	38
II	DIE NO REDUKTION DURCH CO IN GEGENWART VON O₂	41
5	Über die Bedeutung der katalytischen NO-Reduktion	43
6	Das Adsorptionsverhalten von NO, CO und O₂ an Pt(100)	48
6.1	Die Rekonstruktion von Pt(100)	48
6.2	Die Adsorption von CO an Pt(100)	49
6.3	Die Adsorption von NO an Pt(100)	51
6.4	Die Adsorption von O ₂ an Pt(100)	52
6.5	Oszillatorisches Reaktionsverhalten der NO+CO-Reaktion an Pt(100)	53

7	Das Reaktionsverhalten des Systems NO+CO/Pt(100)	55
7.1	NO+CO/Pt(100)— stationäres Reaktionsverhalten	55
7.2	NO+CO/Pt(100)— transientes Reaktionsverhalten Die Rolle von Defekten	59
8	Das Reaktionsverhalten des Systems NO+CO+O₂/Pt(100)	64
8.1	Bestimmung der Kanalverteilung im System NO+CO+O ₂ /Pt(100)	64
8.2	Hystereseverhalten bei Temperaturänderungen	65
8.3	Zyklische Variation des O ₂ -Druckes	69
9	Modellierung des Reaktionssystems NO+CO+O₂/Pt(100)	73
9.1	Das mathematische Modell des Reaktionssystems NO+CO+O ₂ /Pt(100)	73
9.2	Numerische Simulationen	81
9.3	Zyklische Variation des O ₂ -Druckes	87
10	Zusammenfassung - Teil II	91
 III PERIODISCHE PARAMETERMODULATION— STEUERUNG VON AUSBEUTE UND SELEKTIVITÄT		95
11	Periodische Parametermodulation: Literaturüberblick	97
12	Wahl des Modulationsparameters: NO+CO/Pt(100)	100
12.1	Geschwindigkeit des NO/O-induzierten Phasenübergangs	105
13	Modulationsexperimente: NO+CO/Pt(100)	107
14	Modulationsexperimente: NO+CO+O₂ — Pt(100)	110
15	Modulationsexperimente:NO+H₂/Pt(100)	113

IV	KATALYSE AN MIKROSTRUKTURIERTEN OBERFLÄCHEN	115
16	Mikrostrukturierte Pt/Rh-Oberflächen	117
16.1	Das System Rh(110)/O ₂ +H ₂	120
16.2	Bistabile Medien in beschränkten Domänen	123
16.2.1	Rh(110)/Pt/O ₂ +H ₂	124
16.3	Frontnukleation an der Pt/Rh-Domänengrenze	126
16.4	SPEM/NO+H ₂ /Rh/Pt(100)	128
17	Selbstreinigung einer bimetallichen Rh/Pt(100)-Oberfläche	132
18	Turing-ähnliche Strukturen auf Rh(110)/Pt-Oberflächen	135
18.1	Die adsorbatinduzierte Segregation in Pt/Rh-Legierungen	136
18.2	Stationäre Muster: PEEM-Messungen	138
18.3	Stationäre Muster: SPEM-Messungen	145
18.4	Mechanismus der Bildung stationärer Konzentrationsmuster	152
19	Zusammenfassung - Teil IV	155
20	Abschließende Zusammenfassung	157
V	ANHANG	161
	Liste der verwendeten Abkürzungen	163
	Literaturverzeichnis	164

1 Einleitung

Zu den bemerkenswertesten Beobachtungen in der zweiten Hälfte unseres Jahrhunderts zählt die Entdeckung, daß dynamische Systeme, die fern vom thermodynamischen Gleichgewicht gehalten werden, autonom zeitliche und räumliche Strukturen ausbilden können. Ein beständiger Zu- und Abfluß von Materie und Energie in solche im thermodynamischen Sinne offenen Systeme erlaubt dabei die Aufrechterhaltung eines Zustandes niedriger Entropie, der sich in der Ausbildung räumlich geordneter Muster, kinetischer Oszillationen, Turbulenz oder Chaos äußern kann. Diese Selbstorganisationsphänomene, die folglich stets mit einer Dissipation verbunden sind und daher auch *dissipative Strukturen* genannt werden, wurden in nahezu allen Disziplinen der naturwissenschaftlichen Forschung gefunden. Ein Beispiel aus der Chemie ist die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion [1, 2], eines aus der Biologie die Zellpopulation von Schleimpilzen [3] und aus der Physik die zeitliche Dynamik von Lasern [4]. Praktisch definitionsgemäß stellen auch heterogen katalysierte Reaktionen derartige Systeme fern vom thermodynamischen Gleichgewicht dar, und tatsächlich beobachtet man in einer Vielzahl dieser Reaktionen die genannten Phänomene [5].

Bereits in den 70er Jahren wurden kinetische Oszillationen in der katalytischen Oxidation von CO über Pt-Katalysatoren beobachtet [6–8]. Diese Entdeckung initiierte eine sehr aktive Forschungsarbeit auf dem Gebiet der oszillierenden Oberflächenreaktionen, wiewohl frühe Untersuchungen noch darunter litten, daß kaum geeignete *in-situ* Analyseverfahren zur Verfügung standen und die verwendeten Katalysatoren vergleichsweise schlecht definiert waren [9]. Heute existiert eine Vielzahl detaillierter Untersuchungen oszillierender Reaktionen in der heterogenen Katalyse, die in zwei Klassen von Experimenten unterschieden werden können: Experimente mit polykristallinen Katalysatoren unter Hochdruck ($p > 1$ mbar) und Einkristallstudien unter isothermen Niederdruckbedingungen ($p < 1 \cdot 10^{-3}$ mbar) [5, 10–12]. Unter den letztgenannten Bedingungen bilden die Analysemethoden der Ultrahochvakuum-(UHV-)Technik ideale Werkzeuge, den Zustand der Katalysatoroberfläche auch *in-situ* zu erfassen. Zudem ermöglicht die

Arbeit an massiven Einkristallen unter Niederdruckbedingungen eine streng isotherme Reaktionsführung, was die mathematische Modellierung der Reaktionen erheblich erleichtert. Mittlerweile sind kinetische Oszillationen bei derart vielen Systemen beobachtet worden, daß die Vermutung geäußert wurde, nahezu jede Oberflächenreaktion zeige unter geeigneten Bedingungen solche kinetischen Instabilitäten [9, 13]. Für viele dieser Systeme konnten theoretische Modelle formuliert werden, die zum Teil fast quantitativ die experimentellen Beobachtungen reproduzieren.

Einen weiteren Impuls erhielt die Forschung an oszillierenden Oberflächenreaktionen durch die Entwicklung räumlich auflösender Techniken, wodurch die verschiedenen Aspekte raumzeitlicher Selbstorganisation zum dominierenden Thema wurden [14]. Eine beeindruckende Mannigfaltigkeit dynamischer Muster wurde bei Reaktionen auf Einkristallobereflächen beobachtet [5, 12, 14, 15]. Zu den prominentesten Vertretern gehören die CO-Oxidation an Pt(110), die chemische Wellenmuster in Form von Spiralen und Zielscheibenmustern [16], solitäre Pulse [17] und stehende Wellen [18] zeigt, sowie die NO+H₂-Reaktion an Rh(110), bei der sogar rechteckige Muster beobachtet wurden [19].

Neben diesen im Bereich der Grundlagenforschung anzusiedelnden Studien gewinnt die nichtlineare Dynamik zunehmend auch in der chemischen Technik an Bedeutung. Wie auch Reaktionen auf Einkristallobereflächen sind die meisten Prozesse in der chemischen Verfahrenstechnik örtlich verteilt. Ihr meist deutlich nichtlineares Verhalten liegt in verkoppelten Wärme- und Stofftransportvorgängen, im Phasengleichgewicht und/oder in chemischen Reaktionen begründet [20]. Hier können kinetische Oszillationen für chemische Reaktoren potentielle Gefahrenquellen darstellen, weshalb in der Vergangenheit, soweit möglich, eine stationäre Prozeßführung angestrebt wurde. In letzter Zeit ist jedoch das Interesse an einer kontrolliert periodischen Betriebsweise gewachsen [21]. Eine gezielte Ausnutzung der nichtlinearen Charakteristiken chemischer Reaktoren zur Verbesserung der Rohstoff- und Energieeffizienz und einer Reduzierung des Schadstoffausstoßes ist durch die periodische Modulation der Betriebsparameter *periodic forcing* erreicht

worden. Eine ganze Reihe technisch relevanter Reaktionen konnte durch ein solches *periodic forcing* ganz unterschiedlicher Parameter optimiert werden [22–26].

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von Reaktionen der Autoabgaskatalyse. Die drei wichtigsten Netto-Reaktionen, die zur Abgasentgiftung im Dreiwege-Automobilkatalysator beitragen, sind: *i*) die Totaloxidation unverbrannter Kohlenwasserstoffe, *ii*) die Reduktion von NO und *iii*) die CO-Oxidation [27]. Die Effizienz, mit der die Umweltgifte aus den Abgasen entfernt werden, wird entscheidend durch das Luft/Treibstoff-Verhältnis bestimmt. Zu hohe Sauerstoffkonzentrationen im Abgas verhindern eine effektive NO-Reduktion, zu niedrige die CO-Oxidation. In einem engen Bereich des Luft/Treibstoff-Verhältnisses nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung, dem λ -Fenster, laufen die drei Reaktionen nahezu quantitativ ab. Um bei den variablen Reaktionsbedingungen des Automobilkatalysators einen günstigen Betriebspunkt innerhalb des λ -Fensters einzuhalten, wird über ein Festkörper-Sauerstoffsensoren das Luft/Treibstoff-Verhältnis geregelt. Als Konsequenz von Verzögerungen in dem Regelkreis oszilliert Luft/Treibstoff-Verhältnis um die stöchiometrisch ausgewogene Zusammensetzung. Der Dreiwegekatalysator arbeitet folglich unter den Bedingungen der periodischen Parametermodulation. Die wichtigsten katalytisch aktiven Komponenten des Automobilkatalysators sind Platin und Rhodium, die hoch dispers auf einen γ -Al₂O₃-Monolithen aufgebracht sind [28]. Die hohe Selektivität der NO-Reduktion zu N₂ wird im wesentlichen auf Rhodium zurückgeführt, während die katalytische Oxidation von CO und von Kohlenwasserstoffen Platin zugeschrieben wird [29].

Nach einer Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen wird in Teil II dieser Arbeit untersucht werden, inwieweit eine Oberflächenreaktion auf einer Einkristallfläche unter Niederdruckbedingungen ($p < 10^{-3}$ mbar) das charakteristische Verhalten des Automobilkatalysators innerhalb des λ -Fensters simulieren kann. Als Modellsystem wurde NO+CO+O₂/Pt(100) ausgewählt: Die Pt(100)-Fläche katalysiert die beiden relevanten Reaktionen $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$ und $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, die jeweils in früheren Arbei-

ten untersucht worden sind [5, 9–12]. Dabei zeigt die Pt(100)-Fläche verglichen mit anderen niedrigindizierten Platin-Flächen eine große Aktivität bei der NO-Dissoziation, einem Schlüsselschritt der NO+CO-Reaktion [30–33]. So kann eine Konkurrenz der Oxidationsmittel NO und O₂ um CO erwartet werden, wie sie im λ -Fenster bei variablem Sauerstoffzusatz gefunden wird. Die oberflächenanalytische Methoden der UHV-Technik ermöglichen bei den Untersuchungen, die Oberflächenprozesse weitaus detaillierter zu beobachten, als es bei dem technischen System Automobilkatalysator möglich ist. Diese Methoden sollen die entscheidende Effekte, die die katalytische Reaktion der ternären Mischung kontrollieren, quantitativ erfassen. Die experimentellen Ergebnisse werden numerischen Simulationen eines Modells für das System NO+CO+O₂ gegenübergestellt, die die Charakteristiken des Reaktionssystems fast quantitativ reproduzieren.

Gegenstand von Teil III dieser Arbeit ist der Einfluß einer periodischen Partialdruckmodulation auf Reaktionen der Autoabgaskatalyse. Am Beispiel der katalytischen Reaktion von NO+CO, NO+CO+O₂ und NO+H₂ an Pt(100) soll untersucht werden, in welchem Parameterbereich durch eine instationäre Reaktionsführung eine Steigerung des Umsatzes und/oder der Selektivität erreicht werden kann.

In Teil IV der Arbeit wird ein alternativer Weg eingeschlagen, um katalytische Prozesse zu optimieren: Dazu werden Platin- und Rhodium-Einkristalloberflächen durch Aufdampfen von Metallfilmen mit bestimmten Mustern im sub-Millimeterbereich räumlich strukturiert. An diesen vorstrukturierten Katalysatorflächen soll untersucht werden, inwieweit durch die Wahl der Geometrie, der Längenskala und des aufgedampften Materials eine Beeinflussung bzw. Kontrolle der räumlichen Strukturbildung möglich ist. Es ist zu untersuchen, welche dynamischen Kopplungseffekte auftreten und von welchen Faktoren sie abhängen.

TEIL I

THEORETISCHE UND EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN

2 Selbstorganisation und Musterbildung

Die meisten musterbildenden Systeme können als Reaktions-Diffusions-Systeme beschrieben werden, deren räumliche und zeitliche Dynamik in einem Satz partieller Differentialgleichungen formuliert werden kann:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = F_i(\lambda, \mathbf{c}) + D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

In dieser Gleichung steht \mathbf{c} für einen Vektor aus den jeweiligen Konzentrationen c_i der beteiligten Spezies i , und λ bezeichnet experimentelle Parameter wie Temperatur und Druck. Die Kinetik von der Spezies i ist durch den Term F_i als Funktion der Konzentrationen \mathbf{c} und der experimentellen Parameter λ gegeben. Der zweite Term in der Gleichung behandelt die Diffusion in der Fickschen Form mit einem Diffusionskoeffizienten D_i . Die Reaktionskinetik F_i enthält in den betrachteten Systemen meist Terme höherer Reaktionsordnung, die zu nicht-linearen Gleichungssystemen führen, welche dem Forschungsgebiet den Namen *Nichtlineare Dynamik* gegeben haben.

Oft kann der zweite Term in Gleichung 2.1 vernachlässigt werden, wenn räumliche Homogenität der Reaktion angenommen werden kann. Die partiellen Differentialgleichungen vereinfachen sich so zu einem Satz gewöhnlicher Differentialgleichungen.

$$\frac{d c_i}{d t} = F_i(\lambda, \mathbf{c}) \quad (2.2)$$

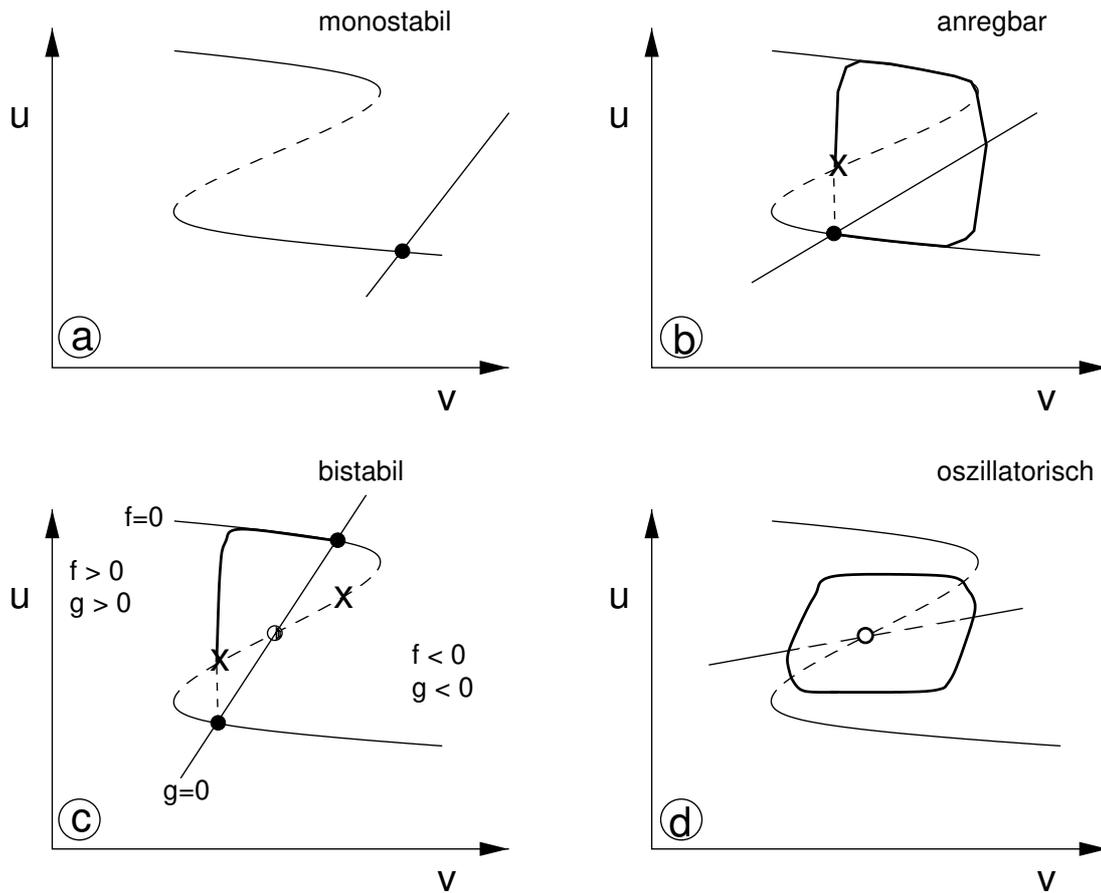
Für jedes reale System sind prinzipiell eine Vielzahl Variablen zu seiner vollständigen Beschreibung erforderlich, doch nach einer Separation unterschiedlicher Zeit- und Längenskalen bleiben häufig nur wenige Freiheitsgrade, die das dynamische Verhalten bestimmen. In einigen Fällen reichen dafür nur zwei Variablen oder gar nur eine aus.

2.1 Monostabile, bistabile, anregbare und oszillatorische Medien

Für die qualitative Analyse des dynamischen Verhaltens eines Zwei-Variablen-Systems, das durch die gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{du}{dt} = f(u, v, \lambda) \quad \frac{dv}{dt} = g(u, v, \lambda) \quad (2.3)$$

beschrieben werden kann, ist die Nullklinen-Darstellung hilfreich (vgl. Abb. 2.1). Unter Nullklinen versteht man Linien im Phasenraum, der durch die Variablen u und v aufgespannt wird, auf denen die Zeitableitung jeweils einer Variablen verschwindet, d. h. $f(u, v) = 0$ oder $g(u, v) = 0$. In dem hier betrachteten Aktivator-Inhibitor-System soll die f -Nullkline eine S-förmige Gestalt besitzen — ein Ausdruck des nichtlinearen Charakters der kinetischen Gleichung $f(u, v)$. Links dieser Nullkline nimmt $f(u, v)$ positive Werte an, und die Variable u wächst mit der Zeit, rechts von der Nullkline ist f negativ und u nimmt ab. Ebenso trennt die g -Nullkline Gebiete des Phasenraumes mit zeitlich ansteigendem v (links) und zeitlich abfallendem v (rechts). Aus Gründen, die bei der Behandlung anregbarer Medien deutlich werden, bezeichnet man die Variable u häufig als Aktivator, die Variable v als Inhibitor. Die g -Nullkline ist bezüglich einer Veränderung der Variablen v stabil, d. h. nach einer Auslenkung von v von der g -Nullkline weg, läßt die Kinetik $g(u, v, \lambda)$ die Variable v auf die g -Nullkline zurücklaufen. Die S-förmige f -Nullkline hingegen ist nur auf ihrem oberen und unteren Ast in bezug auf Veränderungen von u stabil, während der mittlere Ast instabil ist. Kleine Störungen von u werden auf diesem Ast also verstärkt. Die Schnittpunkte der g -Nullkline mit den stabilen Ästen der f -Nullkline stellen stabile Fixpunkte des Zweivariablen-Systems dar, der Schnittpunkt der g -Nullkline mit dem instabilen Ast der f -Nullkline einen instabilen Fixpunkt oder auch Sattelpunkt. Abhängig von der relativen Lage der f - und g -Nullklinen zueinander können verschiedene Fälle des dynamischen Verhaltens unterschieden werden — monostabil, bistabil, anregbar und oszillatorisch. Eine Diskussion der Eigenschaften dieser Medien finden sich in [34].



- stabiler Fixpunkt
- instabiler Fixpunkt
- ⊙ Sattelpunkt
- x Schwellwert

Abbildung 2.1: Schematisches Nulllinien-Bild mono-, bistabiler, anregbarer und oszillatorischer Medien

Monostabile Medien: Das einfachste Reaktionsverhalten zeigen monostabile Medien (vgl. Abb. 2.1a). Das System hat nur einen Fixpunkt, auf den es nach jeder Störung wieder zurückläuft.

Bistabile Medien: Bistabile Medien sind durch die Koexistenz zweier stabiler Fixpunkte charakterisiert. Beide sind bezüglich *kleiner* Störungen von u stabil, und das System relaxiert auf den ursprünglichen Fixpunkt zurück. Befindet sich das System im unteren der beiden stabilen Fixpunkte und überschreitet die Störung einen kritischen Schwellwert (mit \times in Abb. 2.1c gekennzeichnet) auf dem instabilen Ast der f -Nullkline, so wachsen u und v , bis der obere Fixpunkt erreicht ist. Das System verbleibt nun in diesem stationären Zustand, bis eine äußere Störung wiederum den oberen Schwellwert überschreitet.

Bei lateral ausgedehnten bistabilen Medien und einem diffundierenden Aktivator u kann sich durch eine nur lokale Störung der Übergang von einem Fixpunkt in den anderen über eine Reaktionsfront räumlich ausbreiten. Die charakteristischen Eigenschaften dieser sogenannten Triggerwellen lassen sich schon bei einem Einvariablensystem analytisch bestimmen. Mit den Transformationen in ein mit der Front bewegtes Koordinatensystem $\xi = x - ct$ und $U(u) = \int_0^{\infty} f(u) du$ erhält man aus

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u, \lambda) + D\Delta u \quad (2.4)$$

für die Wellengeschwindigkeit c

$$c = \frac{U(u_{\text{Fixpkt1}}, \lambda) - U(u_{\text{Fixpkt2}}, \lambda)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{du}{d\xi}\right)^2 d\xi} \quad (2.5)$$

Aus der Gleichung läßt sich ablesen, daß der Übergang von einem Fixpunkt in den anderen in Abhängigkeit vom Parameter λ stets nur in einer Richtung erfolgen kann. Bei genau einem Parameterwert λ verschwindet die Frontausbreitungsgeschwindigkeit, und das System ist in beiden Fixpunkten gleichermaßen stabil. Dieser Zustand heißt Äquistabilitätspunkt. Weitere Eigenschaften von Triggerwellen

sind: Sie haben ein konstantes Frontprofil. Kollidierende Triggerwellen löschen sich aus.

Anregbare Medien

In anregbaren Medien findet man ebenso wie bei monostabilen Medien nur einen stabilen Fixpunkt. Bei hinreichend großen Störungen relaxiert ein anregbares Medium jedoch nicht direkt auf diesen Fixpunkt zurück, sondern kehrt erst nach einem großen Umweg durch den Phasenraum zu diesem zurück. Zur Beschreibung dieses Verhaltens benötigt man mindestens zwei Variablen. Die eine Variable u sorgt durch ihre autokatalytische Vermehrung dafür, daß sich das System bei einer Störung zunächst weiter vom Ausgangszustand entfernt. Die zweite Variable v beschreibt eine negative Rückkopplung, die sicherstellt, daß die autokatalytische Vermehrung von u bei hohen Konzentrationen inhibiert wird und das System zum stabilen Fixpunkt zurückkehrt. Das Nulllinienbild eines solchen Aktivator-Inhibitor-Systems ist in Abb. 2.1b gezeigt. Nach einer Auslenkung über einen Schwellwert gelangt das Medium zunächst in einen Bereich steigender Aktivator- (u) und Inhibitor-Konzentration (v), worauf sich das System autonom zum oberen Ast der f -Nullkline bewegt. Die Inhibitor-Konzentration steigt nun langsam in das Gebiet des Phasenraumes negativer f -Werte, und die Aktivator-Konzentration fällt ab. Sobald die g -Nullkline überschritten ist, sinkt auch die Inhibitor-Konzentration, bis der stabile Fixpunkt wieder erreicht ist. Erst in diesem Zustand kann das System erneut angeregt werden. Bei räumlich ausgedehnten Systemen kann ein Element des anregbaren Mediums durch einen diffusiven Fluß des Aktivators aus seiner Nachbarschaft diese Anregung erfahren. Als Konsequenz davon beobachtet man in anregbaren Medien Pulse, Zielscheibenmuster oder Spiralwellen.

Oszillatorische Medien

Ein oszillatorisches Medium kann sich periodisch auf einem stabilen Orbit um einen instabilen Fixpunkt herum durch den Phasenraum bewegen. Für diese Oszillationen ist im Gegensatz zu anregbaren Medien keine äußere Störung erforderlich (vgl. Abb. 2.1d).

2.2 Aktive Medien mit langreichweitiger Inhibierung

Alan Turing schlug vor fast 50 Jahren die einfache aber der Intuition anscheinend widersprechende Idee vor, daß Diffusion nicht notwendigerweise die räumliche Uniformität einer chemischen Reaktion begünstigen muß [35]. Denn auf den ersten Blick scheint die molekulare Diffusion — einem Transportprozeß, der dazu tendiert, räumliche Inhomogenitäten auszugleichen — nicht die spontane Ausbildung von Mustern induzieren zu können. Doch diese Sicht hält einer genaueren Analyse eines Systems mit mehreren Spezies, deren Konzentrationen über eine nichtlineare Reaktionskinetik mit den antagonistischen Prozessen wie Autokatalyse und Inhibierung aneinander gekoppelt sind, nicht stand. Haben die verschiedenen Spezies unterschiedliche Diffusionskoeffizienten, wird sich die Antwort beider antagonistischer Prozesse auf eine lokale Störung nicht mit der gleichen Geschwindigkeit ausbreiten, und eine räumliche Instabilität kann zur Ausbildung stationärer Muster führen. Obgleich die Beteiligung dieser sogenannten Turing-Muster in der Morphogenese biologischer Systeme vermutet wird, konnte wegen der Komplexität der belebten Materie und der Schwierigkeit, die intrinsischen Parameter dieser Systeme zu kontrollieren, ein endgültiger experimenteller Beweis nicht geführt werden [36]. Es dauerte fast 40 Jahre, bis in einem chemischen System — der Reaktion von Chlorit, Iodid und Malonsäure in einem Gel, der CIMA-Reaktion — Turing-Strukturen zweifelsfrei identifiziert werden konnten [37, 38]. Das Gel bindet in diesem System die Schlüsselspezies Iod und erzeugt dabei den notwendigen Unterschied in der effektiven Diffusivität der Aktivator- und Inhibitorspezies [39].

Auf Oberflächen variieren die Diffusionskoeffizienten verschiedener Adsorbate enorm. Wegen dieser Eigenschaft in Kombination mit ihrer Variabilität in Struktur und Zusammensetzung sollten Katalysatoroberflächen ideale Kandidaten für die Bildung von stationären Mustern vom Turing-Typ sein. Bislang wurde jedoch nur ein stationäres Muster auf Katalysatoroberflächen einer Turing-Instabilität zugeordnet: die Facettierung der Pt(110)-Oberfläche während der $\text{CO} + \text{O}_2$ -Reaktion [40–42].

In diesem Beispiel bildet das Pt(110)-Substrat ein sägezahnartiges Muster, das

nicht auf die Prinzipien der Gleichgewichtsthermodynamik zurückgeführt werden kann [42, 43]. Die beiden wichtigsten Hinweise, die dazu führten, diese Substratstrukturierung als dissipative Turing-Struktur zu bezeichnen, sind, *i*) daß die Facettierung nur unter Reaktionsbedingungen auftritt, nicht jedoch unter einer Atmosphäre nur eines Reaktanden [43, 44] und *ii*) daß die Facetten in einem regulären Muster einer Periodizität von $\approx 200 \text{ \AA}$ angeordnet sind.

In den oben genannten realen Reaktionssystemen sind eine Vielzahl Spezies bei der Bildung der stationären Konzentrationsmuster beteiligt. Man kann jedoch schon in einem zweidimensionalen System aus den notwendigen und hinreichenden Bedingungen einer diffusionsgetriebenen Instabilität eines stationären Zustandes wichtige Eigenschaften der Turing-Muster ablesen [36, 45].

Dazu bedient man sich einer linearen Stabilitätsanalyse des Reaktions-Diffusions-Systems

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u, v) + D_u \Delta u \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = g(u, v) + D_v \Delta v \quad , \quad (2.7)$$

wobei f und g nichtlineare Reaktionsterme sind, die von den Kontrollparametern abhängen. D_u und D_v sind die Diffusionskoeffizienten und Δ repräsentiert den Laplaceoperator. Nimmt man an, daß dieses System mindestens einen stabilen homogenen stationären Zustand hat (u_0, v_0) , und führt eine kleine Störung $(u - u_0, v - v_0)$ ein, so erhält man in der Matrixschreibweise¹

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} u - u_0 \\ v - v_0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{D} = \begin{pmatrix} D_u & 0 \\ 0 & D_v \end{pmatrix} \quad \mathcal{A} = \begin{pmatrix} f_u & f_v \\ g_u & g_v \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

in linearer Näherung aus den Gleichungen 2.6 und 2.7

$$\mathbf{w}_t = \mathcal{A} \mathbf{w} + \mathcal{D} \Delta_{\mathbf{r}} \mathbf{w} \quad . \quad (2.9)$$

¹Die Ableitungen f_u, g_u, f_v, g_v sind alle an der Stelle (u_0, v_0) zu bilden.

Eine infinitesimale Störung des Wellenvektors \mathbf{k} entwickelt sich in linearer Näherung entsprechend $\mathbf{w} = \mathbf{w}_0 \exp(\omega_k t + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, wobei ω_k die Eigenwerte der charakteristischen Gleichung

$$\left| \omega_k \mathcal{I} - \mathcal{A} + \mathcal{D}k^2 \right| = 0 \quad (2.10)$$

sind. Berechnet man die Determinante in Gleichung 2.10, erhält man die Eigenwerte ω_k als Funktion der Wellenzahl k als Wurzeln aus

$$\begin{aligned} 0 &= \omega_k^2 + \omega_k [k^2(D_u + D_v) - (f_u + g_v)] + h(k^2) \\ h(k^2) &= D_u D_v k^4 - (D_v f_u + D_u g_v) k^2 + f_u g_v - f_v g_u \quad . \end{aligned} \quad (2.11)$$

Damit die eingangs gestellte Forderung nach der Stabilität des stationären Zustandes (u_0, v_0) in Abwesenheit von Diffusion erfüllt ist, muß für den Realteil der Eigenwerte $\omega_{k=0} < 0$ gelten. Lineare Stabilität, d. h. $\text{Re}(\omega_{k=0}) < 0$, ist garantiert falls,

$$\text{tr} \mathcal{A} = f_u + g_v < 0 \quad (2.12)$$

$$|\mathcal{A}| = f_u g_v - f_v g_u > 0 \quad . \quad (2.13)$$

Aus Bedingung 2.12 liest man ab, daß f_u und g_v unterschiedliche Vorzeichen besitzen müssen. Wählt man $f_u > 0$, d. h. eine autokatalytische Produktion von u , so wird u Aktivator genannt, und v ist der Inhibitor.

Damit der stationäre Zustand instabil bezüglich räumlicher Störungen ist und räumliche Muster auftreten, benötigt man $\text{Re}(\omega_k) > 0$ für ein $k \neq 0$. Diese Bedingung ist nur erfüllt, falls:

$$D_v f_u + D_u g_v > 0 \quad . \quad (2.14)$$

Bedenkt man die Bedingung 2.12, so erkennt man, daß diese Art Konzentrationsmuster nur auftritt, wenn der Inhibitor v schneller diffundiert als der Aktivator

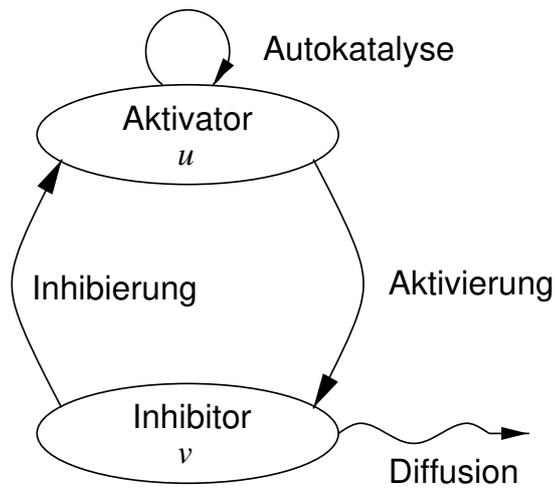


Abbildung 2.2: Schematische Wiedergabe des Aktivator-Inhibitor-Systems

u . Schematisch ist das Aktivator-Inhibitor-System, das zur Bildung stationärer Konzentrationsmuster führt, in Abb. 2.2 wiedergegeben. Es umfaßt als Elemente die autokatalytische Produktion des Aktivators u , eine Aktivierung des Inhibitors v durch u , eine negative Rückkopplung als Inhibierung des Aktivators durch v und die schnelle Diffusion des Inhibitors.

Es bleibt zu betonen, daß die obige Betrachtung nur für den Anfang der Bildung von räumlichen Mustern gilt. Welche Geometrien sich schließlich durchsetzen, liegt in den jeweiligen Reaktions-Diffusions-Gleichungen verborgen. Dabei hängt die Wellenlänge der Muster nur von den intrinsischen Parametern, wie Geschwindigkeitskonstanten, Diffusionskoeffizienten etc. ab, nicht jedoch von der Geometrie des Systems, sofern dieses groß gegen die kritische Wellenlänge der Muster ist.

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit angewandten experimentellen Untersuchungsmethoden beschrieben. Besondere Berücksichtigung findet dabei das erst seit einigen Jahren als wertvolles Werkzeug der Oberflächenanalytik etablierte Photoelektronen-Emissionsmikroskop (PEEM) sowie das *Raster-Photoelektronen-Mikroskop* (SPEM) bei ELETTRA/Triest. Bei den weitverbreiteten Standardmethoden der Oberflächenforschung hingegen, wie der *Low-Energy-Elektron-Diffraction* (LEED), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), Massenspektrometrie und *Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie* findet sich eine ausführliche Beschreibung ihrer physikalischen Grundlagen in einführenden Lehrbüchern [46–48]; sie werden daher an dieser Stelle nur knapp vorgestellt. An erster Stelle steht jedoch die Beschreibung der UHV-Apparatur, da diese im Rahmen dieser Arbeit entworfen und aufgebaut worden ist und an ihr die weitaus größte Anzahl der Messungen durchgeführt worden ist.

3.1 Die Ultrahochvakuum-Apparatur

Untersuchungen heterogen katalysierter Reaktionen an Einkristall-Oberflächen werden typischerweise unter (Ultra)-Hochvakuum-Bedingungen (10^{-11} mbar $< p < 10^{-3}$ mbar) durchgeführt. Dieses hat gegenüber Experimenten bei höheren Drücken verschiedene Vorteile: Der erste liegt in der konzeptionellen Einfachheit derartiger Experimente. Zum einen können konvektive und konduktive Stofftransportprobleme durch die Gasphase vernachlässigt werden. Denn bei derart niedrigen Drücken ist die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen, wie aus der kinetischen Gastheorie leicht abgeschätzt werden kann, deutlich größer als die Kammerdimension (≈ 0.5 m). Man kann daher stets von einer idealen Durchmischung der Gasphase ausgehen, so daß der Betrieb der UHV-Kammer dem eines gradientenfreien Flußreaktors entspricht. Ferner stellt die unter UHV-Bedingungen geringe Auftreffrate der Gasteilchen auf die Katalysatoroberfläche sicher, daß bei einem Basisdruck von $p < 10^{-10}$ mbar und der Verwendung von Gasen entsprechender Reinheit während der Dauer eines Experiments ($t < 1$ h) mit keiner

nennenswerten Kontamination der Oberfläche zu rechnen ist. Schließlich bleiben auch bei höheren Drücken ($p < 10^{-3}$ mbar) die Umsätze auf der Oberfläche noch so klein, daß die erzeugte Reaktionswärme um Größenordnungen kleiner ist, als die von der Probe abgestrahlte Wärme und folglich nur eine vernachlässigbare Wärmetönung eintritt. Die Experimente können somit als streng isotherm angesehen werden. Der zweite Vorteil von UHV-Experimenten ist in der Vielzahl der verfügbaren oberflächenanalytischen Methoden begründet. Viele dieser Methoden fordert einen niedrigen Arbeitsdruck, da sie in der Regel auf Emission, Streuung oder Beugung von Elektronen beruhen. Deren mittlere freie Weglänge wird erst bei $p < 10^{-3}$ mbar hinreichend groß für die praktische Durchführung von Experimenten.

In den Abbildung 3.1 ist ein Blockdiagramm des Aufbau der UHV-Kammer, in der ein Großteil der vorgestellten Experimente durchgeführt wurden, wiedergegeben. Das Gerüst bildet ein Edelstahl-Rezipient mit einem Volumen von etwa 300 l, der nach eigenen Plänen von der Firma PINK-Vakuumtechnik gefertigt wurde. Er wurde mit einer Reihenschaltung aus magnetgelagerter Turbomolekularpumpe (Fa. Leybold, 340 M; Pumpgeschwindigkeit=400 l/s) und einer Drehschieberpumpe (Fa. Edwards) bis auf einen Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar abgepumpt. Eine zwischen Drehschieber- und Turbomolekularpumpe geschaltete Zeolithfalle verhindert dabei die Diffusion von Pumpenöl in den Rezipienten. Zusätzlich stand eine Titansublimationspumpe (Fa. Caburn) zur Verfügung, deren Kühlmantel mit flüssigem Stickstoff eingekühlt werden konnte. Diese kam insbesondere dann zum Einsatz, wenn nach längeren Experimenten mit reaktiven Gasen wie NO oder CO ein hinreichend niedriger Basisdruck in kurzer Zeit erreicht werden mußte. Bei Messungen mit stationären Drücken hingegen wurde die Titansublimationspumpe abgeschaltet. Die Pumpgeschwindigkeit am Ort der Probe war dann groß genug, daß sichergestellt war, daß die gemessenen Partialdrücke der Reaktionsprodukte proportional zur Reaktionsrate sind. Ein Preßluft getriebenes Plattenventil zwischen UHV-Kammer und Turbomolekularpumpe bot zusätzlich die Option, die Pumpgeschwindigkeit im Rezipienten zu drosseln, indem es ganz oder nur teilweise geschlossen wurde.

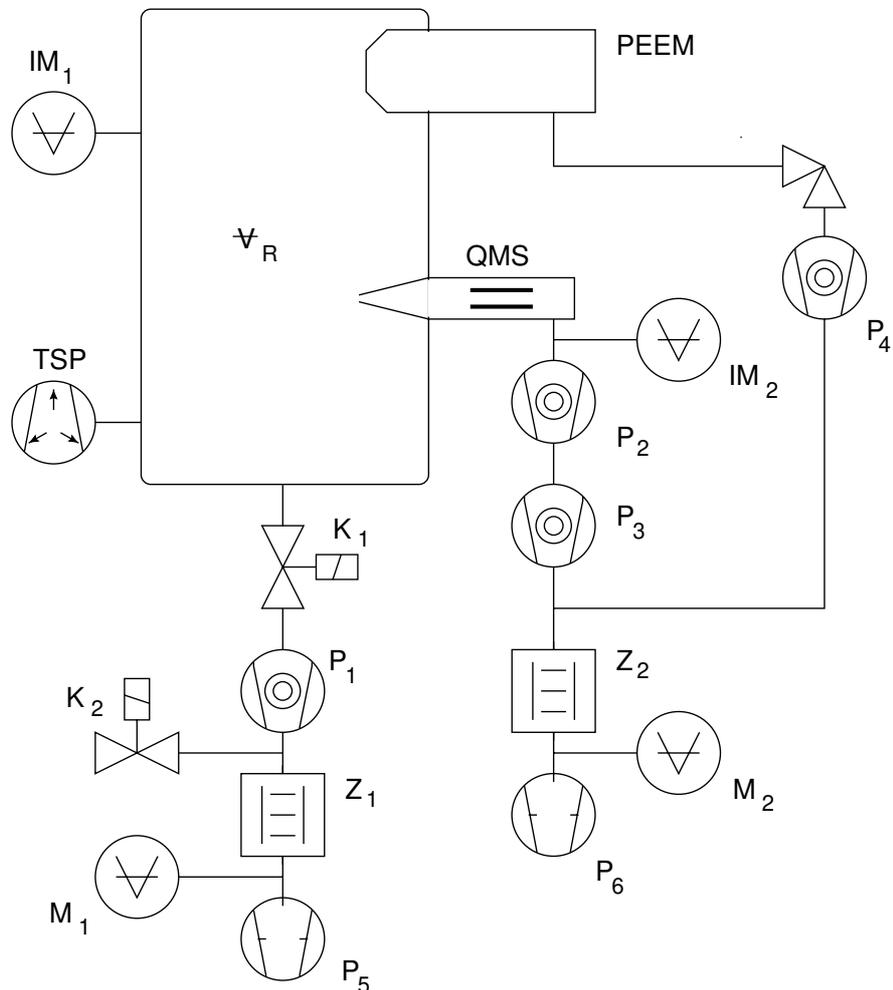


Abbildung 3.1: Blockdiagramm des UHV-Rezipienten

\bar{V}_R	Hauptrezipient	IM_2	Ionisationsmanometer, Leybold, Ionivac IM 516
P_1	Hauptturbo, Leybold, M 340	Z_1	Zeolithfalle, Balzers, ZFO 040
P_2	Turbomolekularpumpe, Balzers, TPU 240	Z_2	Zeolithfalle, Balzers, ZFO 040
P_3	Dragstufe, Balzers, TPD 20	M_1	Thermovac-Druckaufnehmer, Leybold, TM20
P_4	Turbomolekularpumpe, Balzers, TPU 062	M_2	Thermovac-Druckaufnehmer, Leybold, TM20
P_5	Drehschieberpumpe, Balzers, DUO 008 B	K_1	Plattenventil, VAT
P_6	Drehschieberpumpe, Edwards	K_2	Notbelüftungsventil, Balzers, TVF 012
TSP	Titansublimationspumpe, Caburn, TSP 2		
IM_1	Ionisationsmanometer, Leybold, Ionivac IM 516		

Die verschiedenen Methoden der Oberflächenanalytik und Probenpräparation sind in zwei Probenebenen angeordnet. In der oberen finden sich das Photoelektronen-Emissionsmikroskop (PEEM), das Scanning-Augerelektronen-Spektroskop und eine LEED-Optik; in der unteren Probenebene ein differentiell gepumptes Massenspektrometer und eine Sputterkanone. Die Probe konnte über ein XYZ-Manipulator (Omniac, Fa. Fisons) vor den jeweiligen Analyse- und Präparationsinstrumenten in beiden Probenebenen positioniert werden.

Die Proben wurden jeweils mit zwei Tantaldrähten ($\varnothing = 0.2 - 0.3$ mm) an zwei Molybdänbügeln gehalten, die in Kupferblöcken an einem L-förmigen Manipulator befestigt waren. Die Probe wurde durch eine Widerstandsheizung geheizt, wobei die Probentemperatur durch ein auf der Probenrückseite befestigtes NiCr/Ni-Thermoelement gemessen wurde. Ein Regelkreis aus PID-Regler und Stromversorgung stabilisierte die Probentemperatur auf ± 0.1 K über den gesamten Temperaturbereich der Experimente [49]. Wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit von Platin und Rhodium und der im UHV zu vernachlässigenden Reaktionswärme konnte diese Temperatur stets als homogen über den gesamten Einkristall angenommen werden.

3.2 Das Gaseinlaßsystem

Bei den Experimenten wurden Gase der höchsten kommerziell verfügbaren Reinheit eingesetzt. Lediglich CO wurde zusätzlich durch eine *Oxisorb*-Patrone (Fa. Messer Griesheim) von Kohlenwasserstoff- und Wasserspuren befreit. Eine Auflistung aller Gase, deren Reinheitsgrad und Hersteller findet sich in Tabelle 3.1.

Die Gase NO, CO, H₂, O₂ und NH₃ konnten über ein rückkopplungsstabilisiertes Gaseinlaßsystem (vgl. Abbildung 3.2) in die UHV-Kammer dosiert werden. Dabei wurde das Magnetventil (Fa. MKS) so angesteuert, daß es den mit einem Baratron-Manometer (Fa. MKS) gemessene Vordruck vor dem Leakventil zur UHV-Kammer auf einem gewählten Wert stabilisierte. Diese Anordnung erlaub-

Gas	Reinheit	Hersteller
NO	2.8	Linde
CO	4.7	Linde
Ar	5.0	Messer-Griesheim
O ₂	4.8	Messer-Griesheim
	5.6	Linde
H ₂	5.0	Linde

Tabelle 3.1: Reinheit und Hersteller der verwendeten Gase

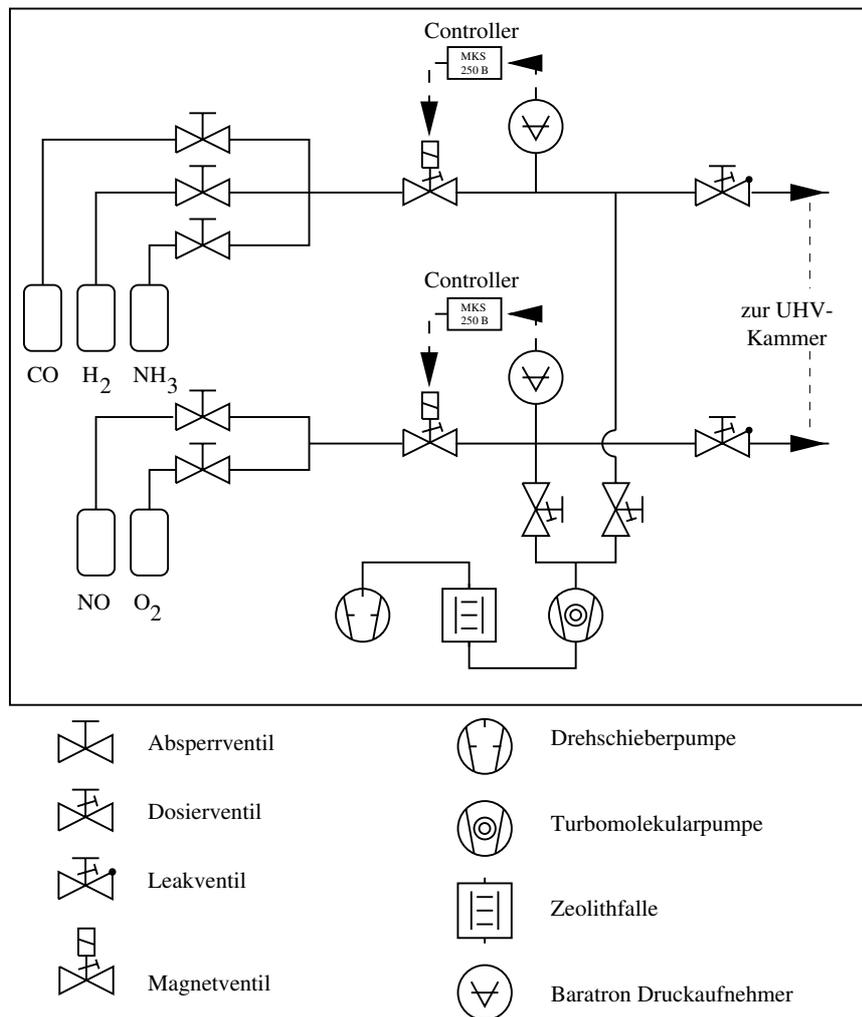


Abbildung 3.2: Schaltschema des rückkopplungsstabilisierten Gaseinlaßsystems

te zum einen, ein Abdriften der Partialdrücke in der UHV-Kammer auch über viele Stunden auf wenige Promille zu begrenzen und zum anderen, durch externe Ansteuerung des Regelgerätes mit einem Funktionsgenerator kontinuierlich zu variieren.

3.3 Methoden der Oberflächenanalytik

3.3.1 Massenspektrometrie

Zur Messung von Partialdrücken stand ein Quadropol-Massenspektrometer (QMS) (Fa. Balzers; QMS420/QMA125) zur Verfügung. Dieses erlaubte, die Partialdrücke von bis zu acht Spezies auch bei um Größenordnungen unterschiedlichen Konzentrationen zu messen, so daß Edukt- und Produktpartialdrücke simultan verfolgt werden konnten. Dieses QMS war über einen horizontal in die UHV-Kammer ragenden Edelstahlkonus mit einer kreisförmigen Öffnung ($\varnothing = 2$ mm) mit der UHV-Kammer verbunden und wurde durch eine Kombination von Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers; TPU 240), Dragstufe (Fa. Balzers; TPD 20) und Drehschieberpumpe (Fa. Edwards) differentiell gepumpt (vgl. Abb. 3.3). Diese Anordnung hat verschiedene Vorzüge gegenüber einem ungepumpten QMS:

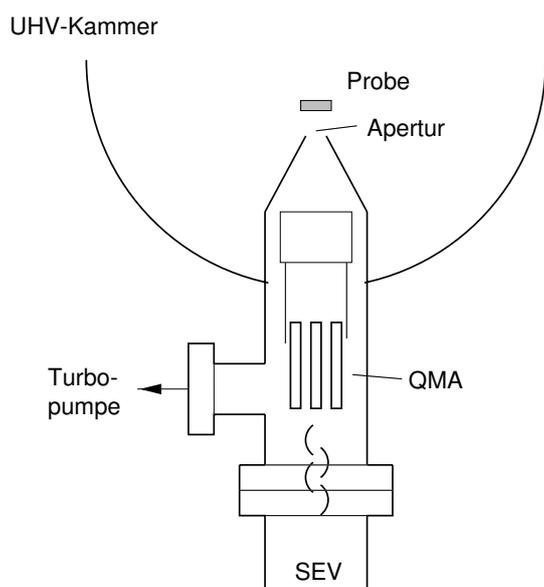


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des differentiell gepumpten QMS-Systems

Zum einen reduzieren die Pumpen den Druck im QMS gegenüber dem Kammerdruck um mehr als zwei Größenordnungen, so daß selbst bei Gesamtdrücken von 10^{-4} – 10^{-3} mbar eine Partialdruckmessung durchgeführt werden kann.

Zum zweiten erlaubt diese Meßanordnung die direkte Bestimmung des reaktiven Haftkoeffizienten eines Gases s_{reak} . Darunter wird der Anteil der auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle verstanden, der in einer chemischen Reaktion auf der Oberfläche umgesetzt wird. Die Geometrie der Meßanordnung stellt sicher, sofern die Probe hinreichend nahe dem Konus des QMS ist, daß nur Moleküle in das Massenspektrometer eintreten, die entweder von der Probe reflektiert werden oder von dieser desorbieren. Die direkte Flugbahn von Molekülen aus der Gasphase in das Massenspektrometer wird durch die Probe abgeschattet. Bei diesem *line of sight*-Aufbau [48] ergibt sich aus der unter Reaktionsbedingungen detektierten Intensität I des Gases und der maximalen Intensität I_0 in Abwesenheit einer Reaktion der reaktive Haftkoeffizient als $s_{\text{reak}} = 1 - I/I_0$.

Zuletzt können auf diese Weise bei der Analyse von Reaktionsprodukten Beiträge aus anderen Quellen als der Probenoberfläche nahezu vernachlässigt werden, wie etwa die schlecht präparierte Probenrückseite oder in der UHV-Kammer glühende Filamente.

3.3.2 Räumlich auflösende Methoden — PEEM, SPEM

Die Abbildung chemischer Wellen auf Einkristalloberflächen fordert räumlich auflösende oberflächenanalytische *in situ* Methoden, die die häufig empfindlichen Adsorbate unbeeinflusst lassen. Die gängigen elektronenmikroskopischen Techniken, bei denen hochenergetische Elektronen die Probe durchdringen oder an dieser gebeugt werden, kommen für diese Anwendung also nicht in Frage. Verschiedene schonendere Methoden sind zu diesem Zweck entwickelt worden: Dazu gehören das LEEM (low energy electron microscope) [50], SPM (scanning photoelectron microscope) [51], FEM und FIM (field electron und field ion microscope) [52, 53], optische Methoden wie EMSI (ellipsomicroscopy for surface imaging) und RAM (reflection anisotropy microscope) [51, 54, 55], sowie das in dieser Arbeit verwendete PEEM (photoemission electron microscope) [56]. Gleichwohl die genannten mikroskopischen Methoden auf zum Teil unterschiedlichen Kon-

trastmechanismen beruhen, haben sie gemeinsam, daß durch sie unterschiedliche chemische Spezies auf der Oberfläche nicht direkt unterschieden werden können. Trotz dieser Unzulänglichkeit werden diese Techniken mit großem Erfolg bei der Abbildung dynamischer Prozesse auf Katalysatoroberflächen eingesetzt [5]. Für ausgewählte komplexe Systeme bleibt die Identifikation der Adsorbate jedoch eine große Herausforderung. Da für ein mechanistisches Verständnis quantitative Daten über die Bedeckungsgrade nötig sind, ist hier eine chemisch und räumlich auflösende Mikroskopie wünschenswert. Eine solche Methode wurde mit dem Raster-Röntgen-Photoemissions-Mikroskop, SPEM, (scanning photoemission microscope) in dieser Arbeit erstmalig auf örtlich verteilte dynamische Prozesse wie chemische Wellen und stationäre Konzentrationsmuster angewendet.

3.3.2.1 Das Photoemissions-Elektronen-Mikroskop PEEM

Das PEEM gehört zu der Klasse der abbildenden Elektronen-Emissionsmikroskope. Diese Mikroskope sind dadurch charakterisiert, daß die Elektronen, die zur elektronenoptischen Abbildung benutzt werden, nicht aus einem an der Probe gebeugten oder die Probe durchdringenden Elektronenstrahl stammen, sondern von der Probe emittiert werden. Beim PEEM wird zur Emission der Elektronen der photoelektrische Effekt genutzt, indem die Probe mit UV-Licht bestrahlt wird. Diese niederenergetische Strahlung löst Elektronen aus dem Valenzband der Probe heraus und ist somit für das Substrat die schonste Anregung zur Emission von Elektronen.

Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Zeichnung des in dieser Arbeit verwendeten Mikroskops. Es wurde von Dr. W. Engel in der Abteilung Elektronenmikroskopie des Fritz-Haber-Instituts/Berlin konstruiert und in den dortigen Werkstätten gebaut [56, 57]. Das UV-Licht einer außerhalb der UHV-Kammer montierten Deuterium-Entladungslampe (Fa. Heraeus Noblelight) mit Intensitätsmaxima zwischen 5.2—6.0 eV wird mittels zweier Suprasillinsen durch ein Saphir-Fenster auf die Probe fokussiert. Die Dreilinsenoptik des PEEM aus Objektiv-, Zwischen- und Projektivlinse bildet die emittierten Elektronen auf eine Bildverstärkerein-

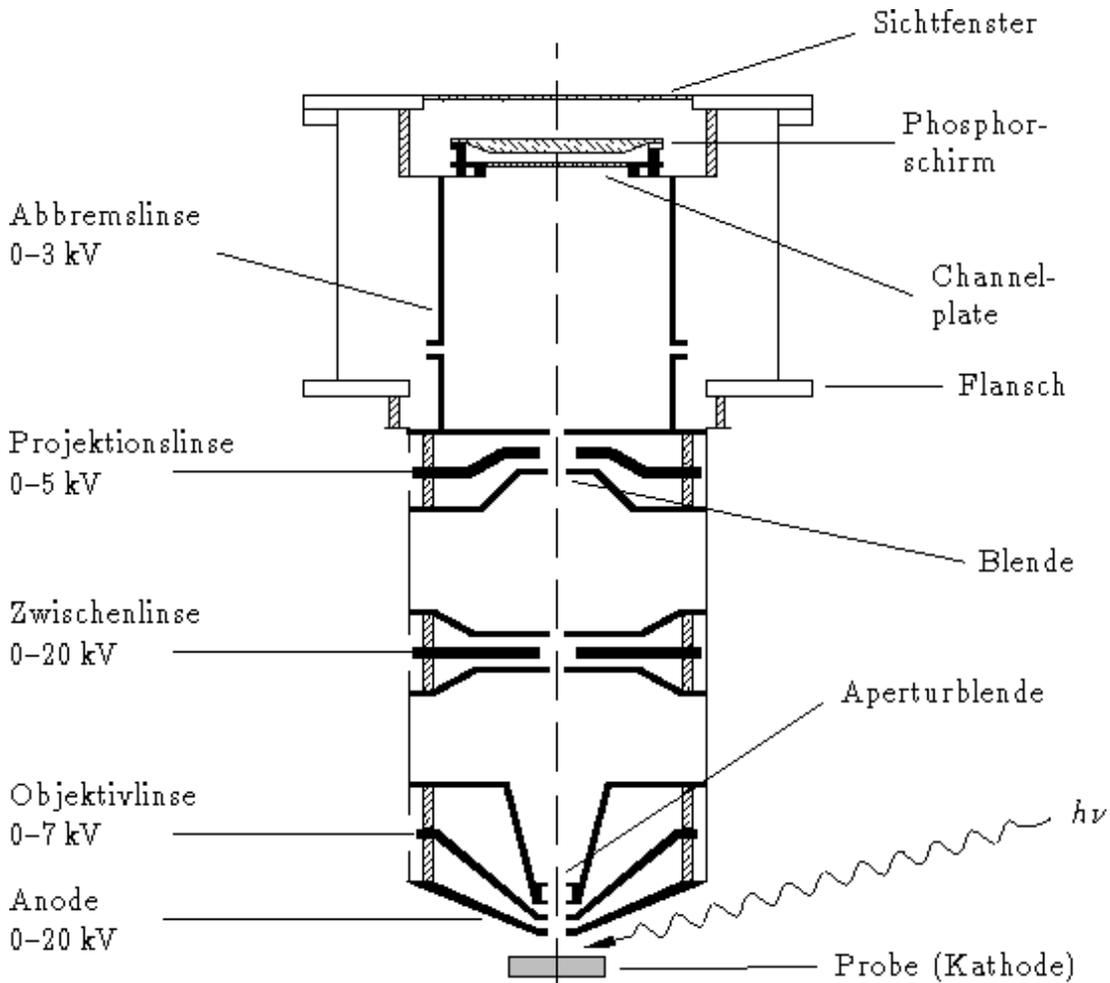


Abbildung 3.4: Querschnitt durch das Linsensystem und die Bildverstärkereinheit des PEEM

heit ab. Sie besteht aus einem Kanalplatten-Elektronenvervielfacher (channel plate, Fa. Galileo), der die räumlich aufgelöste Nachverstärkung der Elektronenintensität auf ein Vielfaches erlaubt, und einem Phosphorschirm, der durch die auf 5–6 kV beschleunigten Elektronen zum Leuchten angeregt wird. Das entstehende Bild wird durch eine CCD-Kamera abgefilmt. Das PEEM erreicht eine räumliche Auflösung von etwa $1 \mu\text{m}$ bei 100facher–1000facher Vergrößerung. Die zeitliche Auflösung wird durch die Videofrequenz der Kamera auf 40 ms festgelegt. Über eine Turbomolekularpumpe wird das PEEM differentiell gepumpt, so daß es bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar eingesetzt werden kann.

Der Kontrastmechanismus des PEEM beruht auf lokalen Unterschieden in der Austrittsarbeit $e\Phi$. Bei Metallen ist die Austrittsarbeit durch die Energiedifferenz von Vakuumniveau und Fermi-niveau gegeben. Ihr Betrag wird empfindlich durch Oberflächendipole beeinflusst, die aus Wechselwirkungen von Substrat und Adsorbat resultieren. Nach Fowler gilt für den Photostrom I einer mit Licht der Energie E bestrahlten Oberfläche [48]:

$$I \propto (E - e\Phi)^2 \quad , \quad (3.1)$$

sofern die Photonenenergie E hinreichend weit über der Austrittsarbeit $e\Phi$ liegt. Bereiche niedriger Austrittsarbeit, die so einen hohen Photostrom zur Folge haben, erscheinen auf dem Bildschirm somit heller als Bereiche mit lokal höherer Austrittsarbeit.

3.3.2.2 Das Raster-Röntgen-Photoemissions-Mikroskop SPEM

Zur Untersuchung von örtlich verteilten Prozessen auf Einkristalloberflächen wurde in dieser Arbeit als räumlich und chemisch auflösende Methode die Raster-Röntgen-Photoemissions-Mikroskopie SPEM (*scanning photoemission microscope*) verwendet. Eine detaillierte Beschreibung dieses am Synchrotron ELETTRA realisierten Mikroskops findet sich in [58–60]; die experimentellen Grundlagen dieser sehr jungen und wenig verbreiteten Mikroskopie sollen an dieser Stelle kurz vorgestellt werden. Die Auswertung der durch das SPEM gewonnenen Informationen wird in Kapitel 4 besprochen.

Anders als beim PEEM resultieren im SPEM die Photoelektronen aus dem XPS-Prozeß, bei dem durch die Wechselwirkung hochenergetischer Röntgenquanten Rumpfelektronen aus Atomen oder Molekülen ins Vakuum emittiert werden. Diese Photoelektronen besitzen eine kinetische Energie, deren Betrag sich im einfachsten Fall als Differenz von Photonenenergie und ursprünglicher Bindungsenergie ergibt. Da die Bindungsenergien von Rumpfelektronen vom jeweiligen Element

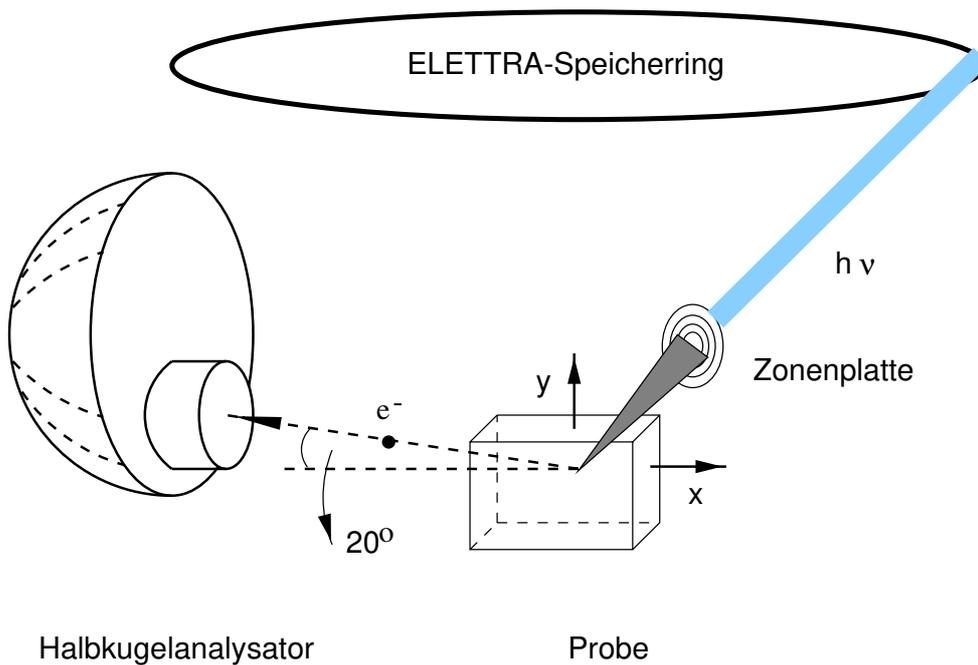


Abbildung 3.5: Schema der Arbeitsweise des SPEM: Synchrotronstrahlung wird auf eine rasterbare Probe fokussiert und die resultierenden Photoelektronen im Halbkugelanalysator energieselektiv detektiert.

und dessen chemischer Umgebung abhängen, läßt sich bei Kenntnis der Photonenenergie aus der kinetischen Energie der Elektronen auf die vorliegende Spezies schließen, weshalb die Methode auch ESCA *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* genannt wird.

Das SPEM bei ELETTRA in Triest nutzt Synchrotronstrahlung als Röntgenquelle. Die *beamline* liefert einen Photonenfluß von typischerweise 10^{12} Photonen/s im Energiebereich $200 \text{ eV} \leq h\nu \leq 1200 \text{ eV}$ bei hoher Monochromasie. Das Mikroskop ist in einer UHV-Kammer installiert, die direkt an die *beamline* angeschlossen ist. Die Schlüsselkomponenten des SPEM sind:

- ein optisches Zonenplatten-System zur Fokussierung des Photonenstrahls
- eine Vorrichtung zur Positionierung und Abrasterung der Probe
- ein Halbkugel-Elektronenanalysator

Innerhalb des SPEM wird der Röntgenstrahl durch eine Fresnel-Zonenplattenlinse [61] und einer Blende, die als Beugungsordnung selektierende Apertur (OSA) dient, auf einen Submikrometerfleck fokussiert (vgl. Abb. 3.6). Ein Vorteil dieser auf Photonenbeugung beruhenden Fokussierung ist, daß die örtliche Auflösung unabhängig von der Energie der emittierten Photoelektronen ist. Zur Justierung von Zonenplatte und OSA sind diese jeweils auf einer Mikropositionierungs-Vorrichtung montiert, die unabhängige Bewegungen in x , y und z -Richtung erlaubt.

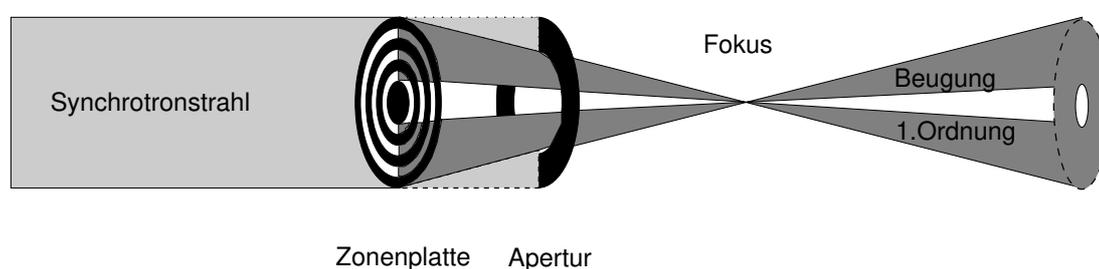


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Fokussierungselemente des SPEM

Die Probe sitzt in einer Halterung, die auf einem Positierungs- und Rasterungssystem montiert ist. Dieses läßt zum einen eine Grobpositionierung durch Schrittmotoren zu und zum anderen eine Feinpositionierung mit piezoelektrischen Elementen. Während die Grobmotoren in x , y und z -Richtung bis zu einer Auflösung von $1\ \mu\text{m}$ arbeiten, können die Piezoelemente die Probe in Schrittweiten von $5\ \text{nm}$ bis $1\ \mu\text{m}$ lateral rastern. Beide Positionierungs-Systeme werden über einen Computer angesteuert.

Zur energieselektiven Detektion der emittierten Photoelektronen wird ein $100\ \text{mm}$ -Halbkugel-Elektronenanalysator mit fünf verschieden breiten Eintrittsschlitzen und ein 16-Kanal-Multidetektor verwendet. Der Analysator ist in einem 70° -Winkel relativ zur Probennormalen angeordnet. Dieser streifender Ausfall erhöht die Oberflächenempfindlichkeit des Mikroskops. Die Energie-Auflösung und die Transmission des Analysators können auf die jeweiligen experimentellen Anforderungen optimiert werden. Die typische Energieauflösung der hier vorgestellten Experimente war $0.6\ \text{eV}$.

Das SPEM kann in zwei komplementären Modi betrieben werden:

- Der erste Modus ist die konventionelle, energieauflösende Methode, in der Spektren für einen ausgewählten $\approx 0.1 \mu\text{m}$ großen Fleck aufgenommen werden. In diesem spektroskopischen Modus kann die ganze analytische Leistungsfähigkeit der XPS-Spektroskopie ausgenutzt werden, um Informationen über Zusammensetzung und chemischen Status der Oberfläche zu erhalten.
- Im zweiten Modus, der Bildaufnahme, wird die Photoelektronenausbeute bei einer gewählten kinetischen Energie (i. d. R. die eines Rumpfniveaus eines Elementes) gemessen, während simultan die Probe vor dem Röntgenstrahl gerastert wird. Auf diese Weise können chemische Wiedergaben der Oberfläche erstellt werden.

Die Datenerfassung wird über einen Computer gesteuert und ist mit der Proben-Rasterungsvorrichtung synchronisiert. Die Steuerungssoftware läuft auf einer HP Apollo 400 Workstation und verwendet eine IEEE 480 Schnittstelle.

Die SPEM-Kammer ist mit einer Präparationskammern verbunden, in denen die üblichen Methoden zur Probenpräparation und -charakterisierung zur Verfügung stehen. Dieses sind LEED, Massenspektrometer, Augerspektrometer sowie ein PEEM. Die Proben konnten über einen *fast entry lock* in das System eingeführt werden und mit magnetischen Lineardurchführungen und *wobble sticks* von einer Kammer in die nächste bewegt werden. Elektrische Kontaktierungen an den Probenhaltern der jeweiligen Kammern ermöglichten ein direktes Heizen der Proben durch zwei Ta-Drähte, die an die Rückseite der Proben angepunktet waren.

3.4 Probenpräparation

Bei den Messungen kamen zwei verschiedene Pt(100)-Einkristalle und ein Rh(110)-Einkristall zum Einsatz, von denen alle bis auf einen Pt(100)-Einkristall mit Mikrostrukturen versehen worden waren. Sie hatten eine Fläche von ca. 0.5 cm^2 und eine Dicke von 1–2 mm, wobei jeweils nur eine Seite der Kristalle vor der Mikrostrukturierung nach Standardmethoden präpariert wurden, die im folgenden beschrieben sind.

3.4.1 Die Präparation der Pt(100)-Einkristalle und deren Mikrostrukturierung

Die Pt(100)-Einkristalle wurden im Kristalllabor des Fritz-Haber-Institutes, Berlin, angefertigt. Sie wurden aus Einkristallstäben durch Funkenerosion geschnitten und ihre Oberfläche, die mittels Laue-Aufnahmen auf 0.5° orientiert worden war, elektrochemisch und mechanisch poliert. Die anschließende mehrtägige Grundpräparation der Oberfläche bestand aus einer zyklischen Wiederholung folgender Reinigungsschritte [62]:

1. Beschuß der Oberfläche mit Argonionen einer kinetischen Energie von 1500 eV für 45 min bei $T=700 \text{ K}$, $p(\text{Ar})=8 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, $I(\text{Ar}^+)=2.5 \mu\text{A}$
2. Hochheizen mit $\beta = 10 \text{ K/s}$ und 20 s Tempern des Kristalls bei $T=1300 \text{ K}$ unter UHV-Bedingungen
3. Sauerstoffbehandlung bei $T=800 \text{ K}$, $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$
4. Hochheizen mit $\beta = 10 \text{ K/s}$ und 20 s Tempern des Kristalls bei $T=1300 \text{ K}$ unter UHV-Bedingungen

Nach dieser Reinigungssequenz waren in Augerelektronenspektren keine Verunreinigungen mehr nachweisbar. LEED-Aufnahmen einer adsorbatfreien Oberfläche zeigten die scharfen Reflexe der hex-Struktur [63].

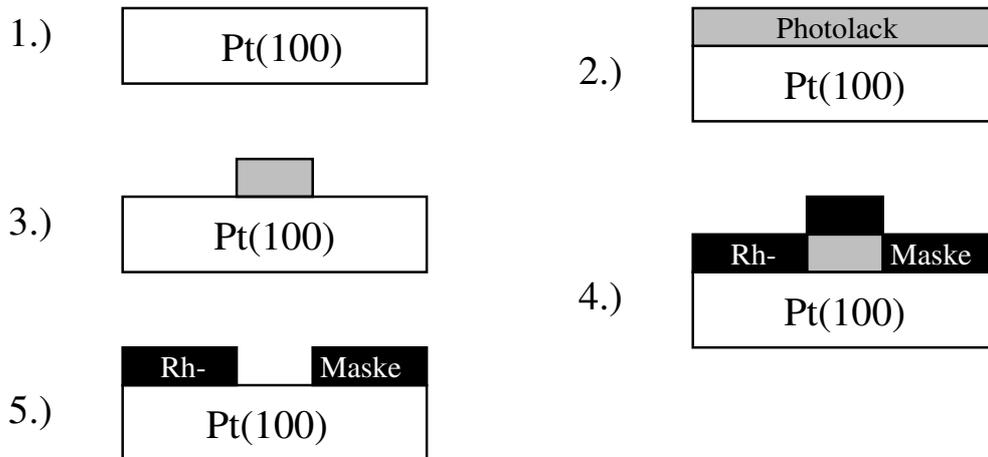


Abbildung 3.7: Schema des Lithographie-Prozesses am Beispiel der Mikrostrukturierung eines Pt(100)-Kristalls durch Rh. Die Mikrostrukturierung des Rh(110)-Kristalls erfolgte analog. Erläuterungen finden sich im Text

Die Mikrostrukturierung der Pt(100)-Kristalle erfolgte an der Princeton University/USA über ein inverses photolithographisches Verfahren:

1. Behandlung des Kristalls mit Trichlorethylen und Isopropanol; Trocknen im Stickstoffstrom; Spülen mit 5%iger Flußsäure und bidest. Wasser; Trocknen im Stickstoffstrom
2. Auftragen des Photolackes (Fa. Hoechst Celanese AZ 1518) in einer Zentrifuge bei 5000 U/min; Hochheizen auf 90 °C für 30 min
3. Belichten des Photolackes mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) durch die Maske; Entwicklung des Photolackes im Entwickler AZ 351; Spülen in bidest. Wasser; Trocknen im Stickstoffstrom.
4. Aufdampfen der Rhodiumschicht mittels eines Elektronenstrahlverdampfers (Denton DV-502 A) bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$; die Dicke der Rhodiumschicht war bei den verschiedenen Kristallen unterschiedlich und ist in den jeweiligen Kapiteln angegeben.
5. Entfernung des verbliebenen Photolackes durch Spülen mit Aceton und Isopropanol; Trocknen im Stickstoffstrom; Entfernung von Lösemit-

telrückständen mit einem *Reactice Ion Plasma Etcher* (Technics Micro RIE Series 800) bei einem Sauerstoffdruck von 0.5 mbar

Bei der Reinigung der mikrostrukturierten Pt(100)-Kristalle, die vor den Experimenten durchgeführt wurde, fand eine milde Prozedur Anwendung, um eine Zerstörung der Rhodium-Maske auszuschließen.

1. Beschuß mit Argonionen einer kinetischen Energie von 500 eV bei $T=600$ K, $p(\text{Ar})=8 \cdot 10^{-5}$ mbar, $I(\text{Ar}^+)=2.5 \mu\text{A}$ für 10 min
2. Sauerstoffbehandlung bei $T=600$ K $p(\text{O}_2)=5 \cdot 10^{-6}$ mbar für 10 min

Als oberes Temperaturlimit wurde bei den Untersuchungen stets $T=600$ K eingehalten, um eine Diffusion von Rhodium auf die Pt-Domänen zu verhindern.

3.4.2 Die Präparation des Rh(110)-Einkristalles und dessen Mikrostrukturierung

Bei der Rh(110)-Probe handelte es sich um einen kommerziell gefertigten Einkristall (Fa. Matec), der ähnlich den Pt(100)-Einkristallen hergestellt wurde und in einem letzten Poliergang mit Diamantpaste von $0.03 \mu\text{m}$ Körnung behandelt wurde.

Dieser Kristall wurde bereits in einer Reihe früherer Untersuchungen [64] verwendet, so daß hier die Grundpräparation entfallen konnte. Sie kann in [64] nachgelesen werden.

Die Mikrostrukturierung des Rh(110)-Kristalls mit Platin wurde vom Fraunhoferinstitut für Angewandte Festkörperphysik/Freiburg durchgeführt und bestand aus folgenden Prozeßschritten:

1. Vorreinigung mit Aceton im Ultraschallbad (2 min); Spülen mit Butylacetat
2. Auftragen des Photolackes AZ5214

3. Kontaktlithographie mit der Maske
4. Entwicklung des Photolackes
5. Bedampfen mit Platin bis zu einer Schichtdicke von 75 nm
6. *lift off*: Behandlung mit Aceton im Ultraschallbad (10 min); Spülen mit Butylacetat
7. Entfernung von Lackresten im O₂-Plasma (500 W, 20 min)

3.4.3 Charakterisierung der mikrostrukturierten Oberflächen

Folgende mikrostrukturierte Einkristalle wurden eingesetzt:

Probe 1: Pt(100)/Rh 500 ÅRh-Film

Probe 2: Pt(100)/Rh 500 ÅRh-Film

Probe 3 Rh(110)/Pt 300 ÅPt-Film

Die Proben wurden jeweils mittels SPEM oder SAES charakterisiert. Die Pt(100)/Rh-Proben zeigten in dem Zeitraum, in dem die PEEM-Messungen durchgeführt wurden, im Augerspektrum keine signifikanten Verunreinigungen (>1%) (vgl. Abb. 3.8). Vor den SPEM-Experimenten am Synchrotron ELETTRA wurde Probe 2 jedoch durch eine Raster-Elektronen-Mikroskop-Untersuchung mit einer Kohlenstoffschicht verunreinigt. Die reaktive Entfernung dieser Verunreinigung wird in Kap. 17 charakterisiert. Die Rh(110)-Probe zeigte in SPEM-Messungen auf den Rh-Domänen keine Verunreinigungen. Die Pt-Domänen waren mit ≈ 0.2 ML Kalium bedeckt, das sich durch sputtern nicht dauerhaft entfernen ließ. Der Einfluß dieser Verunreinigung wird in Kap. 18 diskutiert.

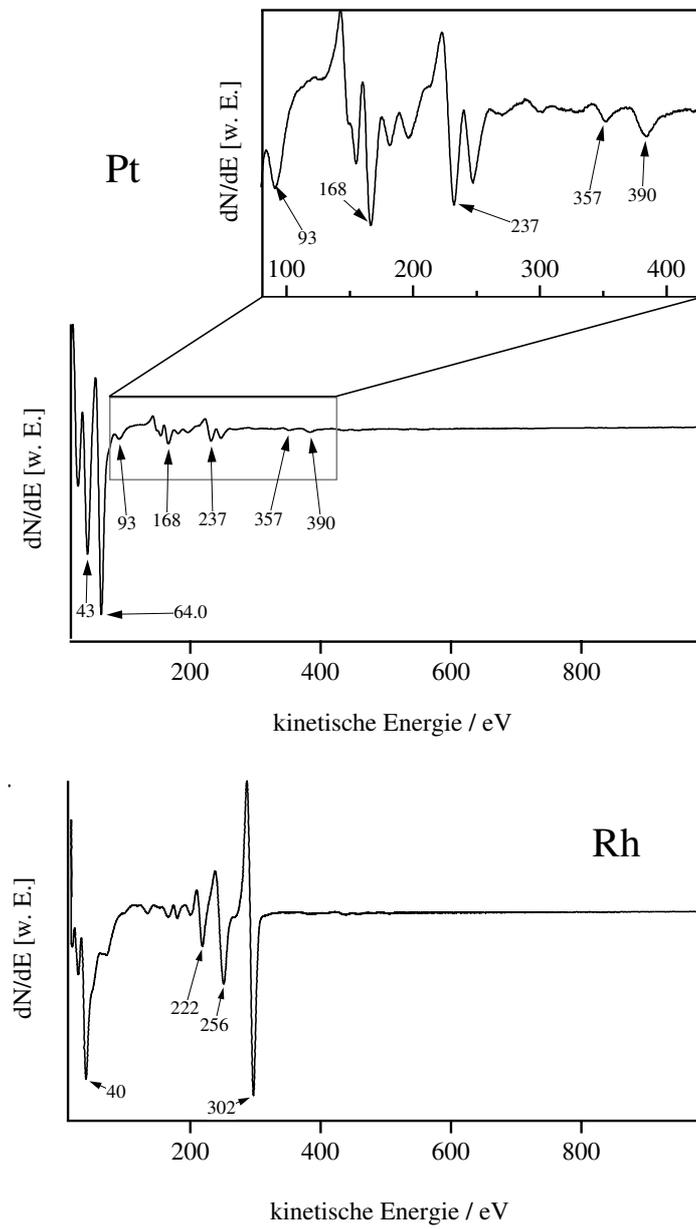


Abbildung 3.8: Augerspektren von Probe 2

3.5 Datenerfassung und Bildverarbeitung

Zur digitalen Datenerfassung stand ein Mikrocomputer (Fa. Apple Macintosh, Power Macintosh 7100/80) mit einer 16-Kanal Analog-Digital-Wandlerkarte (Fa. National Instruments, NB-MIO-16) zur Verfügung. Das verwendete Datenerfassungsprogramm wurde in der Programmierumgebung des kommerziellen Meßprogramms *Lab View* (Fa. National Instruments) erstellt. Routinemäßig wurden so während den Experimenten die skalaren Größen wie die verschiedenen Kanäle des Massenspektrometers, Proben temperatur, Gesamtdruck in der Kammer, aber auch Augerspektren aufgezeichnet.

Bilddaten, die bei PEEM- und LEED-Messungen anfielen, wurden über eine CCD-Kamera (Fa. Teli, CS3130M) auf einem S-VHS-Videorekorder (Fa. Blaupunkt) analog abgespeichert. Zur weiteren Analyse dieser Daten war es jedoch notwendig, sie in digitale Form zu überführen. Hierbei wurde eine *Indy* Workstation (Fa. Silicon Graphics) verwendet, die mit einer Framegrabber-Karte (Cosmo) ausgerüstet war.

Dieses System erlaubte, maximal drei Vollbilder pro Sekunde unkomprimiert zu digitalisieren. War eine größere zeitliche Auflösung erforderlich, so konnten Bildsequenzen mit der Videofrequenz von 25 Vollbildern pro Sekunde abgespeichert werden, was jedoch mit einem Informationsverlust durch Kompression der Bilder ins JPEG-Format erkaufte werden mußte.

Da bei der Digitalisierung von Bildsequenzen schon nach wenigen Sekunden unhandlich große Datenmengen anfallen, wurde jedoch meist nicht die volle Bildinformation abgespeichert. Vielmehr interessierte häufig lediglich der zeitliche Verlauf der integralen Intensitäten von ausgewählten Bildausschnitten oder die räumliche und zeitliche Intensitätsentwicklung entlang von linearen Profilen. Diese Wahlmöglichkeit wurde von Dipl. Phys. Carsten Rezny in einem in der Programmiersprache C geschriebenen Programm realisiert.

4 Quantitative Analyse von XPS-Daten

Der im Photoemissionsprozeß resultierende Photoelektronenstrom I_A eines XPS-Peaks des Elementes A der kinetischen Energie E_A in einer Matrix M hängt von einer Vielzahl von Parametern ab. Er wird, wie in Gleichung 4.1 gezeigt ist, zum einen von apparativen Faktoren (unterstrichen wiedergegeben) und zum anderen von der Natur der betrachteten Probe bestimmt [65].

$$I_A = \sigma_A^*(h\nu) \underbrace{D(E_A)}_{\gamma=0} \int_{\phi=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} \frac{J(x, y) T(x, y, \gamma, \phi, E_A)}{\int_{z=0}^{\infty} N_A(x, y, z) \exp\left[\frac{-z}{\lambda_M(E_A) \cos \Theta}\right] dz dx dy d\phi d\gamma} \quad (4.1)$$

σ_A^*	:	Wirkungsquerschnitt für die Emission eines Photoelektrons aus der jeweiligen Schale eines Atoms A
γ	:	Winkel zwischen Röntgenquelle und Analysator
$D(E_A)$:	Detektionsempfindlichkeit des Spektrometers für Elektronen der kinetischen Energie E_A
$L_A(\gamma)$:	Winkelasymmetrie der Photoelektronen (abhängig vom Orbital)
$J(x, y)$:	Photonenfluß der Röntgenquanten
$T(x, y, \gamma, \phi, E_A)$:	Analysator-Transmissionsfunktion
$N_A(x, y, z)$:	Teilchenzahldichte von A
z	:	Abstand des Atoms zur Oberfläche
Θ	:	Winkel zwischen Probennormalen und Emissionsrichtung
$\lambda_M(E_A) \cos \Theta$:	Fluchttiefe der Photoelektronen in der Matrix M

Eine umfassende Analyse aller Terme in Gleichung 4.1 ist nur in den seltensten Fällen nötig. Insbesondere die apparativen Faktoren werden durch eine geeignete, feste ($\gamma = \gamma_1$; $\Theta = \Theta_1$) Spektrometergeometrie vereinfacht, wenn eine schmale Eintrittsapertur verwendet wird. Ferner kann man wegen der in dieser Arbeit

verwendeten scharfen Fokussierung der Röntgenstrahlung die lateralen Veränderungen in x und y vernachlässigen. Man erhält so Gleichung 4.2,

$$I_A = \sigma_A^*(h\nu) \underbrace{D(E_A)} \underbrace{L_A(\gamma_1)} \underbrace{J_0 G(E_A)} \int_{z=0}^{\infty} N_A(z) \exp\left[\frac{-z}{\lambda_M(E_A) \cos \Theta_1}\right] dz \quad (4.2)$$

in der alle apparativen und probenspezifischen Terme entkoppelt sind, wobei $G(E_A) = \int_y \int_x T_1(E_A) dx dy$. Diese können eliminiert werden, sofern die XPS-Intensität I_A^∞ desselben Elements in einem bekannten Standardzustand unter identischen Bedingungen aufgezeichnet und mit der der untersuchten Probe in Beziehung gesetzt wird. Ein solcher Standardzustand ist durch eine gewisse, unabhängige bestimmte Bedeckung eines Adsorbates gegeben, für Festkörper durch die reine Substanz.

Da die Photoelektronen-Spektroskopie bei fester Analysator-Geometrie keine Informationen über die Konzentrations-Tiefenprofile liefert, ist man bei der Konzentrationsbestimmung auf plausible Modelle angewiesen. Hier werden nun zwei Grenzfälle analysiert — der gradientenfreie binäre Festkörper und die Bedeckung eines Substrate mit Submonolagen eines anderen Elementes.

Homogen binäre Feststoffe

In homogenen binären Festkörpern der Elemente A und B läßt sich das Integral in Gleichung 4.2 geschlossen lösen und man erhält für die XPS-Intensität des Elementes A:

$$I_A = \sigma_A^*(h\nu) D(E_A) L_A(\gamma_1) J_0 G(E_A) N_A \lambda_{AB}(E_A) \cos \Theta_1 \quad (4.3)$$

Analoges gilt für die XPS-Intensitäten des Elementes B, I_B und die der Standardzustände I_A^∞ , I_B^∞ . Man erhält so

$$\frac{I_A}{I_A^\infty} \frac{I_B^\infty}{I_B} = \frac{N_A}{N_A^\infty} \frac{N_B^\infty}{N_A} \frac{\lambda_{AB}(E_A)}{\lambda_A(E_A)} \frac{\lambda_B(E_B)}{\lambda_{AB}(E_B)} \quad (4.4)$$

Wegen,

$$\frac{N_A N_B^\infty}{N_B N_A^\infty} = \frac{x_A}{x_B} \left(\frac{a_A}{a_B} \right)^3 \quad (4.5)$$

wobei x_A und x_B die Molenbrüche der jeweiligen Elemente repräsentieren und a_A und a_B für die Atomradien von A und B stehen, folgt

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{I_A}{I_A^\infty} \frac{I_B^\infty}{I_B} \left(\frac{a_B}{a_A} \right)^3 \frac{\lambda_A(E_A)}{\lambda_{AB}(E_A)} \frac{\lambda_{AB}(E_B)}{\lambda_B(E_B)} \quad (4.6)$$

Bedeckung des Substrates A mit Submonolagen von B [66]

Ein wichtiges Beispiel für die Bedeckung eines Substrats A durch Submonolagen von B ist mit der Segregation gegeben. Als Referenzen sind hier die jeweiligen XPS-Intensitäten I_A^∞ , I_B^∞ der reinen Feststoffe A und B geeignet. Die XPS-Intensität von B ist

$$I_B = \vartheta_B I_B^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta_B}{\lambda_B(E_B) \cos \Theta_1}\right) \right) \quad (4.7)$$

wobei Δ_B für den Netzebenenabstand in der Referenz von B steht. Die XPS-Intensität I_A des Substrates ist durch

$$I_A = I_A^\infty \left(1 - \vartheta_B + \vartheta_B \exp\left(-\frac{\Delta_B}{\lambda_B(E_A) \cos \Theta_1}\right) \right) \quad (4.8)$$

gegeben. Man erhält so folgende Formeln zur Berechnung des Bedeckungsgrades ϑ_B : Nach Gleichung 4.7 über die Intensität des Adsorbates

$$\vartheta_B = \frac{I_B}{I_B^\infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta_B}{\lambda_B(E_B) \cos \Theta_1}\right) \right) \quad (4.9)$$

Nach Gleichung 4.8 über die Abschwächung des Substratpeaks

$$\vartheta_B = \left(\frac{I_A}{I_A^\infty} + 1 \right) \left(\exp\left(-\frac{\Delta_B}{\lambda_B(E_A) \cos \Theta_1}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (4.10)$$

Sind keine Referenzintensitäten verfügbar, so kann man auf tabellierte Intensitätsverhältnisse zurückgreifen [67] I_A^∞/I_B^∞

$$\frac{I_B}{I_B^\infty} \cdot \frac{I_A^\infty}{I_A} = \frac{\vartheta \left(1 - \exp \left(-\frac{\Delta_B}{\lambda_B(E_B) \cos \Theta_1} \right) \right)}{1 - \vartheta_B + \vartheta_B \left(\exp \left(-\frac{\Delta_B}{\lambda_B(E_A) \cos \Theta_1} \right) \right)} \quad (4.11)$$

und nach obiger Formel die Bedeckung kalibrieren.

4.1 Bestimmung von Peakintensitäten aus XPS-Spektren

In der obigen Diskussion wurde auf die Bestimmung der XPS-Intensitäten I noch nicht eingegangen. Sind die Peakformen der Photoelektronen von I_A und I_B gleich denen der jeweiligen Referenzen (I_A^∞ , I_B^∞), dann ist die Peakhöhe ein hinreichendes Maß [65, 68]. Da aber die Linienform von Photoelektronenspektren von derart vielen unterschiedlichen physikalischen Prozessen abhängt, ist diese häufig bei der Probe und der Referenz verschieden [68]. So tragen z. B. zur Linienbreite die Lebensdauer des aus dem Photoemissionsprozeß resultierenden Elektronenlochs, die Anregung von Vibrationen des Gitters und auch die Auflösung des Spektrometers bei [69]. Zudem führt in Metallen die Anregung von Elektronen-Loch-Paaren an der Fermikante zu asymmetrischen Linienformen, so daß die integrale Intensität der XPS-Signale zur quantitativen Auswertung herangezogen werden muß. In allen Fällen muß dabei der Hintergrund von den eigentlichen Photoelektronen abgezogen werden. Können alle XPS-Signale aufgelöst werden und ist eine genaue Analyse der Peakformen nicht erforderlich, so liefert der Hintergrundabzug vor der Integration nach einem Vorschlag von Shirley und Bishop befriedigende Ergebnisse [70, 71]. Dieser etwas heuristische Ansatz geht davon aus, daß jedes Photoelektron von einem Hintergrund begleitet wird, dessen kinetische Energie kleiner oder gleich der des Photoelektrons selbst ist. Daraus folgt, daß die Hintergrundintensität in jedem Punkt des Spektrums proportional zur Fläche unter dem Signal bei höherer kinetischer Energie ist. Dieser Hintergrund wird schließlich so skaliert, daß nach Hintergrundabzug das korrigierte XPS-Spektrum eine verschwindende Intensität an beiden Enden des Spektrums aufweist.

Es konnte jedoch gezeigt werden, daß dieses Verfahren gerade bei asymmetrischen Spektren die langsam abklingende Flanke auf Seiten geringer kinetischer Energie nicht adäquat berücksichtigt [69, 72–74]. In diesem Fall oder wenn Signale überlappen und man die Peakform im Detail analysieren möchte, hilft nur eine Anpassung einer theoretisch begründeten Funktion an die experimentellen Daten [69, 75, 76]. Der Hintergrund des Spektrums muß dabei während der Fit-Prozedur ermittelt werden [69]. Für die XPS-Signale vieler metallische Substrate ist die Doniach-Šunjić-Funktion [75, 77]

$$f(E) = \frac{\Gamma(1 - \alpha) \cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan \frac{E}{\gamma} \right]}{(E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}}$$

geeignet. Sie berücksichtigt die natürliche (Lorentz-) Linienbreite entsprechend der Lebensdauer des Elektronenloches in dem Parameter γ sowie die Asymmetrie des Photoelektronensignals in dem Singularitätsindex α . Die Energie E wird relativ zum ungestörten Lorentzprofil bestimmt. Γ steht für die Gamma-Funktion. Durch eine Faltung dieser Doniach-Šunjić-Funktion mit einer Gaußfunktion werden weitere Verbreiterungen wie etwa die Spektrometerauflösung berücksichtigt. In dieser Arbeit wurde die Anpassung der Doniach-Šunjić-Funktion an die experimentellen Daten gemäß [78] numerisch durchgeführt.

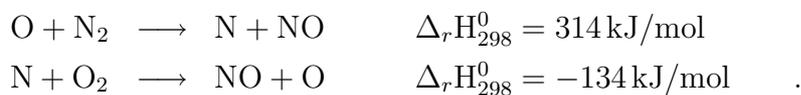
TEIL II

DIE NO REDUKTION DURCH CO IN GEGENWART VON O₂

5 Über die Bedeutung der katalytischen NO-Reduktion

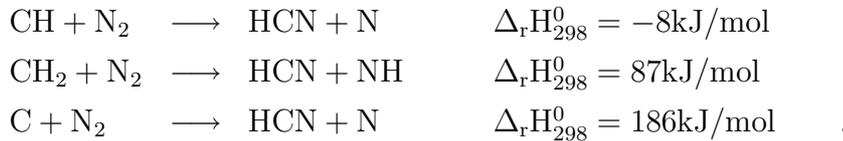
In gleichem Maße wie die Probleme, verursacht durch sauren Regen, photochemischen Smog und Ozonloch, erkannt wurden, ist die Reduktion von Stickoxiden wie NO zu einem zentralen Forschungsinteresse geworden. Das Gefährdungspotential von NO in der Atmosphäre ist weniger durch die direkte Toxizität bedingt, sondern liegt vielmehr in der Auswirkung auf die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre [79]: So führt die Anwesenheit hoher NO-Konzentrationen in der Troposphäre in Verbindung mit hohen Strahlungsdichten und der Gegenwart von Kohlenwasserstoffen zu photochemischem Smog [80, 81], der mittlerweile in vielen Großstädten zu einem akuten Gesundheitsproblem geworden ist. Der Einfluß von NO-Emissionen in höhere Schichten der Atmosphäre auf den Ozon-Haushalt der Stratosphäre wird diskutiert [82]. Gleichzeitig ist heute unumstritten, daß die NO-Deposition in Form von Nitraten wie Peroxyacetylnitrat (PAN) und Salpetersäure erheblich zum sauren Regen und damit zur Übersäuerung von Böden und Gewässern beiträgt [83].

Verbrennungsprozesse stellen die bei weitem größte Quelle atmosphärischer Stickoxide dar [84]. Die Bildung von NO unter Verbrennungsbedingungen folgt verschiedenen Reaktionsmechanismen [85]. Bei der Verwendung von stickstofffreien Brennstoffen ist die Oxidation von Luftstickstoff über den Zeldovich-Mechanismus die wesentliche NO-Quelle [86]:



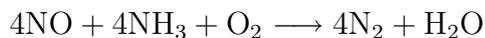
Dabei reagiert N_2 mit O-Atomen unter Bildung von NO und N. Das freigesetzte N-Atom kann seinerseits wieder mit O_2 aus der Luft reagieren und dabei NO und O bilden. Bei der Verbrennung von H_2 oder CO wird ausschließlich nach diesem gut untersuchten Mechanismus sogenanntes *thermisches* NO gebildet [87]. In Kohlenwasserstoffflammen kommt es daneben, besonders unter brennstoffreichen

Bedingungen, zu einer zusätzlichen, schnelleren NO-Bildung, bei der Kohlenwasserstoffradikale molekularen Stickstoff spalten [88]:



Die resultierenden N-Atome und NH-Radikale reagieren dann ihrerseits mit O₂ zu sogenanntem *prompten* NO.

Die Reduzierung des NO-Ausstoßes kann neben der Optimierung der eigentlichen Verbrennung durch einen dem Verbrennungsprozeß nachgeschalteten Konverter erreicht werden. In großtechnischen Anlagen wie Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen konnten sich verschiedene Prozesse etablieren, bei denen die NO-Reduktion entweder in einer homogenen Gasphasenreaktion oder in einer heterogen katalysierten Reaktion durch NH_i-Spezies erreicht wird. Im Fall der homogenen Reaktionsführung werden NH_i-Vorläufersubstanzen, NH₃ (DeNO_x [89]) oder Cyanursäure (RAPRENO_x [90]) den 1100 K –1400 K heißen Abgasen beigegeben, so daß NH_i-Spezies in situ gebildet werden [85]. Bei der *selective catalytic reduction*, dem SCR-DeNO_x-Prozeß, hingegen wird NO durch dem Rauchgas zugesetztes NH₃ bei wesentlich tieferen Temperaturen an Titanoxid-Katalysatoren heterogen katalytisch reduziert [84, 91–95]:



Der weitaus größte Anteil der NO-Emissionen über der Bundesrepublik entfällt jedoch mit 47% [97] auf den Straßenverkehr. Anders als in großtechnischen Reaktoren zeichnet sich das Automobil durch seine instationäre, hoch transiente Betriebsweise aus: Der Wechsel zwischen Kaltstart, Beschleunigung, Standgas und Konstantfahrt stellt hohe Anforderungen an den katalytischen Konverter, der neben der NO-Reduktion auch die Totaloxidation von CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen, die lediglich zu 0.5 – 2% im Abgas enthalten sind, zur

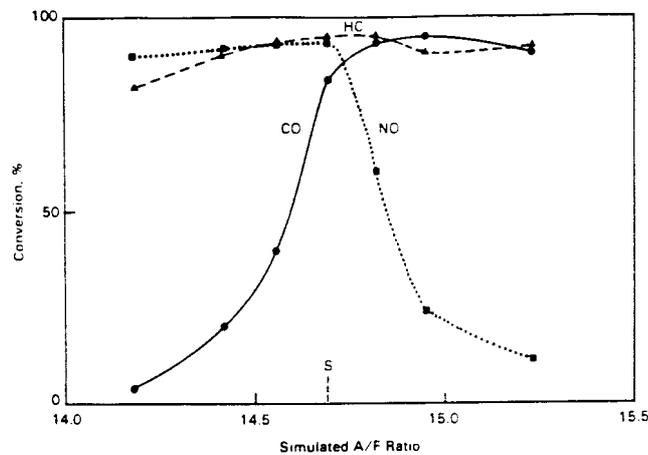


Abbildung 5.1: Effizienz eines Pt/Rh-Katalysators bei verschiedenen Luft/Treibstoff-Verhältnissen. Die verschiedenen A/F-Verhältnisse wurden durch geeignete Feed-Zusammensetzungen aus NO, CO, H₂, O₂ und C₃H₆ in einem Trägergasstrom aus N₂, H₂O und CO₂ simuliert. Das Intervall der A/F-Verhältnisse, in dem sowohl die NO- als auch die CO-Konversion günstig ist, wird wegen der Form der jeweiligen Kurven λ-Fenster genannt. Aus [96].

Aufgabe hat. Die Entfernung dieser drei Umweltgifte aus den Abgasen wird im sogenannten Drei-Wege-Katalysator in folgenden Nettoreaktionen erreicht [98]:



wobei C₃H₆ exemplarisch für die verschiedenen Kohlenwasserstoffe steht.

Der Drei-Wege-Katalysator erreicht eine optimale Abgasentgiftung nur in einem engen Bereich des Luft/Treibstoff-Verhältnisses (*air to fuel*, *A/F*) resp. der Abgaszusammensetzung. Das *A/F*-Verhältnis muß nahe der stöchiometrisch abgewogenen Zusammensetzung sein, da überschüssiger Sauerstoff die NO-Reduktion

verlangsamt. Gleichzeitig erfolgt die Totaloxidation von CO und der Kohlenwasserstoffe nur noch unvollständig, wenn die Verfügbarkeit von Sauerstoff limitierend wird. Im Autoabgaskatalysator werden insbesondere Platin und Rhodium aber auch Palladium als katalytisch aktive Komponenten in Form von Trägerkatalysatoren eingesetzt [99].

Platin-Rhodium Katalysatoren zeichnen sich dadurch aus, daß in einem engen Bereich des A/F-Verhältnisses — dem λ -Fenster — sowohl die NO-Reduktion als auch die CO- und Kohlenwasserstoff-Oxidation fast vollständig ablaufen [27–29, 99]. Ein elektronisches rückkopplungsstabilisiertes Regelsystem, dessen zentrale Komponente ein Sauerstoffsensor, die λ -Sonde, ist, stellt sicher, daß das A/F-Verhältnis stets innerhalb des λ -Fensters bleibt. Im Drei-Wege-Katalysator findet die NO-Reduktion folglich stets in Gegenwart von Sauerstoff statt, und die CO-Oxidation erfolgt in zwei konkurrierenden Reaktionskanälen: zum einen in der NO+CO-Reaktion und zum anderen in der CO+O₂-Reaktion.

Ziel der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Experimenten ist, dieses technisch wichtige Reaktionssystem unter UHV-Bedingungen an Einkristalloberflächen zu simulieren. Eine 1:1-Abbildung des technischen Katalysators ist dabei weder möglich noch wird diese angestrebt. Vielmehr sollen mit den oberflächenanalytischen Methoden der UHV-Technik prinzipielle Effekte in diesem Mehrkomponentensystem quantitativ erfaßt werden. Als Katalysator für die Umsetzung der ternären Gasmischung NO+CO+O₂ wurde die Pt(100)-Oberfläche ausgewählt. Diese Fläche bietet sich aus verschiedenen Gründen an: i) Das Reaktionsverhalten der beiden relevanten Reaktionen $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ und $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2 \text{N}_2$ ist bereits in früheren Untersuchungen detailliert beschrieben worden. ii) Für beide Reaktionssysteme stehen mathematische Modelle, die die experimentellen Daten weitgehend quantitativ reproduzieren, zur Verfügung, was das Verständnis der ternären Gasmischung erleichtern sollte. iii) Die besonders hohe Aktivität der Pt(100)-Fläche bezüglich der NO-Dissoziation im Vergleich zu anderen niedrig-indizierten Pt-Flächen läßt ein komplexes Wechselspiel der beiden konkurrierenden Reaktionskanäle vermuten (vgl. Tabelle 5.1).

Oberfläche	NO-Dissoziation	Referenz
(100)	50 - 66 %	[30, 31]
(110)	15%	[31, 32]
(111)	<2 %	[31, 33]

Tabelle 5.1: NO-Dissoziation an verschiedenen niedrig indizierten Platin-Oberflächen.

Der folgende Teil gliedert sich in vier Abschnitte: In den Kapiteln 6.1 bis 6.4 wird ein knapper Literaturüberblick über das Adsorptions- Desorptionsverhalten an Pt(100) der beteiligten Reaktanden gegeben. Im Kapitel 7.1 wird das Reaktionssystem NO+CO/Pt(100) diskutiert, und anschließend in Kapitel 8 folgen die Experimente an der katalytischen Umsetzung der ternären Gasmischung NO+CO+O₂ auf Pt(100). Diese Ergebnisse werden in Kapitel 9 numerischen Simulationen gegenübergestellt.

6 Das Adsorptionsverhalten von NO, CO und O₂ an Pt(100)

6.1 Die Rekonstruktion von Pt(100)

An Pt(100)-Flächen heterogen katalysierte Reaktionen werden dadurch beeinflusst, daß die Oberfläche unter bestimmten Bedingungen durch einen Phasenübergang ihre Struktur verändert. So ist seit den 70er Jahren bekannt, daß sich die 1×1 -Struktur, in der die Oberflächenatome die vom Kristallgitter vorgegebene quadratische Anordnung einnehmen, bei Zimmertemperatur ohne Adsorbatbedeckung metastabil ist. Wird eine solche Fläche auf über 400 K geheizt, so rekonstruiert sie in eine 5×20 -Struktur, die in der Literatur, weil sie eine verzerrte hexagonale Fläche darstellt, kurz als *hex-Struktur* bezeichnet wird. Bei Temperaturen $T > 1100$ K erfolgt eine weitere Rekonstruktion in eine leicht rotierte hexagonale Phase. Während diese bei den vorliegenden Untersuchungen ($T < 800$ K) nicht gebildet wird, kontrolliert der Phasenübergang von der 1×1 -Struktur zur hex-Rekonstruktion die katalytischen Eigenschaften von Pt(100), wie weiter unten gezeigt wird.

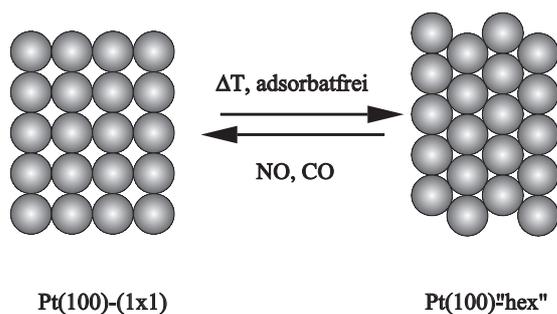


Abbildung 6.1: Schematische Wiedergabe des strukturellen Phasenübergangs Pt(100)- 1×1 \rightarrow Pt(100)-hex

Wie in Abbildung 6.1 angedeutet, ist der $1 \times 1 \rightarrow$ hex-Phasenübergang mit einer etwa 20%igen Zunahme der Oberflächenatomanzahl verbunden. Bedingt durch diesen beträchtlichen Massetransport an der Oberfläche, resultiert aus dem Phasenübergang keine vollkommen ebene hexagonale Oberfläche. Es entstehen vielmehr hex-rekonstruierte Inseln von ≈ 100 Å Durchmesser. Durch Adsorption von Gasen kann die hex-Rekonstruktion wieder aufgehoben werden, und eine 1×1 -

Oberfläche resultiert. Hier erfolgt eine laterale Expansion der obersten Pt-Schicht, die überzählige Pt-Atome in die nächst höhere Lage zwingt, wo sie durch Oberflächen-Diffusion in Inseln zusammenwachsen. Folglich bringt der *adsorbatinduzierte Phasenübergang* in beiden Richtungen die Bildung struktureller Defekte mit sich [100]. Erst wenn die Probe auf erhöhte Temperatur aufgeheizt wird, werden diese Defekte ausgeheilt.

6.2 Die Adsorption von CO an Pt(100)

Die Wechselwirkungen von CO und NO mit Pt(100) zeigen viele gemeinsame Eigenschaften, wobei über das System CO/Pt(100) die umfangreichere Literatur existiert; daher soll zunächst dieses System dargestellt und anschließend dem System NO/Pt(100) gegenüber gestellt werden.

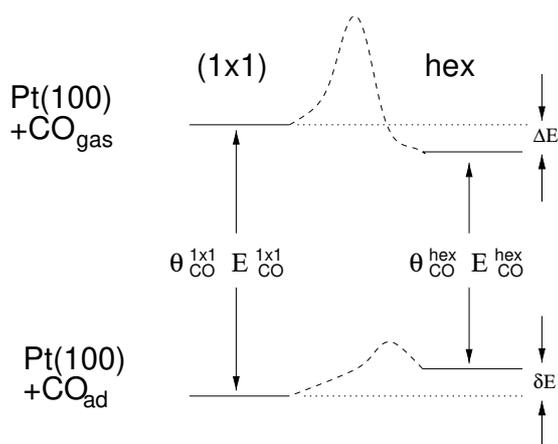


Abbildung 6.2: Schematisches Energiediagramm für den CO-induzierten hex \rightarrow 1×1 -Phasenübergang

Die stabilste Phase der reinen Pt(100)-Oberfläche, die hex-Rekonstruktion, wird durch Adsorption von Gasen wie CO wieder in die 1×1 -Struktur überführt. Triebkraft dieses *adsorbatinduzierten Phasenübergangs* ist die höhere Adsorptionsenergie von CO auf der 1×1 -Phase mit $E_{\text{CO}}^{1 \times 1} = 36.8 \text{ kcal/mol}$ gegenüber $E_{\text{CO}}^{\text{hex}} = 25.1 \text{ kcal/mol}$ [63, 101–104] (vgl. Abbildung 6.2). Trotz repulsiver Wechselwirkungen von CO vollzieht sich der Phasenübergang über Inselbildung und -wachstum. Diese 1×1 -Inseln nukleieren zunächst homogen, sobald ein kritischer Bedeckungsgrad von ca. 0.05 auf der hex-Phase erreicht ist [63, 105]. In den 1×1 -Inseln bildet sich nun eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur mit einem Bedeckungs-

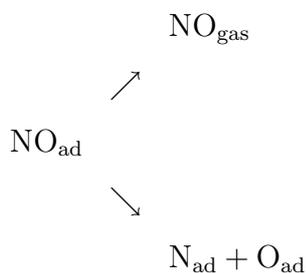
grad von 0.5, der während des Wachstums konstant bleibt. Erst wenn die hex-Rekonstruktion vollständig aufgehoben ist, steigt die Bedeckung weiter an. Das Inselwachstum erfolgt einerseits durch CO-Adsorption in die Adsorbatinseln, wichtiger jedoch ist das *trapping*, bei dem die auf der hex-Oberfläche diffundierenden CO-Moleküle wegen der größeren Adsorptionsenergie an den 1×1 -Inseln haften bleiben. In Molekularstrahl-Experimenten beobachteten Hopkinson *et al.*, daß die Geschwindigkeit des Inselwachstums stark nicht-linear vom Bedeckungsgrad auf der hex-Oberfläche abhängt — nicht jedoch vom Flächenanteil der 1×1 -Inseln [104, 106, 107]. Sie schließen daraus, daß das Wachstum nicht isotrop erfolgt, vielmehr eindimensional entlang der „Furchen“ in der korrigierten hex-Struktur. Dieses konnte experimentell auf mikroskopischer Längenskala beim CO-induzierten hex $\rightarrow 1 \times 1$ -Phasenübergang in einer STM-Untersuchungen bestätigt werden [108].

Bei zyklischer Variation der Proben temperatur unter konstantem CO-Druck zeigt die Oberflächenstruktur der Pt(100)-Fläche eine Hysterese: Wird die hex-Oberfläche langsam abgekühlt, wächst die CO-Bedeckung auf der hex-Oberfläche an, bis bei einer hinreichend tiefen Temperatur der hex $\rightarrow 1 \times 1$ -Phasenübergang einsetzt. Wird nun die Proben temperatur wieder erhöht, sinkt die CO-Bedeckung auf der 1×1 -Fläche, und erst bei deutlich höherer Temperatur (wenn der CO-Bedeckungsgrad auf der 1×1 -Fläche einen Wert von ≈ 0.3 unterschreitet [102]) rekonstruiert die 1×1 -Fläche. Diese Hysterese wurde mittels LEED- und Austrittsarbeitsmessungen [102, 109], mit Rutherford-back-Scattering und Nuclear Microanalysis [105] sowie mittels Molekularstrahl experimenten [106] untersucht. Sie wird auf kinetische Limitierungen im hex $\rightarrow 1 \times 1$ -Phasenübergang zurückgeführt.

Die Anfangshaftkoeffizienten von CO auf der hex- und der 1×1 -Fläche unterscheiden sich nur geringfügig und liegen bei $s_{\text{CO}}^{1 \times 1} = 0.91$ und $s_{\text{CO}}^{\text{hex}} = 0.78$ [103, 110].

6.3 Die Adsorption von NO an Pt(100)

Ebenso wie CO induziert auch NO bei der Adsorption auf einer Pt(100)-hex-Oberfläche den Phasenübergang hex→1 × 1 bei $T \geq 90$ K [111, 112]. Triebkraft hierfür ist die höhere Adsorptionsenergie von NO auf der 1 × 1-Fläche verglichen mit der rekonstruierten hex-Oberfläche. Der Phasenübergang wird durch homogene Nukleation von 1 × 1-Inseln eingeleitet, die, wie in einer STM-Untersuchung belegt wurde, anisotrop wachsen [113]. Der NO-Bedeckungsgrad in den 1 × 1-Inseln bleibt während des Wachstums konstant bei $\theta = 0.5$ und steigt erst weiter an, wenn die Rekonstruktion vollständig aufgehoben ist [114]. Die NO-Adsorption erfolgt bei Temperaturen bis etwa $T = 350$ K molekular [115, 116]. Erwärmen einer NO-bedeckten 1 × 1-Oberfläche führt zu zwei konkurrierenden Prozessen: Zum einen desorbiert NO molekular mit einem Desorptionsmaximum bei $T \approx 460$ K [30, 31]. Zum anderen setzt bei $T \geq 380$ K die Dissoziation in N- und O-Atome ein, wie AES-, UPS- und XPS-Messungen belegen [115, 117].



Während die bei der Dissoziation entstehenden N-Atome schon bei $T \approx 380$ K rekombinieren und als N₂ desorbieren, verläßt O₂ erst bei deutlich höheren Temperaturen die Oberfläche. Der Adsorptionszustand des aus der Dissoziation resultierenden O_{ad} kann mit dem β_2 -Zustand identifiziert werden (vgl. Kapitel 6.4) [118]. Da zur Dissoziation von NO freie Adsorptionsplätze verfügbar sein müssen, ist sie bei hohen Bedeckungen inhibiert [31]. Die kritischen Bedeckungsgrade, oberhalb derer keine Dissoziation möglich ist, werden von Hopkinson *et al.* als $\theta_{\text{NO}} = 0.6$ und $\theta_{\text{O}} = 0.34$ angegeben [103]. Die Dissoziation von NO zeigt eine starke Strukturempfindlichkeit. Während die 1 × 1-Fläche von Pt(100) unter den niedriginduzierten Platinoberflächen die größte Effektivität in der NO-Dissoziation zeigt [119], ist die hex-Oberfläche in dieser Hinsicht als inaktiv anzusehen.

6.4 Die Adsorption von O₂ an Pt(100)

Die beiden Pt(100)-Oberflächen, 1×1 und hex, unterscheiden sich deutlich in ihrem Adsorptionsverhalten gegenüber Sauerstoff. Übereinstimmend wurde von einer Reihe von Arbeitsgruppen für die dissoziative Adsorption von O₂ auf der hex-Fläche im Temperaturintervall 300 K-500 K ein sehr geringer Anfangskoeffizient im 10⁻³ bis 10⁻⁴ Bereich gefunden [120–124]. Auf der metastabilen 1 × 1-Fläche hingegen wurde für den Anfangskoeffizienten der dissoziativen Adsorption von O₂ Werte zwischen $s_0=0.1$ und $s_0 = 0.31$ gemessen. Diese beiden Oberflächen unterscheiden sich in dieser Hinsicht folglich um zwei bis drei Größenordnungen.

Wie NO oder CO induziert auch die Adsorption von O₂ die Aufhebung der hex-Rekonstruktion von Pt(100) [108, 120, 121, 124–126]. Borg *et al.* [108] fanden in STM-Experimenten, daß der Phasenübergang hex → 1 × 1 durch heterogene Nukleation von 1 × 1-Inseln eingeleitet wird, die anschließend anisotrop wachsen.

Das Adsorptionsverhalten von O₂ auf der Pt(100)-Fläche wurde von Barteau *et al.* [123] mittels LEED und thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) untersucht. Im TDS des chemisorbierten atomaren Sauerstoffs wurden zwei mit β_1 und β_2 bezeichnete Zustände gefunden. Die Desorption des bei hohen Bedeckungen auftretenden β_1 -Zustandes zeigt sich im TD-Spektrum als scharfer Peak bei etwa 660 K mit einer Halbwertsbreite von ≈ 10 K, die mit einer sogenannten autokatalytischen Desorptionskinetik 2. Ordnung angepaßt werden konnte, deren Aktivierungsenergie linear mit dem Bedeckungsgrad von 53 kcal/mol auf 46 kcal/mol absinkt. Die Desorption des β_2 -Zustandes erfolgt nach Barteau *et al.* ebenfalls nach einer Kinetik 2. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 38.6 kcal/mol. Während von Norton *et al.* [124, 126] für diesen Desorptionszustand ähnliche Werte gefunden wurden, fanden sie zudem einen weiteren Desorptionszustand β_3 , der bei Temperaturen von 850-900 K desorbiert und Adsorption an Defekt- oder Stufenplätzen zugeschrieben wird. Ein β_4 -Zustand wurde von Guo *et al.* [121] nach Adsorption aus hochenergetischen Molekularstrahlen gefunden. Sie mutmaßen, daß es sich hierbei um eine *Subsurface*-Spezies handeln könnte, eine Sauerstoffspezies, die experimentell auch in CO/O₂-Koadsorptionsexperimenten mittels PEEM nachgewiesen werden konnte [127].

Von Barteau *et al.* wurden mit LEED zwei geordnete Sauerstoffüberstrukturen beobachtet, deren Bildung an das Auftreten des β_1 -Zustandes im TDS gebunden ist. Neben einer 3×12 -Struktur fanden sie eine „komplexe“ Struktur, deren charakteristisches Merkmal sichelförmig um die $1/3$ -Position herum angeordnete Satellitenreflexe sind. Mit dem β_2 -Zustand ist eine 1×1 -LEED-Struktur verknüpft [123].

Die Sauerstoffadsorbate wurden von Norton *et al.* mit Rutherford Backscattering und Nuclear Microanalysis untersucht. Für die bei Sättigungsbedeckung auftretende „komplexe“ Struktur wurde eine absolute Bedeckung von $8.1 \cdot 10^{14}$ O-Atome/cm² ermittelt, was bezogen auf die Anzahl der Pt-Oberflächenatome der 1×1 -Fläche einem Bedeckungsgrad von 0.63 entspricht.

6.5 Oszillatorisches Reaktionsverhalten der NO+CO-Reaktion an Pt(100)

Wegen der enormen technischen Bedeutung der NO-Reduktion durch CO an Platin-katalysatoren wurde diese Reaktion in der Vergangenheit intensiv untersucht. Viele Untersuchungen konzentrieren sich auf das oszillatorische Reaktionsverhalten dieser Reaktion, was sowohl unter Hochdruckbedingungen an Platinträgerkatalysatoren als auch unter Niederdruckbedingungen an polykristallinem Platin und Platineinkristalloberflächen beobachtet wird [5, 9, 12]. Solche Oszillationen der NO-Reduktionsrate wurden bereits 1976 von Adloch und Lintz an polykristallinem Platin im 10^{-4} mbar-Bereich beobachtet [128–131]. Später berichteten Singh-Boparai und King über oszillatorisches Reaktionsverhalten der NO+CO-Reaktion an Pt(100) bei Drücken um 10^{-9} mbar [132]. Diese Oszillationen an Pt(100) wurden in den 80er Jahren in der Arbeitsgruppe von L. D. Schmidt untersucht [133–136]. Jedoch konnte erst Anfang der 90er Jahre im Rahmen weiterer Experimente von Fink *et al.* ein Oszillationsmechanismus vorgeschlagen werden [109, 114, 118, 137–140]. Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeiten war, daß die Re-

aktion zwei Oszillationsbereiche aufweist, die sich in wichtigen Charakteristiken unterscheiden. Diese beiden Oszillationsbereiche wurden später von Veser *et al.* in räumlich auflösenden PEEM-Messungen weiter untersucht [141–148].

7 Das Reaktionsverhalten des Systems NO+CO/Pt(100)

7.1 NO+CO/Pt(100)— stationäres Reaktionsverhalten

Mit dem in den vorhergehenden Abschnitten gegebenen Überblick über das Adsorptionsverhalten von NO und CO kann nun das stationäre Reaktionsverhalten der NO+CO-Reaktion anhand der Temperaturhysterese diskutiert werden. Diese Hysterese demonstriert auf anschauliche Weise, wie der adsorbatinduzierte Phasenübergang und die Wechselwirkungen der Adsorbate die NO+CO-Reaktion an Pt(100) kontrollieren. Detaillierte Untersuchungen zu dieser Hysterese finden sich in der Literatur (vgl. Kapitel 6.5). Daher soll sie an dieser Stelle nur knapp beschrieben werden. Lediglich auf neue Beobachtungen und die Schlüsselschritte, die für das Auftreten des bistabilen Reaktionsverhaltens verantwortlich sind, soll hier eingegangen werden.

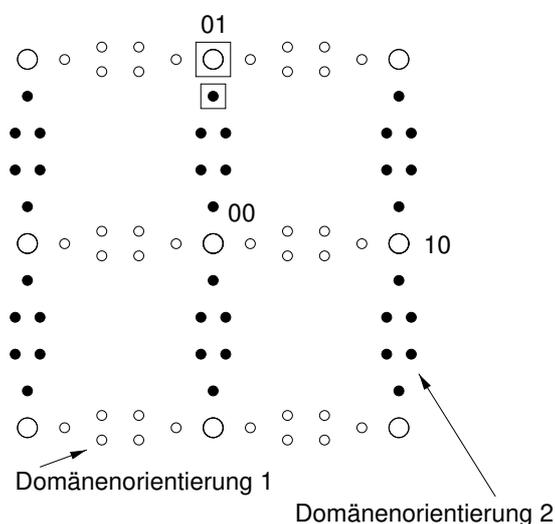


Abbildung 7.1: LEED-Reflexe der Pt(100)-hex Struktur; eingezeichnet sind die bei den Video-LEED-Messungen verwendeten Meßfenster.

Dazu werden bei zyklischer Variation der Proben temperatur das Massenspektrometersignal $m/e=44$ a. u. und die Intensitäten des zur hex-Struktur gehörenden $(4/5, 0)$ -Reflexes gemessen, um die Reaktionsgeschwindigkeit und den Zustand der Oberfläche zu verfolgen. Da sowohl NO als auch CO schon bei geringen Bedeckungsgraden die hex-Rekonstruktion aufheben und die Reaktionsprodukte N_2

und CO₂ bei Temperaturen oberhalb 350 K kaum auf einer hex-Fläche adsorbieren, kann diese als annähernd adsorbatfrei angesehen werden. Folglich spiegeln Intensitätsänderungen eines LEED-Reflexes der hex-Fläche Änderungen im Anteil der hex-Rekonstruktion an der Pt(100)-Fläche wider.

In Abbildung 7.2 ist die Hysterese der Reaktionsrate und der Oberflächenstruktur wiedergegeben, die bei zyklischen Variation der Proben temperatur bei konstanten NO- und CO-Partialdrücken an dem Pt(100)-Substrat beobachtet wird .

1. Beginnt man die Beschreibung der Hysterese bei tiefer Temperatur, so beobachtet man bis $T \approx 440$ K eine verschwindend geringe Reaktivität. Die unrekonstruierte 1×1 -Pt(100)-Fläche ist durch eine hohe Adsorbatbedeckung aus molekularem NO_{ad} und CO_{ad} stabilisiert. Mangels freier Adsorptionsplätze ist die NO-Dissoziation inhibiert, und die Oberflächenreaktion kann nicht ablaufen [149].
2. Bei $T \approx 440$ K „zündet“ die Reaktion, was sich in einem steilen Anstieg des CO₂-Desorptionspeaks mit einer extrem schmalen Breite von 2-3 K manifestiert. Wegen des explosionsartigen Verlaufs wurde dieser Prozeß „Oberflächenexplosion“ genannt [109, 114, 133, 134, 137].

Die Schlüsselstellung nimmt in dem Reaktionsmechanismus die NO-Dissoziation ein, die auf der NO/CO bedeckten 1×1 -Oberfläche zunächst mangels freier Adsorptionsplätze inhibiert ist. Erst wenn bei steigender Temperatur aufgrund des sich verschiebenden Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes freie Plätze entstehen und ein inhibierender Bedeckungsgrad $\theta_{\text{inh}}^{\text{NO,CO}}$ unterschritten wird, setzt die NO-Dissoziation ein. Während der nachfolgenden Oberflächenreaktion $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}} \longrightarrow \text{CO}_{2,\text{g}}$ und der N₂-Desorption werden weitere freie Plätze erzeugt, so daß eine autokatalytische Selbstbeschleunigung der Reaktion durch positive Rückkopplung über freie Plätze einsetzt, die für die heftig ablaufende Abreaktion des NO/CO-Adsorbates sorgt.

3. Nach der Oberflächenexplosion steigt die Reaktionsrate auf der noch vorwiegend unrekonstruierten 1×1 -Fläche an, bis bei $T \approx 520$ K ein Maximum

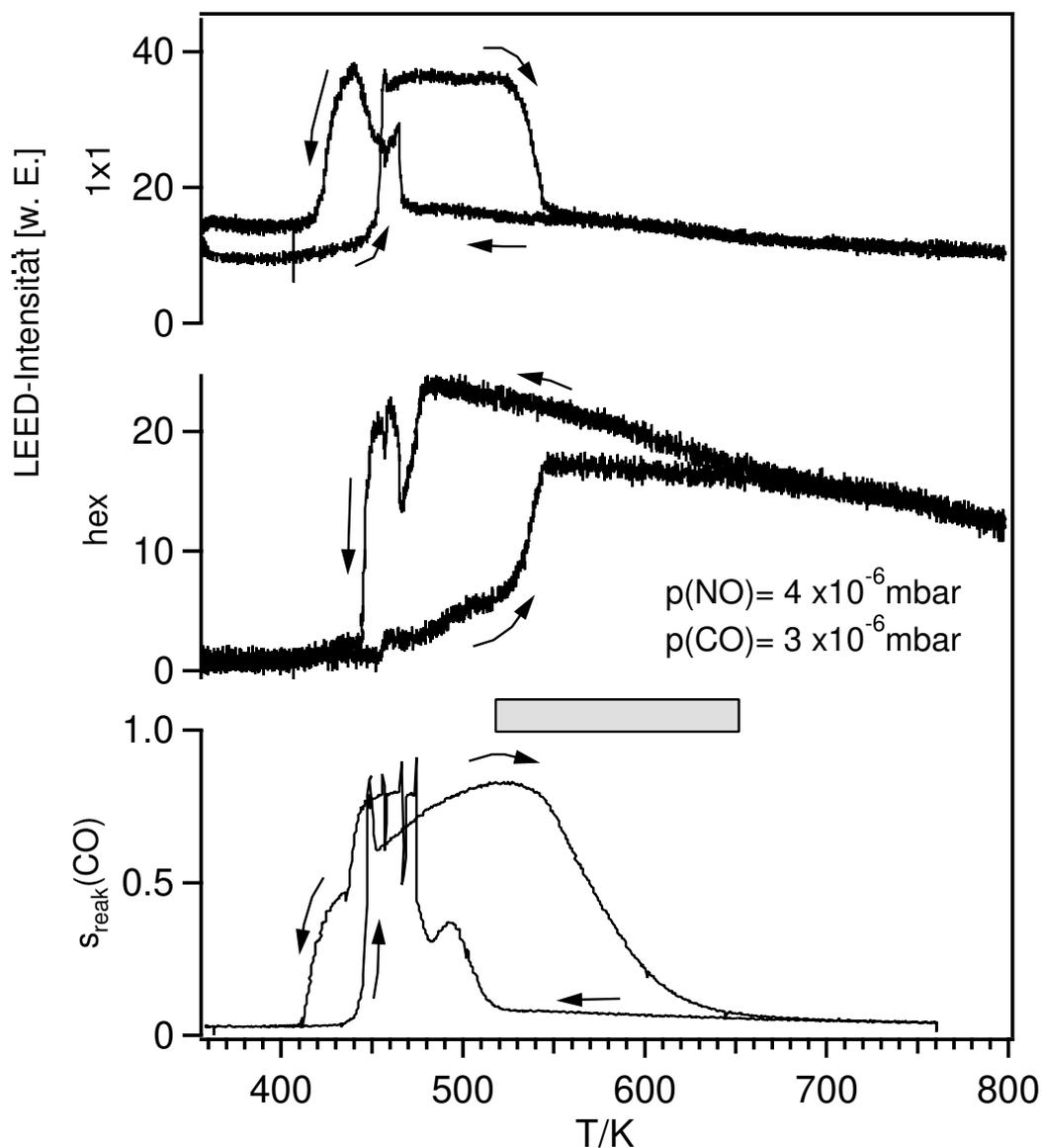


Abbildung 7.2: Hysterese in der Reaktionsgeschwindigkeit und der Intensität der LEED-Reflexe während der NO+CO-Reaktion an Pt(100) bei zyklischer Variation der Proben­temperatur. Die Pfeile auf den Kurven zeigen die Richtung der Temperatur­änderung an. Der Balken bezeichnet den Temperaturbereich in dem der Raten­zweig der Aufheizkurve metastabil ist (vgl. Text). Die Aufheiz- und Abkühl­geschwindigkeit betrug $\beta = 0.5 \text{ K/s}$. Für die LEED-Analyse wurden der 0,1-Reflex der 1×1 -Struktur und der 4/5-Reflex der hex-Phase verwendet.

der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Dort liegt der reaktive Haftkoeffizient bei $s_{\text{reak}}(\text{CO})=0.85$, einem Wert, der dem Anfangshaftkoeffizienten von CO auf einer freien 1×1 -Fläche sehr nahe liegt ($s_0(\text{CO})=0.91$ [103]). An diesem Ratenmaximum reagieren folglich im Rahmen der Meßgenauigkeit fast alle auf der 1×1 -Fläche haftende CO-Moleküle.

4. Weiteres Erwärmen der Oberfläche über 520 K geht mit der $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ -Rekonstruktion einher. Dieser Phasenübergang ist, wie aus den LEED-Intensitäten der 1×1 - und hex-rekonstruierten Phase in Abb. 7.2 hervorgeht, bei $T = 545$ K abgeschlossen, und die Reaktionsrate fällt mit wachsender Temperatur langsam ab, bis sie bei $T = 650$ K fast ganz verschwindet. Diese im Temperaturintervall $\approx 510 \text{ K} < T < 650 \text{ K}$ noch beträchtliche Reaktionsrate repräsentiert jedoch keinen stationären Zustand. Hält man nämlich die Aufheizkurve bei Temperaturen oberhalb $T=510$ K an, so zeigt sich, daß der obere Ratenzweig lediglich metastabil ist und die Reaktionsgeschwindigkeit langsam — bei konstanter Temperatur — bis auf den unteren Ratenzweig abfällt [135, 136]. Dieser für das Folgende wichtige Punkt wird in Kapitel 7.2 ausführlich diskutiert werden.
5. Kühlt man ausgehend von einer bei $T \approx 700$ K vollständig hex-rekonstruierten Pt(100)-Fläche, die Probe langsam ab, so folgt die Reaktionsrate nicht der Aufheizkurve, sondern bleibt zunächst auf einem niedrigen Niveau. Die reduzierte katalytische Aktivität der Oberfläche bei diesen Temperaturen kann auf die geringe NO-Dissoziationsrate auf der hex-Fläche zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu früheren Messungen, in denen die hex-Phase scheinbar noch eine beträchtliche katalytische Aktivität aufwies [114], zeigen die hier vorgestellten Experimente, daß die hex-Phase tatsächlich katalytisch inaktiv ist. Der Grund für die abweichenden Ratenmessungen liegt in dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau, der sicherstellt, daß die auf der unpräparierten Rückseite des Kristalls gebildeten Reaktionsprodukte nicht zum gemessenen Ratensignal beitragen (vgl. Kap. 3.3.1, S. 21).

6. Kühlt man die Probe weiter auf $T = 480$ K, setzt wiederum der Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ ein, worauf die Reaktionsrate steil ansteigt. Bei $T = 410$ K also einer tieferen Temperatur als derjenigen der Oberflächenexplosion, erlischt die Reaktion wegen einer Adsorbatvergiftung der Oberfläche. Vesper *et al.* fanden in PEEM-Experimenten, daß die Hysterese im Bereich tiefer Temperatur nur kinetischer Art ist und bei extrem langsamen Heiz- und Abkühlgeschwindigkeiten verschwindet [145]. Hält man die Aufheizkurve nämlich auf dem inaktiven Ast kurz unterhalb der Oberflächenexplosion an, so geht die Oberfläche langsam ($t > 20$ min) über Reaktionsfronten auf den reaktiven Ast über.

7.2 NO+CO/Pt(100)— transientes Reaktionsverhalten Die Rolle von Defekten

Im vorangehenden Kapitel 7.1 wurde das multistabile Reaktionsverhalten der NO+CO/Pt(100)-Reaktion dargestellt. Es zeigt sich, daß das anscheinend bistabile Reaktionsverhalten im Temperaturintervall $\approx 510 \text{ K} \leq T \leq 650 \text{ K}$ nur kinetischer Natur ist (vgl. Abb. 7.2, S. 57). Der obere Ratenzweig stellt in diesem Temperaturintervall keinen stationären Zustand dar; vielmehr sinkt die Reaktionsrate, wenn man die Proben temperatur konstant hält, vom oberen Ratenast langsam auf den unteren ab [135, 136]. In Abbildung 7.3 ist dieser Übergang vom reaktiven zum inreaktiven Zustand für verschiedene Proben temperaturen wiedergegeben. Bei diesem Experiment wurde bei konstantem NO-Druck, unter dem die unrekonstruierte 1×1 -Fläche stabilisiert ist, sprunghaft der CO-Druck erhöht und dann konstant gehalten. Man beobachtet, daß im Rahmen der gewählten zeitlichen Auflösung (≈ 1 s) die Reaktionsrate daraufhin praktisch instantan ansteigt, während gleichzeitig die Pt(100)- 1×1 -Fläche zur hex-Oberfläche rekonstruiert, wie die LEED-Daten in Abbildung 7.3 zeigen. Anschließend fällt die Reaktionsrate langsam ab, ein Prozeß, der mit wachsender Temperatur schneller verläuft. Ein simultaner Anstieg der LEED-Intensität des 4/5-Reflexes der hex-Oberfläche ist hingegen nicht in signifikantem Ausmaß zu beobachten. Offenbar verläuft folglich die Oberflächenreaktion mit dieser transient hohen Geschwindig-

keit auf der hex-rekonstruierten Oberfläche. Die Temperaturabhängigkeit des Ratenabfalls läßt auf einen thermisch aktivierten Prozeß schließen. Eine numerische Anpassung der experimentellen Daten an eine Kinetik 1. Ordnung liefert jedoch keine befriedigenden Ergebnisse, so daß eine komplexere Kinetik angenommen werden muß. Interessanterweise ist die Geschwindigkeit des Ratenabfalls auch von der „Vorgeschichte“ der Probe abhängig. Abbildung 7.4 zeigt, wie die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur absinkt, nachdem die Probe mit unterschiedlichen Heizgeschwindigkeiten β aufgeheizt worden ist.

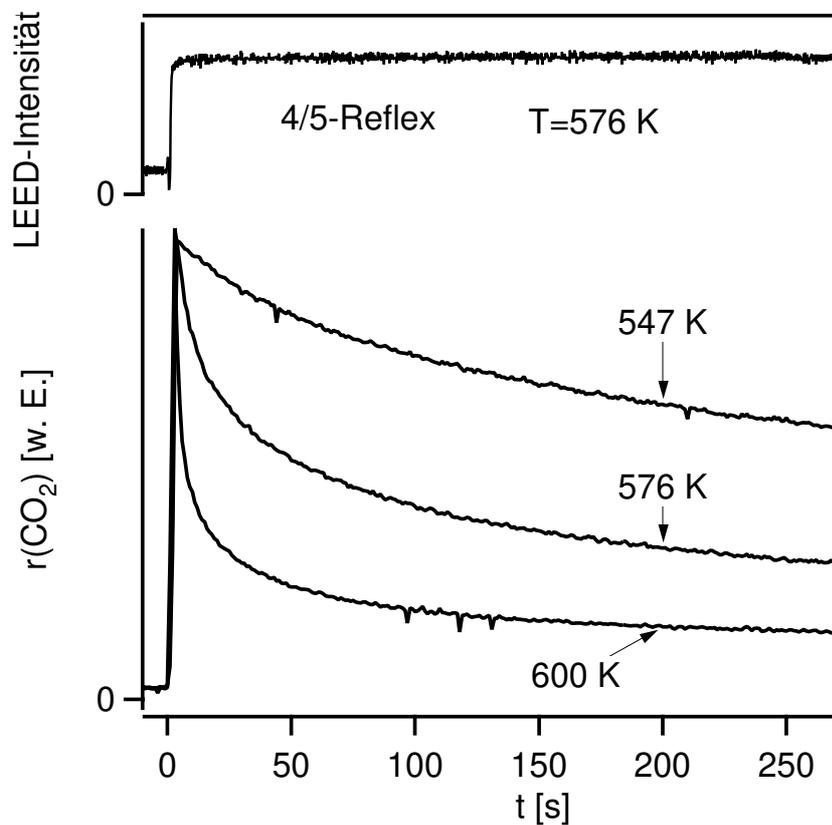


Abbildung 7.3: Abfall der Reaktionsrate vom oberen zum unteren Ratenast bei verschiedenen Proben temperaturen. Bei diesem Experiment wurde bei konstantem $p(\text{NO})$, bei dem die unrekonstruierte 1×1 -Fläche stabilisiert ist, bei $t=0$ sprunghaft CO in das System gegeben und dann der $p(\text{CO})$ konstant gehalten. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{CO})=3 \cdot 10^{-6}$ mbar.

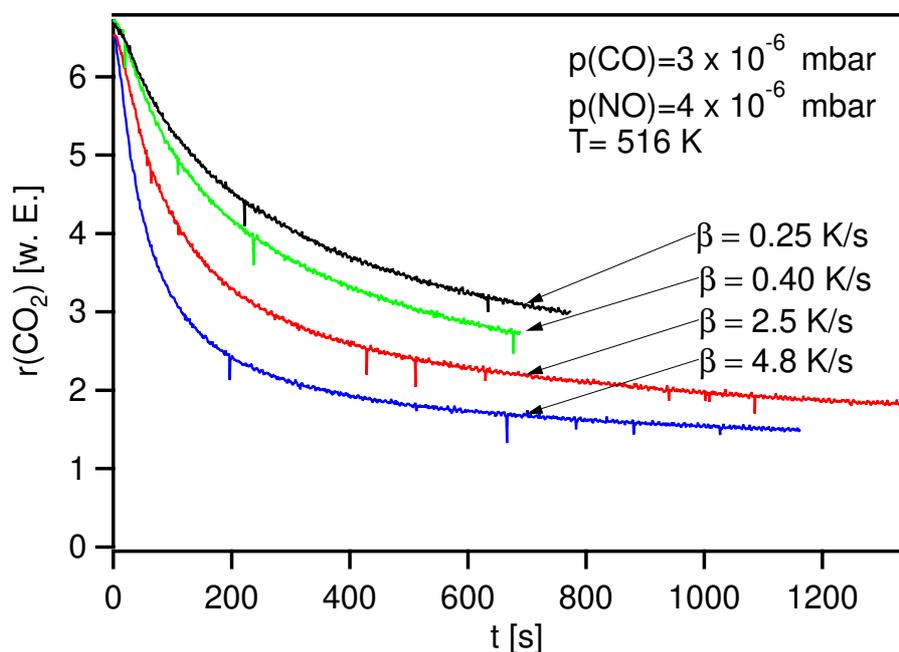


Abbildung 7.4: Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit nach Anhalten der Aufheizkurve im metastabilen Bereich der oberen Ratenastes der NO+CO-Reaktion an Pt(100). Experimentelle Bedingungen: $p(\text{CO})=3 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T=516$ K; Die β = Aufheizgeschwindigkeiten bis zu $T=\text{const}$.

Es muß daher diskutiert werden, worauf die transiente Reaktivität der hex-Oberfläche zurückzuführen ist. Da der Phasenübergang $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ unweigerlich mit der Bildung von Defekten verbunden ist, steht zu vermuten, daß diese für die hohe Reaktionsrate verantwortlich sind. Die Ursache dieser Aufrauung der hex-Oberfläche ist offensichtlich, denn die $\text{hex} \rightleftharpoons 1 \times 1$ -Rekonstruktion ist mit einem Massetransport von $\approx 20\%$ der Oberflächenatome verbunden. So konnte in STM-Studien gezeigt werden, daß nach dem $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ -Phasenübergang keine vollkommen stufenfreie hex-Struktur resultiert. Vielmehr bilden sich Pt-Inseln von ≈ 100 Å Durchmesser und einer Stufenhöhe von 2 Å auf der hex Oberfläche [150, 151]. Auch beim Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$, bei dem die Dichte der Oberflächenatome abnimmt, werden erhöhte monoatomare Pt-Inseln gebildet, deren mittlerer Durchmesser deutlich von der Temperatur abhängt und von 25 Å bei 370 K auf 70 – 100 Å bei 460 K wächst [152]. Diese Inseln werden beim Phasenüber-

gang in umgekehrter Richtung nicht vollständig aufgelöst, so daß es bei wiederholtem Phasenübergang zu einer verstärkten Aufrauung der Pt(100)-Oberfläche kommt, die sogar mit einer nicht atomar auflösenden Methode detektiert werden kann [100].

Die durch den Phasenübergang entstandenen strukturellen Defekte zeigen eine erhöhte Aktivität verglichen mit der homogenen Oberfläche. So findet die Zersetzung von Ethylen vorzugsweise an monoatomaren Stufen statt, die so als Nukleationszentren für den Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ fungieren [113, 150]. Auch die für die NO+CO-Reaktion entscheidende NO-Dissoziation findet an diesen Defekten in besonderem Ausmaß statt [153].

Ferner ist es instruktiv, die Aktivität der strukturell der Pt(100)-hex Fläche sehr ähnlichen Pt(111)-Fläche hinsichtlich der NO-Dissoziation zu vergleichen, die beide eine hexagonale Anordnung der Oberflächenatome haben. Auf Pt(111) wurde gefunden, daß lediglich Defekte NO zu dissoziieren vermögen, während eine „perfekte“ Pt(111)-Fläche eine vernachlässigbare Aktivität für die Dissoziation von NO und damit für die NO+CO-Reaktion haben sollte [31, 119]. Unterstützt werden diese Beobachtungen durch Experimente an gestuften Pt(111)-Flächen, bei denen ebenfalls eine erhöhte Aktivität für die NO-Dissoziation an den Stufenplätzen gefunden wurde [153].

Die Adsorptionsenergie von CO an Stufenplätzen ist deutlich höher als auf der freien Fläche, so daß es dort akkumuliert wird [154]. Zudem ist die Oberflächenreaktion $\text{O}_{\text{ad}} + \text{CO}_{\text{ad}}$ bei den hier betrachteten Temperaturen $T > 530 \text{ K}$ bereits so schnell, daß praktisch jedes CO-Molekül, sofern O-Atome vorhanden sind, mit diesen reagieren kann. Bedenkt man, daß NO- und CO-Moleküle auf der hexrekonstruierten Pt(100)-Fläche bei den in den im Experiment gewählten Temperaturen $T > 510 \text{ K}$, die über den jeweiligen Desorptionstemperaturen liegen, eine hohe Mobilität haben, so ist nicht verwunderlich, daß die Diffusion der Moleküle zu den Defekten (sogenanntes *trapping*) schnell genug verläuft, um die hohe Reaktionsrate zur Folge zu haben. Eine direkte Adsorption der Moleküle aus der Gasphase auf den Defekten kann hingegen wegen ihrer geringen räumlichen Ausdehnung nur in untergeordnetem Maße zur Reaktionsrate beitragen.

Ein langsames Ausheilen der Defekte führt zu einem Abklingen der Reaktionsrate, einem Prozeß, der bei zunehmender Temperatur schneller verläuft. Die Kinetik dieses Ausheilprozesses wurde hier nicht weiter untersucht.

Der Effekt, daß transient auftretende strukturelle Defekte maßgeblich die Reaktionsgeschwindigkeit einer katalytischen Reaktion bestimmen, kann in einer Reihe von katalytischen Reaktionen ausgenutzt werden, Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten durch eine periodische Parametermodulation zu beeinflussen. Dieses wird ausführlich in Kapitel 11 beschrieben.

8 Das Reaktionsverhalten des Systems NO+CO+O₂/Pt(100)

8.1 Bestimmung der Kanalverteilung im System NO+CO+O₂/Pt(100)

In der ternären Gasmischung NO+CO+O₂ kann CO in zwei konkurrierenden Reaktionskanälen katalytisch zu CO₂ oxidiert werden. In dem einen ist die Adsorption und Dissoziation des Oxidationsmittels NO, bei dem anderen die dissoziative Adsorption von O₂ der Oberflächenreaktion CO_{ad}+O_{ad} →CO_{2,g} vorgeschaltet. Die beiden Netto-Reaktionen lauten:



Die Bildung von N₂O kann unter den in diesen Experimenten gewählten Reaktionsbedingungen vernachlässigt werden [155]. Um die beiden Reaktionskanäle, R 8.1 und R 8.2, massenspektrometrisch zu unterscheiden, ist die Detektion der N₂-Produktion nicht geeignet, da sie nicht vom Edukt CO der gleichen Masse von M=28 g/mol unterschieden werden kann. Die Verwendung eines isotopenmarkierten Reaktanden (etwa ¹³CO, ¹⁵NO) könnte hier Abhilfe schaffen, doch wäre man bei der Auswertung der Daten auf tabellierte QMS-Kalibrierfaktoren wie Ionisationswahrscheinlichkeiten und Zerfallsmuster der Produkte angewiesen, die schon bei einem leicht dejustierten QMS in die Irre führen können. Daher wurde in dieser Arbeit eine Methode gewählt, die ohne Zuhilfenahme externer Kalibrierfaktoren auskommt. Das hier verwendete differentiell gepumpte Massenspektrometersystem erlaubt die Bestimmung des reaktiven Haftkoeffizienten von NO, s_{reak}(NO), der sich aus der Intensität der von der Oberfläche reflektierten

NO-Moleküle ergibt. Aus diesen Meßwerten für R 8.1 und der Kenntnis der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit — der CO₂-Produktion, $r(\text{CO}_2)$ — kann nun der Kanalanteil R 8.2 über die Stöchiometrie der Reaktionen ermittelt werden. Die relativen QMS-Empfindlichkeiten von NO und CO₂ werden dabei zuvor im Reaktionssystem NO+CO bestimmt. Die Messung von R 8.2 über den reaktiven Haftkoeffizienten von O₂ ist zwar prinzipiell auch möglich, nur werden in den vorgestellten Experimenten derart große Überschüsse an Sauerstoff gegenüber CO verwendet, daß der maximale reaktive Haftkoeffizient von O₂ kleiner als der ihm anhaftende Fehler wäre. Um die Reaktionsgeschwindigkeiten der NO+CO-Reaktion mit denen der NO+CO+O₂-Reaktion leichter vergleichen zu können, werden sie in diesem Kapitel durchgehend in Einheiten des reaktiven Haftkoeffizienten von CO, $s_{\text{reak}}(\text{CO})$, angegeben. Die Selektivität S im Reaktionssystem NO+CO+O₂ wird über Gleichung 8.3 ermittelt:

$$S = \frac{s_{\text{NO}}(\text{CO})}{s_{\text{NO}}(\text{CO}) + s_{\text{O}_2}(\text{CO})} \quad (8.3)$$

$s_{\text{NO}}(\text{CO})$ steht für den reaktiven Haftkoeffizienten im NO-Kanal, $s_{\text{O}_2}(\text{CO})$ für den reaktiven Haftkoeffizienten im O₂-Kanal.

8.2 Hystereseverhalten bei Temperaturänderungen

In diesem Kapitel wird das stationäre Reaktionsverhalten des Systems NO+CO+O₂/Pt(100) vorgestellt, das als Modellsystem für das λ -Fenster im Automobilkatalysator ausgewählt wurde. Dieses Reaktionssystem zeigt als ternäre Mischung erwartungsgemäß ein weitaus komplexeres Reaktionsverhalten, als es bei der NO+CO/Pt(100)-Reaktion beobachtet wird. Sowohl die Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Reaktionskanälen als auch die beobachtete Selektivität zeigen eine Hysterese bei zyklischer Temperaturänderung. Die Ursachen für alle Details dieses Verhaltens lassen sich aus den hier vorgestellten experimentellen Daten nicht unmittelbar ableiten. Es muß dafür auf Kapitel 9 verwiesen werden, in dem numerische Simulationen eines realistischen Modells dieses Reaktionssystems vorgestellt werden, die die hier gefundenen charakteristischen Merkmale

des Reaktionssystems NO+CO+O₂/Pt(100) reproduzieren. Der dem komplexen Reaktionsverhalten zugrundeliegende Mechanismus kann aus dem Modell abgelesen werden. An dieser Stelle werden die experimentellen Befunde beschrieben. Abbildung 8.1 zeigt die Hysteresen der Reaktionsgeschwindigkeiten, die beobachtet werden, wenn die Pt(100)-Probe in einer NO+CO+O₂ Gasmischung zyklisch aufgeheizt und abgekühlt wird. Ebenso wie in dem in Abb. 7.2 wiedergegebenen Experiment betrug das Verhältnis der Partialdrücke $p(\text{NO})/p(\text{CO})=4/3$. Der Partialdruck des zusätzlich zugegebenen O₂ war etwa eine Größenordnung höher als der von NO oder CO. Es zeigt sich, daß der Verlauf der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit R 8.1 + R 8.2 (vgl. Abb. 8.1) sich wenig von der unterscheidet, die im Experiment ohne O₂-Zusatz gefunden wurde. Lediglich der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit in der Aufheizkurve erfolgt bei einer um $\Delta T \approx 40 \text{ K}$ höheren Temperatur.

Man findet jedoch eine ausgeprägte Konkurrenz zwischen den beiden Reaktionskanälen R 8.1 und R 8.2, die sich zudem auf den beiden Hystereseästen deutlich unterschiedlich verhält:

1. Beginnt man die Betrachtung der Hysterese bei tiefen Temperaturen, so beobachtet man ebenso wie bei der NO+CO-Reaktion eine verschwindend geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Die unrekonstruierte 1×1 -Fläche ist durch ein Adsorbat aus molekularem NO_{ad} und CO_{ad} bedeckt, das die NO-Dissoziation inhibiert.
2. Bei $T \approx 440 \text{ K}$ erfolgt ein abrupter Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich dem der „Oberflächenexplosion“ in der NO+CO/Pt(100)-Reaktion. Dabei trägt der NO-Kanal den größten Beitrag zur Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bei, die CO+O₂-Reaktion spielt bei dem steilen Anstieg der Reaktionsrate nur eine untergeordnete Rolle.
3. Bei weiterem Erwärmen der Oberfläche bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit im NO-Kanal bis $T \approx 480 \text{ K}$ zunächst auf einem hohen Niveau, sinkt dann aber ab, bis bei $T \approx 560 \text{ K}$ ein Minimum mit sehr kleiner Reaktionsrate in diesem Kanal erreicht ist.

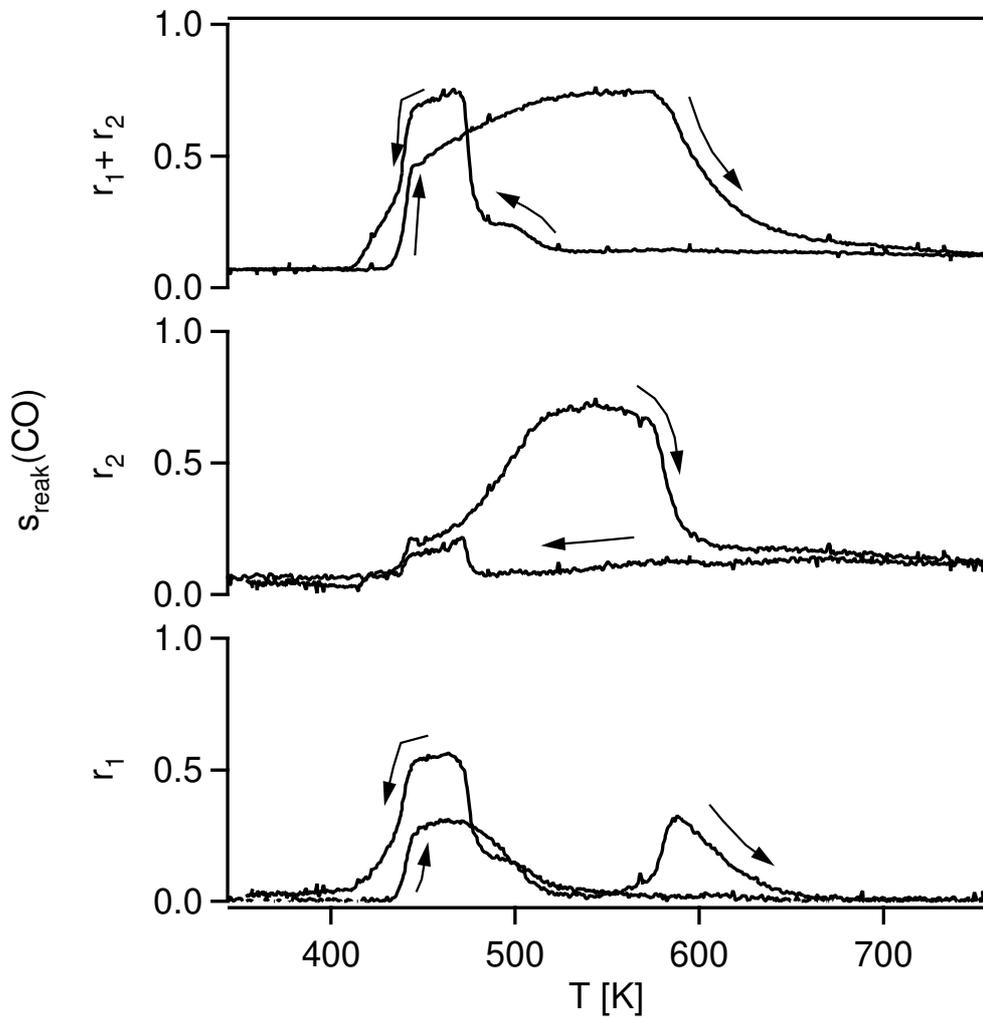


Abbildung 8.1: Hysterese der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Reaktionskanäle im System $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}(100)$ bei zyklischer Variation der Proben­temperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeiten r_1 , r_2 sind in Einheiten des reaktiven Haftkoeffizienten von CO angegeben. r_1 bezeichnet die $\text{NO}+\text{CO}$ -Reaktion, r_2 die CO -Oxidation durch O_2 . Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{CO})=3 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{O}_2)=5.3 \cdot 10^{-5}$ mbar, Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit $\beta=0.46\text{K/s}$.

Gleichzeitig steigt die Reaktionsrate im O₂-Kanal kontinuierlich an und erreicht bei $T \approx 550$ K ein Maximum, wo sie schließlich fast ausschließlich die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Der Mechanismus, der zu dieser Konkurrenz der beiden antagonistischen Reaktionskanäle führt, kann aus dem in Kapitel 9 vorgestellten Modell abgelesen werden.

4. Bei $T \approx 580$ K erfolgt ein abrupter Einbruch der Reaktionsrate im O₂-Kanal, während gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit im NO-Kanal steil ansteigt. Bei weiterer Temperaturerhöhung sinkt die Reaktionsrate im NO-Kanal wieder ab und verschwindet bei $T \approx 650$ K. Wie aus den Experimenten an der NO+CO-Reaktion bekannt ist, setzt bei diesen Temperaturen der Phasenübergang $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ ein. Da auf einer perfekten Pt(100)-hex-Fläche weder NO noch O₂ in nennenswertem Ausmaß dissoziiert, muß man schließen, daß die Reaktionsrate im Temperaturintervall $580 \leq T \leq 650$ K auf Defekte in der hex-Oberfläche zurückzuführen ist (vgl. Kap. 7.2). Da aber O₂ mit $s_{\text{O}_2}^{\text{hex}} = 10^{-3} - 10^{-4}$ einen wesentlich geringeren Haftkoeffizient auf der hex-Fläche hat als NO oder CO ($s \approx 0.8$), können Adsorption von O₂ auf der hex-Oberfläche und Oberflächendiffusion zu Defektplätzen, das sog. *trapping*, nur in geringem Maße erfolgen. Das *trapping* von NO und CO ist wegen des um Größenordnungen höheren Haftkoeffizienten wesentlich effektiver, und daher bestimmt der NO-Kanal in diesem Temperaturbereich die Reaktionsgeschwindigkeit.
5. Kühlt man ausgehend von einer bei $T = 750$ K vollständig hex-rekonstruierten Oberfläche die Probe langsam ab, bleibt die Reaktionsrate bis $T = 500$ K auf einem sehr geringen Niveau. Da bei hohen Temperaturen Defekte auf der hex-Oberfläche ausgeheilt werden, kann das oben beschriebene *trapping* auf der Abkühlkurve nicht stattfinden, weshalb die Reaktionsrate nicht dem Verlauf der Aufheizkurve folgt.
6. Bei $T \approx 480$ K steigt die Reaktionsrate wieder an, wobei der NO-Kanal gegenüber dem O₂-Kanal den deutlich größeren Beitrag zur Reaktionsgeschwindigkeit leistet. Bei $T \approx 440$ K verlischt die Reaktion wegen einer Adsorbatvergiftung der 1×1 -Oberfläche.

8.3 Zyklische Variation des O₂-Druckes

Im obigen Kapitel wurde demonstriert, wie der adsorbatinduzierte Phasenübergang des Pt(100)-Substrates im Reaktionssystem NO+CO+O₂ die Reaktivität und die Selektivität kontrolliert.

Hier soll untersucht werden, welchen Effekt die Gegenwart von O₂ auf die NO+CO-Reaktion hat, ohne daß der hex \rightleftharpoons 1 \times 1-Phasenübergang Einfluß nehmen kann. In Abbildung 8.2 ist gezeigt, wie sich eine zyklische Variation des O₂-Partialdruckes bei konstanten CO- und NO-Partialdrücken auf die Reaktivität auswirkt. Dazu wurde die Pt(100)-Probe unter einer NO/CO-Atmosphäre bei einem Partialdruckverhältnis $p(\text{NO})/p(\text{CO}) = 4/3$ von $T \approx 350$ K auf $T=479$ K aufgeheizt, was sicherstellt, daß die Reaktion auf einem unrekonstruierten 1 \times 1-Substrat abläuft. Der Sauerstoffpartialdruck wurde zyklisch im Intervall $p(\text{O}_2) < 1 \cdot 10^{-7}$ mbar bis $p(\text{O}_2) = 9.3 \cdot 10^{-5}$ mbar variiert. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit aus den beiden Reaktionskanälen, $r(1)+r(2)$, wird unter diesen Bedingungen fast nicht vom Sauerstoffpartialdruck beeinflusst. Der reaktive Haftkoeffizient von CO sinkt beim Anwachsen des Sauerstoffpartialdruckes auf etwa den 20fachen Wert des NO-Partialdruckes um weniger als 10%. Wie man intuitiv erwartet, führt die Zugabe des Oxidationsmittels O₂ zu einer Konkurrenz mit dem Oxidationsmittel NO um CO. So verschiebt sich die Selektivität bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes zugunsten der CO-Oxidation durch O₂, bis bei $p(\text{O}_2)=9.3 \cdot 10^{-5}$ mbar dieser Reaktionskanal mit $\approx 90\%$ fast ausschließlich zur Gesamtreaktionsgeschwindigkeit beiträgt.

Die Hysterese im NO-Kanal bei zyklischer Variation von $p(\text{O}_2)$, die wegen des Auswertverfahrens auch bei der Selektivität gefunden wird, ist vermutlich nur scheinbar. Sie kann in der Trägheit des QMS-Systems bei der Detektion von NO begründet sein. Da NO stark an den Kammerwänden haftet, führt die langsame Desorption von den Wänden zu einer Partialdruckerhöhung im QMS.

Ein qualitativ anderes Verhalten wird bei zyklischer $p(\text{O}_2)$ -Variation bei einem konstanten Partialdruckverhältnis $p(\text{NO})/p(\text{CO})=2/3$ beobachtet. Das Resultat

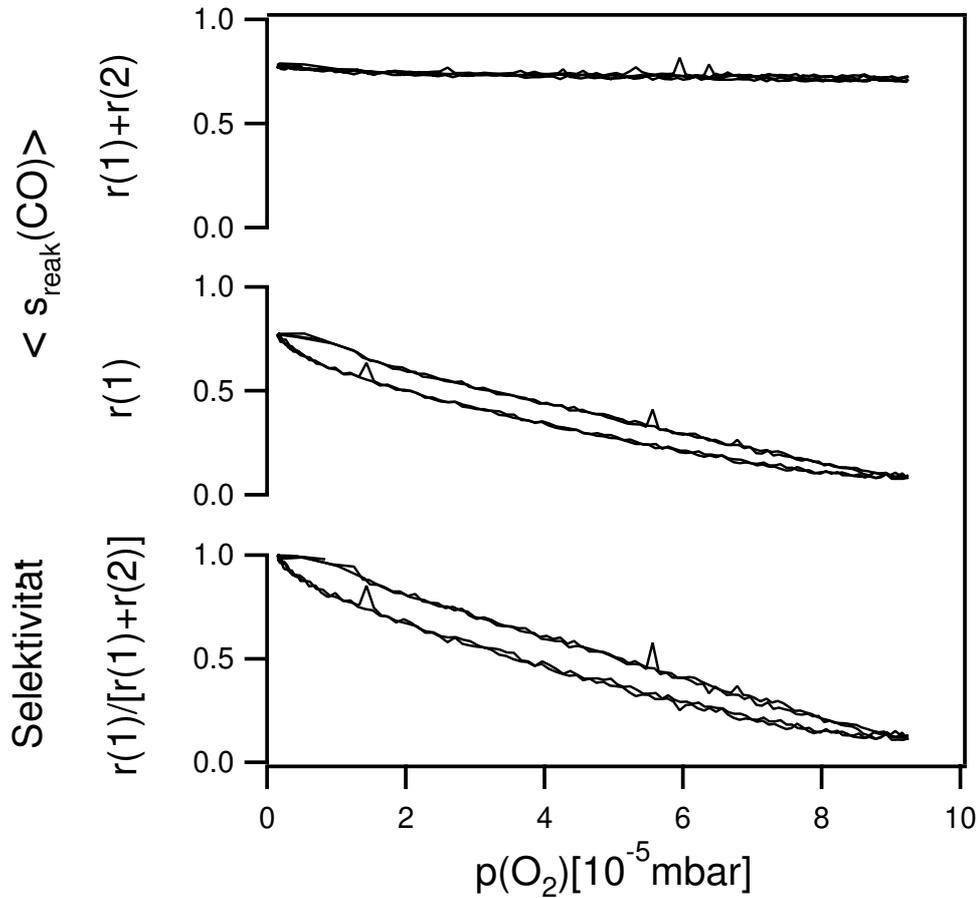


Abbildung 8.2: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Selektivität im Reaktionssystem NO+CO+O₂ vom O₂-Partialdruck. r(1) bezeichnet die Rate im Reaktionskanal NO+CO, während r(2) die Rate der CO+O₂-Reaktion angibt. Beide sind als reaktive Haftkoeffizienten von CO skaliert. Bei der p(O₂)-Variation über mehr als eine Größenordnung verändert sich die Gesamtreaktionsrate nur wenig, die Selektivität zugunsten der NO+CO-Reaktion steigt jedoch mit fallendem p(O₂). Die Hysterese in Reaktionskanal (1) und der Selektivität ist vermutlich auf die Trägheit des QMS-Systems bei der Detektion von NO zurückzuführen. Experimentelle Bedingungen p(NO)=4·10⁻⁶ mbar; p(CO)=3·10⁻⁶ mbar; dp/dt = 9,3 · 10⁻⁷ mbar/s; T=479 K.

dieses Experimentes ist in Abbildung 8.3 gezeigt. Man beobachtet hier keine Konkurrenz zwischen den Reaktionskanälen, sondern ein kooperatives Verhalten. Beginnt man bei tiefen Drücken, so ist zunächst weder im NO-Kanal noch im O₂-Kanal Reaktivität zu verzeichnen. Wird der Sauerstoffpartialdruck sukzes-

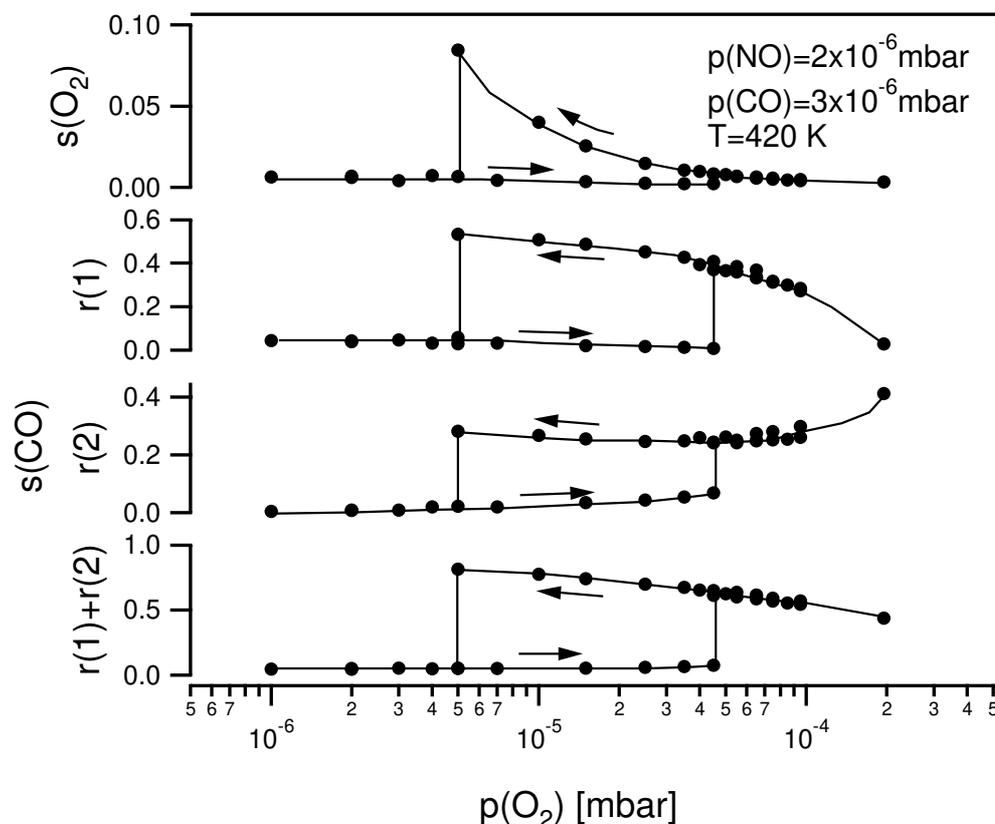


Abbildung 8.3: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Selektivität im Reaktionssystem $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2$ vom O_2 -Partialdruck. $r(1)$ bezeichnet den reaktiven Haftkoeffizienten von CO in der $\text{NO}+\text{CO}$ -Reaktion, $r(2)$ den reaktiven Haftkoeffizienten in der CO -Oxidation durch Sauerstoff. Der Sauerstoffpartialdruck wurde schrittweise auf die durch \bullet markierten Werte eingestellt und dann für $t \approx 1$ min konstant gehalten. Der Übergang von aktiven Zustand zum inaktiven Zustand (und umgekehrt) ist durch eine vertikale Linie markiert. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=2 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{CO})=2 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T=420$ K.

siv erhöht, bleibt die Reaktionsrate in beiden Kanälen auf einem niedrigen Niveau, bis bei $p(\text{O}_2)=4,5 \cdot 10^{-5}$ mbar die Oberflächenreaktion zündet. Dabei steigt die Reaktionsrate sowohl im NO -Kanal als auch im O_2 -Kanal. Bei weiterer O_2 -Druckerhöhung sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit im NO -Kanal kontinuierlich ab, während sie im O_2 -Kanal ansteigt. Beim Absenken des O_2 -Druckes bleibt die Reaktionsrate zunächst auf einem hohen Niveau; erst bei einem Sauerstoffparti-

aldruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar verläßt die Reaktion simultan in beiden Kanälen.

Dieses Experiment zeigt, daß die Gegenwart von O₂ die NO+CO-Reaktion fördern kann. Dieser zunächst der Intuition zuwiderlaufende Effekt läßt sich durch numerische Simulationen eines realistischen Modells nachvollziehen. Eine Diskussion der Ursachen findet sich daher in dem Abschnitt über die Modellierung des Systems NO+CO+O₂/Pt(100), Kapitel 9.

9 Modellierung des Reaktionssystems $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}(100)$

In den Kapiteln 7 und 8 wurde ein Überblick über das Reaktionsverhalten des Systems $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}(100)$ gegeben. Da in diesem System CO entweder durch O_2 oder durch NO zu CO_2 oxidiert werden kann, zeigt sich ein komplexes Wechselspiel zwischen diesen beiden Reaktionskanälen: Sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Selektivität hängen von der Proben temperatur und den Partialdruckverhältnissen ab. Zudem wird in einem Temperaturintervall bistabiles Reaktionsverhalten beobachtet; in einem anderen zeigt sich nur ein stationärer Zustand und ein instabiler Zustand.

Ein tiefergehendes Verständnis des diesen Beobachtungen zugrunde liegenden Mechanismus kann durch eine mathematische Modellierung des Reaktionssystems durch Differentialgleichungen erlangt werden. In diesem Kapitel werden daher numerische Simulationen eines realistischen Modells vorgestellt, die viele Charakteristiken der Experimente reproduzieren.

9.1 Das mathematische Modell des Reaktionssystems $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}(100)$

Bei der Modellierung des Reaktionssystems $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}(100)$ konnte auf die bereits früher formulierten Reaktionsmechanismen der $\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}(100)$ -Reaktion und der $\text{NO}+\text{CO}/\text{Pt}(100)$ -Reaktion zurückgegriffen werden. Ein Modell für die $\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}(100)$ -Reaktion wurde von Imbihl *et al.* entwickelt [156]. Ihre numerischen Simulationen konzentrieren sich auf die kinetische Oszillationen dieser Reaktion. Ein Schlüsselschritt in diesem Modell ist der adsorbatinduzierte Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ des $\text{Pt}(100)$ -Substrates, der in diesem Mechanismus durch einen kritischen CO-Bedeckungsgrad eingeleitet wird. Später wurde von Gruyters *et al.* ein modifiziertes Modell vorgeschlagen, das sich im wesent-

lichen in der Formulierung des Phasenüberganges unterscheidet [157, 158]. Sie setzen für den Phasenübergang eine Kinetik höherer Ordnung bezüglich der CO-Bedeckung der hex-Oberfläche an. Den gleichen Arbeitsgruppen, die die Modelle für die CO+O₂/Pt(100)-Reaktion entwickelt haben, entstammen Modelle für die NO+CO/Pt(100)-Reaktion [103, 114]. Auch diese beiden Modell weichen in dem Mechanismus des Phasenüberganges voneinander ab, sie behandeln aber Adsorption, Desorption, Reaktion und die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten sehr ähnlich.

Das hier vorgestellte Modell für das Reaktionssystem NO+CO+O₂/Pt(100) basiert auf den von Imbihl *et al.* [156] und von Fink *et al.* [114] aufgestellten Differentialgleichungen. Dem Modell liegen folgende Reaktionsgleichungen zugrunde:



\star repräsentiert hierbei einen freien Adsorptionsplatz, wobei dessen Bedeutung für die Moleküle NO und CO eine andere ist als für O₂. Die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Reaktionsschritte unterscheiden sich auf den beiden strukturellen Modifikationen der Pt(100)-Fläche — 1×1 und hex — beträchtlich, so daß zwei Sätze von Differentialgleichungen formuliert werden: ein Satz für Adsorbate auf der hex- und einen für Adsorbate auf der 1×1-Fläche. So ist in dem Modell die dissoziative Adsorption von O₂, die NO-Dissoziation und daher auch die Oberflächenreaktion CO_{ad}+O_{ad} nicht auf der hex-Fläche möglich. Die Differentialgleichungen sind in Abbildung 9.1 und 9.2 wiedergegeben. Die kinetischen Konstanten sind gegenüber den Modell von Imbihl *et al.* und Fink *et al.* an neuere experimentelle Ergebnisse angepaßt worden und sind in den Tabellen 9.1 und 9.2 angegeben.

Eine Erweiterung der bestehenden Modelle ist jedoch erforderlich, um die gewonnenen experimentellen Ergebnisse mathematisch modellieren zu können. So reproduzieren die vorhandenen Modelle nicht die in Kapitel 7.2 erläuterte katalytische Aktivität der hex-Phase. Dieser Mangel kann durch die Einführung einer zusätzlichen Variablen in den Satz von Differentialgleichungen behoben werden.

Die neue Variable beschreibt die Bildung struktureller Defekte, die beim Phasenübergang $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ entstehen und thermisch bei hoher Temperatur ausgeheilt werden. Von diesen Defekten wird im Modell angenommen, daß sie für die im Experiment gefundene erhebliche katalytische Aktivität auf der hex-Phase nach dem Phasenübergang verantwortlich sind, die auf einer bei hoher Temperatur getemperten hex-Fläche verschwindet. Offenbar haben diese Defekte Eigenschaften, die denen der katalytisch aktiven 1×1 -Fläche sehr ähnlich sind. Daher soll vermieden werden, einen weiteren Satz von Differentialgleichungen für die Adsorption, Desorption, Dissoziation und Reaktion der beteiligten Spezies an den strukturellen Defekten zu formulieren, da dieses lediglich die Komplexität des Modells erhöhen, nicht aber genauere Einsichten über die zugrundeliegende Chemie erlauben würde.

Die Defekte werden folglich in der Modellierung bezüglich der Adsorption, Desorption, Dissoziation von NO und der Oberflächenreaktion ebenso behandelt wie die 1×1 -Fläche. Da die räumliche Ausdehnung der Defekte auf der Katalysatoroberfläche jedoch gering ist, spielt die direkte Adsorption von Molekülen aus der Gasphase auf die Defekte nur eine untergeordnete Rolle in der Stoffbilanz. Viel wichtiger ist hier das Einfangen (*trapping*) von auf der hex-Fläche diffundierenden NO/CO-Molekülen. Somit wird in den Differentialgleichungen der katalytisch aktive Teil der Katalysatoroberfläche θ_{akt} als Summe aus dem Anteil der 1×1 -Phase an der Oberfläche und dem stets geringen Anteil an Defekten θ_{def} gesetzt:

$$\theta_{\text{akt}} = \theta_{1 \times 1} + \theta_{\text{def}}$$

In den Termen, die das *trapping* von auf der hex-Phase diffundierenden Molekülen beschreiben, werden jedoch die Defekte trotz ihrer geringen räumlichen Ausdehnung stärker berücksichtigt als 1×1 -Domänen. Dieses trägt der Tatsa-

Parameter	E_A [kcal/mol]	ν [s ⁻¹]	Referenzen
CO-Desorption 1 × 1	k ₂ 36.8, $\theta = 0$	1.0 · 10 ¹⁵	[102, 103]
CO-Trapping auf 1 × 1	k ₃ 8	1.6 · 10 ⁶	diese Arbeit
CO _{ad} +O _{ad} -Reaktion	k ₄ 14	2.0 · 10 ⁹	[159]
CO-Desorption hex	k ₅ 25.1	3.7 · 10 ¹²	[104, 106]
NO-Desorption 1 × 1	k ₇ 36.8, $\theta = 0$	1 · 10 ¹⁶	[31]
NO-Dissoziation	k ₈ 28.4	2.0 · 10 ¹⁶	[109]
NO-Trapping	k ₉ 8	4.0 · 10 ⁵	diese Arbeit
NO-Desorption hex	k ₁₀ 25.1	1.2 · 10 ¹³	[103]
Phasenüberg. 1 × 1 → hex	k ₁₁ 25.3	2.5 · 10 ¹¹	[160]
O ₂ -Desorption	k ₁₂ 52.1	3.0 · 10 ¹⁴	[114]
Ausheilen von Defekten	k ₁₃ 31	2.0 · 10 ⁹	diese Arbeit

Tabelle 9.1: Temperaturabhängige Simulationsparameter: Die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich durch den Arrheniusschen Ausdruck $k_i = \nu_i \cdot \exp(E_{A,i}/RT)$. Die Abhängigkeit der Desorptionsenergien von NO und CO wird durch einen quadratischen Ausdruck angenähert: $E_{ad}(\theta) = E_{ad}(0) - E_{rep} \cdot \theta^2$. Die Bedeckung θ ist dabei die kombinierte lokale Bedeckung $\theta = (\theta_{NO}^{1 \times 1} + \theta_{CO}^{1 \times 1})/\theta_{akt}$

che Rechnung, daß die Grenzlinie zwischen vielen isolierten Defekten und der hex-rekonstruierten Phase deutlich länger ist, als das korrespondierende Interface zwischen zusammenhängenden 1 × 1-Inseln und der umgebenden hex-Fläche. Dieser Effekt kann in der Beziehung $\theta_{trap} = \theta_{1 \times 1} + t_{eff}\theta_{def}$ über die *trapping*-Effizienz t_{eff} angepaßt werden.

Der Anteil der Oberfläche, der in der 1 × 1-, hex-Konfiguration oder als Defektplatz vorliegt, ist in den Differentialgleichungen mit $\theta_{1 \times 1}$, θ_{hex} oder θ_{def} bezeichnet; somit gilt $\theta_{1 \times 1} + \theta_{hex} + \theta_{def} = 1$. Die Adsorbatbedeckungen $\theta_{CO}^{1 \times 1}$, θ_{CO}^{hex} , $\theta_{NO}^{1 \times 1}$, θ_{NO}^{hex} und $\theta_O^{1 \times 1}$ beziehen sich alle auf die Gesamtanzahl der Adsorptionsplätze (hex, 1 × 1 und Defektplätze). Um z. B. die lokale O-Bedeckung auf der aus 1 × 1-Fläche und Defekten bestehenden aktiven Oberfläche zu erhalten, muß $\theta_O^{1 \times 1}$ daher durch θ_{akt} geteilt werden.

Parameter		Wert	Referenz
CO-Auftreffrate	k_1	$2.21 \cdot 10^5 \text{ mbar}^{-1} \text{ s}^{-1}$	berechnet
NO-Auftreffrate	k_6	$2.14 \cdot 10^5 \text{ mbar}^{-1} \text{ s}^{-1}$	berechnet
dissoz. O ₂ -Auftreffrate	k_{13}	$4.15 \cdot 10^5 \text{ mbar}^{-1} \text{ s}^{-1}$	berechnet
NO/CO-Repulsion	E_{rep}	20 kcal/mol	diese Arbeit
Haftkoeffizienten	$s_{\text{CO}}^{\text{hex}}$	0.78	[104, 106]
	$s_{\text{CO}}^{1 \times 1}$	0.91	[103]
	$s_{\text{NO}}^{\text{hex}}$	0.91	[109, 114]
	$s_{\text{NO}}^{1 \times 1}$	0.91	[109, 114]
	$s_{\text{O}_2}^{1 \times 1}$	0.3	[161]
O-Inhibierungsbedeckung für die NO-Dissoziation	$\theta_{\text{O}}^{\text{inh}}$	0.34	[103]
NO/CO-Inhibierungsbedeckung für die NO-Dissoziation	$\theta_{\text{NO,CO}}^{\text{inh}}$	0.6	[103, 114]
Kritischer O-Bedeckungsgrad für den Phasenübergang	$\theta_{\text{O}}^{\text{crit}}$	0.4	[103, 126]
Kritische NO/CO-Bedeckung für der Phasenübergang	$\theta_{\text{NO,CO}}^{\text{crit}}$	0.25	[102, 105]
Kritischer NO/CO-Bedeckung für das 1×1 -Inselwachstum	$\theta_{\text{grow}}^{1 \times 1}$	0.5	[63, 102]
Anzahl der Oberflächendefekte	d_{def}	0.001	diese Arbeit
trapping- Effizienz	t_{eff}	$5 \cdot 10^3$	diese Arbeit
	θ_{imp}	$1 \cdot 10^{-6}$	diese Arbeit
O ₂ -Adsorptionsparameter	α	0.01	diese Arbeit

Tabelle 9.2: Temperaturunabhängige Simulationsparameter

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{\text{CO}}^{1 \times 1}}{dt} = & k_1 s_{\text{CO}}^{1 \times 1} p_{\text{CO}} \theta_{\text{akt}} \left(1 - \frac{\theta_{\text{CO}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{akt}}} - \frac{\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{akt}}} \right) \\ & - k_2 \theta_{\text{CO}}^{1 \times 1} + k_3 \theta_{\text{trap}} \theta_{\text{CO}}^{\text{hex}} - k_4 \frac{\theta_{\text{CO}}^{1 \times 1} \theta_{\text{O}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{akt}}} \end{aligned} \quad (\text{DGL I})$$

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}^{\text{hex}}}{dt} = k_1 s_{\text{CO}}^{\text{hex}} p_{\text{CO}} \theta_{\text{hex}} - k_5 \theta_{\text{CO}}^{\text{hex}} - k_3 \theta_{\text{trap}} \theta_{\text{CO}}^{\text{hex}} \quad (\text{DGL II})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}}{dt} = & k_6 s_{\text{NO}}^{1 \times 1} p_{\text{NO}} \theta_{\text{akt}} \left(1 - \frac{\theta_{\text{CO}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{akt}}} - \frac{\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{akt}}} \right) \\ & - k_7 \theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} + k_9 \theta_{\text{trap}} \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}} - k_8 \frac{\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} \theta_{\text{empty}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{akt}}} \end{aligned} \quad (\text{DGL III})$$

$$\frac{d\theta_{\text{NO}}^{\text{hex}}}{dt} = k_6 s_{\text{NO}}^{\text{hex}} p_{\text{NO}} \theta_{\text{hex}} - k_{10} \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}} - k_9 \theta_{\text{trap}} \theta_{\text{NO}}^{\text{hex}} \quad (\text{DGL IV})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{\text{O}}^{1 \times 1}}{dt} = & k_{13} s_{\text{O}_2}^{1 \times 1} \theta_{\text{akt}} p_{\text{O}_2} \left\{ \left(1 - \frac{2\theta_{\text{CO}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{akt}}} - \frac{2\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{akt}}} - \frac{5\theta_{\text{O}}^{1 \times 1}}{3\theta_{\text{akt}}} \right)^2 \right. \\ & \left. + \alpha \left(1 - \frac{5\theta_{\text{O}}^{1 \times 1}}{3\theta_{\text{akt}}} \right)^2 \right\} + k_8 \frac{\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1} \theta_{\text{empty}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{akt}}} \\ & - k_4 \frac{\theta_{\text{CO}}^{1 \times 1} \theta_{\text{O}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{akt}}} - k_{12} \frac{2\theta_{\text{O}}^{1 \times 1} \theta_{\text{O}}^{1 \times 1}}{\theta_{\text{akt}}} \end{aligned} \quad (\text{DGL V})$$

$$\frac{d\theta_{\text{def}}}{dt} = \begin{cases} -k_{13}(\theta_{\text{def}} - \theta_{\text{imp}}) - \dot{\theta}_{1 \times 1}, & \text{falls } \dot{\theta}_{1 \times 1} \geq 0 \\ & \text{und } \theta_{\text{def}} > 0 \\ -k_{13}(\theta_{\text{def}} - \theta_{\text{imp}}) - d_{\text{def}} \dot{\theta}_{1 \times 1}, & \text{falls } \dot{\theta}_{1 \times 1} < 0 \end{cases} \quad (\text{DGL VI})$$

Abbildung 9.1: Differentialgleichungen für das Reaktionssystem NO+CO+O₂/Pt(100)

$$\frac{d\theta_{1\times 1}}{dt} = \begin{cases} \frac{\theta_{\text{CO}}^{1\times 1} + \theta_{\text{NO}}^{1\times 1}}{\theta_{\text{grow}}^{1\times 1, \text{NO}, \text{CO}}} & \text{falls} \\ & \frac{\theta_{\text{CO}}^{1\times 1} + \theta_{\text{NO}}^{1\times 1}}{\theta_{\text{grow}}^{1\times 1, \text{NO}, \text{CO}}} > 0 \\ & \text{und} \\ & \frac{\theta_{\text{CO}}^{1\times 1} + \theta_{\text{NO}}^{1\times 1}}{\theta_{\text{akt}} \theta_{\text{grow}}^{1\times 1, \text{NO}, \text{CO}}} > 1 \\ & \text{und} \\ & \theta_{1\times 1} \leq 1 \quad \text{(DGL VII)} \\ \\ -k_{11}\theta_{1\times 1}(1-c), & \text{falls } c \leq 1 \\ & \text{und } \theta_{1\times 1} \geq 0 \\ \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

Mit:

$$\begin{aligned}
 \theta_{\text{akt}} &= \theta_{1\times 1} + \theta_{\text{def}} \\
 \theta_{\text{hex}} &= 1 - \theta_{1\times 1} - \theta_{\text{def}} \\
 \theta_{\text{trap}} &= \theta_{1\times 1} + \theta_{\text{def}} t_{\text{eff}} \\
 \theta_{\text{empty}}^{1\times 1} &= \mathbf{max} \left[\left(\theta_{\text{akt}} - \frac{\theta_{\text{NO}}^{1\times 1} + \theta_{\text{CO}}^{1\times 1}}{\theta_{\text{NO}, \text{CO}}^{\text{inh}}} - \frac{\theta_{\text{O}}^{1\times 1}}{\theta_{\text{O}}^{\text{inh}}} \right), 0 \right] \\
 c &= \frac{\theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{NO}}^{1\times 1}}{\theta_{\text{akt}} \theta_{\text{NO}, \text{CO}}^{\text{crit}}} + \frac{\theta_{\text{O}}^{1\times 1}}{\theta_{\text{akt}} \theta_{\text{O}}^{\text{crit}}}
 \end{aligned}$$

Abbildung 9.2: Differentialgleichungen für das Reaktionssystem NO+CO+O₂/Pt(100)

In den Differentialgleichungen **DGL I** und **DGL III** sind die Änderungen der Adsorbatbedeckungen von NO und CO auf der 1×1 -Fläche beschrieben. Der jeweils erste Term (k_1, k_6) in den Gleichungen berücksichtigt die Adsorption in einfacher Langmuir-Kinetik, wobei lediglich adsorbiertes CO und NO Adsorptionsplätze blockiert, nicht aber O_{ad}. Die Desorption von NO und CO ist in den Differentialgleichungen durch Term 2 (k_2, k_7) gegeben. Der dritte Term (k_3, k_9) berücksichtigt, daß auf der hex-Fläche diffundierende CO- und NO-Moleküle von 1×1 -Domänen und Defekten eingefangen werden können. Triebkraft dieses sog. *trapping* ist die höhere Adsorptionsenergie beider Moleküle auf der 1×1 -Fläche und an Defekten, dessen Geschwindigkeit als proportional zu $\theta_{\text{trap}} = \theta_{1 \times 1} + t_{\text{eff}} \theta_{\text{def}}$, und der Gesamtzahl der auf der hex-Fläche adsorbiereten NO/CO-Moleküle angenommen wird. In diesem Modell sind sowohl die NO-Dissoziation als auch die eigentliche Oberflächenreaktion zwischen CO_{ad} und O_{ad} auf die 1×1 -Fläche und die Defektplätze beschränkt. Die Geschwindigkeit der NO-Dissoziation (Term 4, k_8 , DGL III) ist proportional zur NO-Bedeckung, $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$, und zur Konzentration an freien Plätzen, θ_{empty} . Die Oberflächenreaktion (Term 4, k_4 , DGL I) wird als Reaktion zweiter Ordnung angenommen.

Die Änderungen der NO/CO-Bedeckung auf der hex-Phase sind in den Gleichungen **DGL II** und **DGL IV** wiedergegeben. Die jeweils ersten beiden Terme beschreiben Adsorption (k_1, k_6) und Desorption (k_5, k_{10}). Die jeweiligen Adsorptionsparameter (k_1, k_6) sind identisch mit dem der NO/CO-Adsorption auf der 1×1 -Fläche, während die Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten k_5 und k_{10} größer sind als die korrespondierenden Konstanten auf der 1×1 -Fläche. Dieses trägt der Tatsache Rechnung, daß sowohl NO als auch CO stärker auf der 1×1 -Fläche gebunden sind als auf der hex. Eine mögliche Abhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit vom Bedeckungsgrad kann in diesem Modell vernachlässigt werden, da sich in den numerischen Simulationen zeigt, daß die Bedeckungsgrade auf der hex-Fläche stets klein sind.

Differentialgleichung **DGL V** beschreibt die Änderung der O-Bedeckung auf der 1×1 -Fläche. Der erste Term (k_{13}) beschreibt die dissoziative Adsorption von O₂ und berücksichtigt deren große Bedeckungsabhängigkeit. So ist bekannt, daß die Sauerstoffadsorption fast vollständig durch eine CO-Bedeckung von 0.5 ML in-

hibiert wird und durch voradsorbierten Sauerstoff stark verlangsamt wird [123]. Diese Experimentellen Befunde werden durch den ersten Teil von Term 1 berücksichtigt, der in der zweiten Potenz erscheint, da bei der dissoziativen Adsorption zwei benachbarte Plätze vorhanden sein müssen. Der Faktor $5/3$ im ersten Term von DGL V stellt sicher, daß die Sauerstoffbedeckung nicht die experimentelle Sättigungsbedeckung von 0.6 ML überschreitet [126]. Der zweite Teil von Term 1 (α) berücksichtigt, daß die O₂-Adsorption auch bei CO-Bedeckungen über 0.5 ML nicht vollständig inhibiert ist [156]. Der Einfluß dieses Termes kann über den Parameter α angepaßt werden. Der zweite Term in DGL V (k_8) repräsentiert die O_{ad}-Produktion durch NO-Dissoziation, der dritte Term (k_4) die Abreaktion von O_{ad} durch CO_{ad} und der fünfte (k_{12}) die Assoziative Desorption von O₂.

In Differentialgleichung **DGL VI** ist die Kinetik von Defektplätzen modelliert. Der erste Term (k_{13}) steht für das thermische Ausheilen der Defekte bei höheren Temperaturen. Der Zweite Term beschreibt, wie Defekte beim $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ -Phasenübergang entstehen, und als Nukleationszentren des $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ -Phasenüberganges fungieren.

In Gleichung **DGL VII** schließlich ist die Kinetik des $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ Phasenüberganges formuliert. Ist die lokale NO/CO-Bedeckung auf θ_{akt} größer als ein kritischer Wert $\theta_{\text{grow}}^{1 \times 1, \text{NO}, \text{CO}}$ und nimmt die NO/CO-Bedeckung auf der nicht vollständig unrekonstruierten 1×1 -Fläche zu, so wachsen die 1×1 -Domänen. Fällt die kombinierte lokale NO/CO- und O-Bedeckung auf θ_{akt} unter einen kritischen Wert, der über die Variable c definiert ist, erfolgt der Phasenübergang $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$.

9.2 Numerische Simulationen

NO+CO/Pt(100)

Die Hysterese im Reaktionssystem NO+CO/Pt(100) aus Abbildung 7.2 kann durch das Gleichungssystem in Kapitel 9.1 fast quantitativ reproduziert werden. Die numerischen Simulationen des Gleichungssystems für ein Partialdruckverhältnis $p(\text{NO})/p(\text{CO})=4/3$ ist in Abbildung 9.3 wiedergegeben. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit ist mit 0.5 K/s gegenüber der charakteristischen Zeit-

skalen der Modellparameter k_1, \dots, k_{12} hinreichen langsam gewählt, daß die berechneten Werte sehr nahe den tatsächlichen stationären Zuständen liegen sofern nicht die Nicht-Gleichgewichtseffekte wie Oberflächenexplosion oder Oszillationen betrachtet werden. Lediglich die Zeitkonstante des im betrachteten Temperaturintervall langsamen Ausheilens der Defekte (k_{13}) ist um Größenordnungen kleiner als die der Temperaturänderung. Bei der numerischen Simulation der Hysterese treten zwei getrennte Zweige der Reaktionsrate auf:

1. Bei tiefen Temperaturen ist auf der unrekonstruierten 1×1 -Fläche wegen einer Adsorbatvergiftung durch NO_{ad} und CO_{ad} keine NO-Dissoziation möglich, und man beobachtet keine CO_2 -Produktion.
2. Während des Aufheizens der Oberfläche sinkt die stationäre NO/CO-Bedeckung, bis bei $T=425\text{ K}$ der für die NO-Dissoziation kritische Bedeckungsgrad von $\theta_{\text{NO,CO}}^{\text{inh}}=0.6$ unterschritten wird. Die „Oberflächenexplosion“ sorgt nun für eine Abreaktion der Oberfläche.
3. Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt die stationäre NO/CO-Bedeckung im Temperaturintervall $428\text{ K} \leq T \leq 518\text{ K}$ stets unterhalb des inhibierenden Bedeckungsgrades $\theta_{\text{NO,CO}}^{\text{inh}}$. Daher ist die NO-Dissoziation solange möglich, bis die wachsende O_{ad} -Bedeckung eine weitere NO-Dissoziation inhibiert ($\theta_{\text{O}}^{\text{inh}}=0.34$). Da CO verglichen mit NO in der Gasphase im Unterschuß vorliegt, beide etwa gleiche Haftkoeffizienten haben und die Geschwindigkeitskonstante der NO-Dissoziation hier nicht limitierend ist, kann CO nicht die O_{ad} -Bedeckung reduzieren. Geschwindigkeitsbestimmend für die CO_2 -Produktion ist in diesem Temperaturintervall die Adsorptionsrate von CO. Da diese durch eine NO-Bedeckung verlangsamt wird (vgl. DGL I), hat die mit wachsender Temperatur sinkende NO-Bedeckung eine Steigerung der Reaktionsrate zur Folge. Die Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (k_4) und Dissoziation (k_8) limitieren die Reaktion hier nicht.
4. Bei $T = 518\text{ K}$ werden die kritischen Bedeckungsgrade für die Stabilisierung der 1×1 -Fläche (in den Differentialgleichungen in der Variablen c zusammengefaßt) unterschritten, und der Phasenübergang $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ setzt ein. Der Phasenübergang ist bei $T = 533\text{ K}$ abgeschlossen.

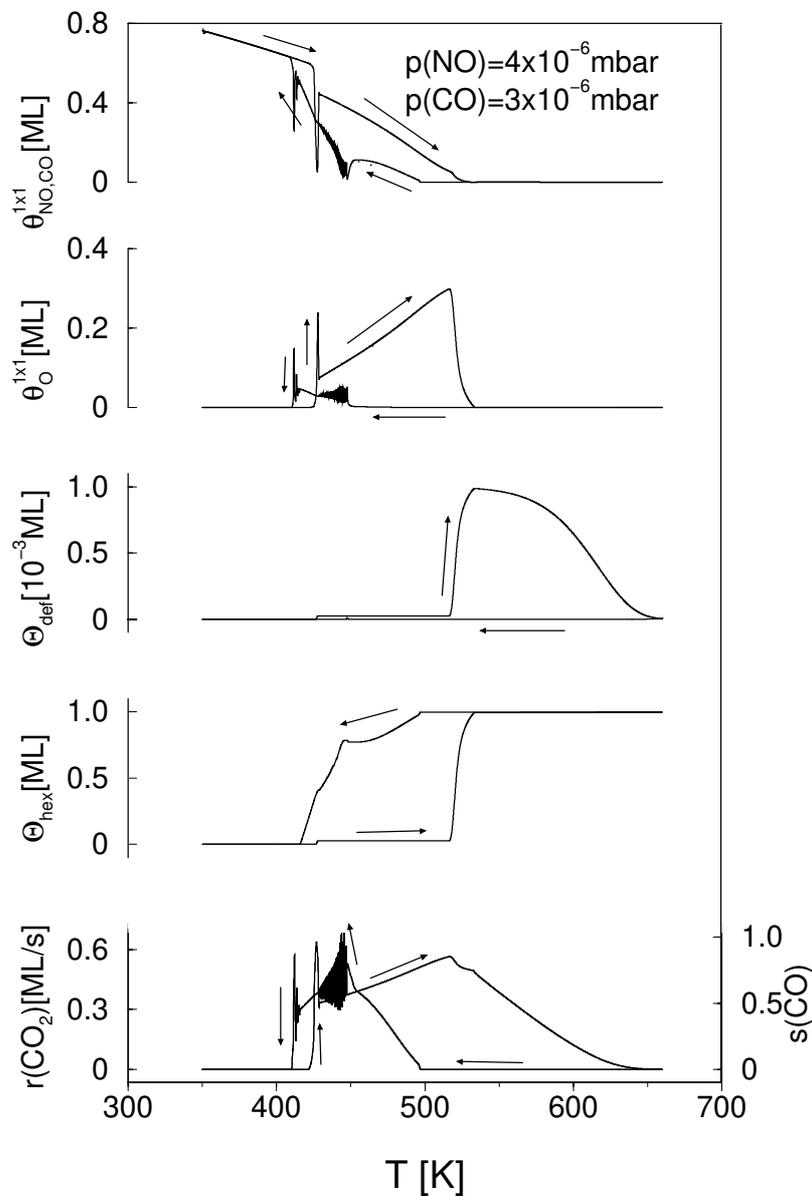


Abbildung 9.3: Simulation der Ratenhysterese, des Phasenüberganges und der Oberflächenkonzentrationen während der $\text{NO} + \text{CO} / \text{Pt}(100)$ -Reaktion bei zyklischer Variation der Proben­temperatur. Die dunkel eingefärbten Bereiche auf der Ratenkurve deuten Oszillationen an, die beim Abkühlen der Probe beobachtet werden. Der reaktive Haftkoeffizient $s(\text{CO})$ wurde analog dem experimentellen Verfahren aus der CO_2 -Produktionsrate ermittelt. Simulationsparameter: $p(\text{NO}) = 4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{CO}) = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar, Aufheiz- Abkühlgeschw. $\beta = 0.5$ K/s. Die Wiedergabe der korrespondierenden experimentellen Daten findet sich in Abbildung 7.2 auf Seite 57.

Die im Zuge des Phasenüberganges entstehenden Defekte sorgen über das *trapping* von NO und CO für eine zunächst hohe Reaktionsrate, die aber mit dem Ausheilen der Defekte bei steigender Temperatur abnimmt, bis sie bei $T = 650\text{ K}$ verschwindet.

5. Senkt man die Temperatur von $T = 660\text{ K}$, bleibt die hex-Rekonstruktion bis $T = 496\text{ K}$ erhalten. Die Reaktionsrate ist in diesem Temperaturintervall nahe null, da NO nicht auf der hex-Oberfläche dissoziiert.
6. Bei $T = 496\text{ K}$ setzt der hex \rightarrow 1×1 -Phasenübergang ein, und die Reaktionsrate steigt langsam an. Wie aus dem reaktiven Haftkoeffizienten von CO abgelesen werden kann, trägt das *trapping* von auf der hex-Oberfläche diffundierendem NO und CO erheblich zur Reaktionsrate bei. Noch bevor die hex-Rekonstruktion vollständig aufgehoben ist, beobachtet man im Temperaturintervall $428 \leq T \leq 448\text{ K}$ kinetische Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit, deren Frequenz jedoch gegenüber experimentellen Daten [114] deutlich zu hoch ist.
7. Nach weiterem Abkühlen auf $T = 416\text{ K}$ ist die hex-Rekonstruktion vollständig aufgehoben, und es setzen erneut Oszillationen ein. Bei $T = 410\text{ K}$ „verlischt“ die Reaktion aufgrund einer Adsorbatvergiftung der Oberfläche.

NO+CO+O₂/Pt(100)

In Abbildung 9.4 ist die numerische Simulation einer Temperaturhysterese im System NO+CO+O₂ gezeigt. Ebenso wie im Experiment (vgl. Abb. 8.1, Kap. 8.2) betrug das Partialdruckverhältnis $p(\text{NO})/p(\text{CO})=4/3$, der Sauerstoffpartialdruck war um etwa eine Größenordnung höher als der von NO oder CO. Die Simulationen reproduzieren viele charakteristischen Merkmale des Experiments:

1. Es werden in den beiden Reaktionskanälen zwei getrennte Reaktionszweige beobachtet. Bei der CO-Oxidation durch O₂ ist eine hohe Reaktionsrate stets mit einem unrekonstruierten 1×1 -Substrat verbunden, da O₂ gemäß dem Modell nicht auf der hex-Oberfläche adsorbiert.

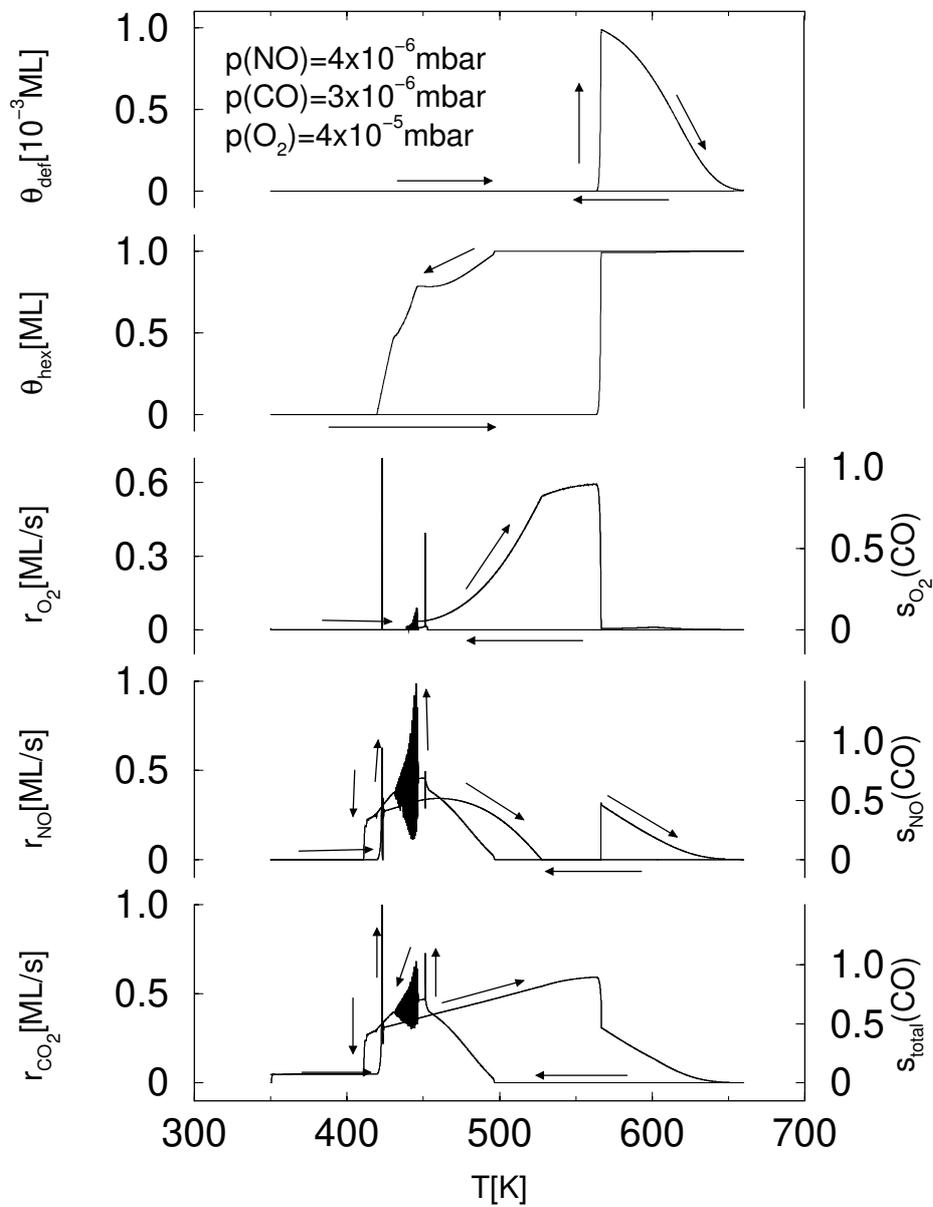


Abbildung 9.4: Simulation der Hysterese der Reaktionsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Reaktionskanälen während der $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}(100)$ -Reaktion bei zyklischer Variation der Proben­temperatur. Die dunkel eingefärbten Bereiche auf der Ratenkurve deuten Oszillationen an, die beim Abkühlen der Probe beobachtet werden. Der reaktive Haftkoeffizient $s(\text{CO})$ wurde analog dem experimentellen Verfahren aus der CO_2 -Produktionsrate ermittelt. Simulationsparameter: $p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{CO})=3 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{O}_2)=4 \cdot 10^{-5}$ mbar, Aufheiz- Abkühlgeschw. $\beta = 0.5 \text{ K/s}$. Die Wiedergabe der korrespondierenden experimentellen Daten findet sich in Abbildung 8.1 auf Seite 67.

Die NO+CO-Reaktion hingegen kann auch auf einer fast vollständig rekonstruierten hex-Oberfläche ablaufen, obgleich die hex-Fläche NO nicht dissoziiert. Defekte oder 1×1 -Domänen sorgen dann nach dem *trapping* von NO und CO für die NO-Dissoziation und die Oberflächenreaktion. So findet man nach dem $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ -Phasenübergang bei hohen Defektkonzentrationen auf der Oberfläche ($560 \text{ K} \leq T \leq 650 \text{ K}$) und auf der Abkühlkurve der Hysterese nur bei der NO+CO-Reaktion eine signifikante Reaktionsrate.

2. Bei der Hysterese wächst auf der Kurve steigender Temperatur im Temperaturintervall zwischen Oberflächenexplosion ($T = 425 \text{ K}$) und dem Phasenübergang $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ ($T = 560 \text{ K}$) die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Oxidation durch O₂, während die NO+CO-Reaktion langsamer wird. Der Grund für dieses Verhalten kann aus der Simulation der Temperaturhysterese in der NO+CO-Reaktion leicht abgelesen werden. Dort nimmt in dem betrachteten Temperaturintervall bei steigender Temperatur die NO/CO-Bedeckung ab, während die O-Bedeckung nicht in gleichem Maße anwächst (vgl. Abb. 9.3). Da NO_{ad} und CO_{ad} die dissoziative Adsorption von O₂ stärker behindern als O_{ad} (vgl. DGL V), kann bei sinkender NO/CO-Bedeckung die O₂-Adsorption erfolgreich mit der NO-Adsorption konkurrieren.

9.3 Zyklische Variation des O_2 -Druckes

In Abschnitt 8.3 wurden Experimente zum Reaktionsverhalten des Systems $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}(100)$ bei zyklischer Variation des Sauerstoffpartialdruckes vorgestellt. Diese Untersuchungen haben demonstriert, daß die Gegenwart von Sauerstoff in einer NO/CO -Atmosphäre je nach Partialdruckverhältnis $p(\text{NO})/p(\text{CO})$ zu qualitativ unterschiedlichen Effekten führt.

Bei $p(\text{NO})/p(\text{CO})=4/3$ reduziert das Oxidationsmittel O_2 die Geschwindigkeit der $\text{NO}+\text{CO}$ -Reaktion. Bei einem Partialdruckverhältnis $p(\text{NO})/p(\text{CO})=2/3$ jedoch fördert Sauerstoff die Oxidation von CO im NO -Kanal. Diese Beobachtungen lassen sich nach der Analyse von numerischen Simulationen des Modells für das Reaktionssystem $\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}(100)$ verstehen. Diese Simulationen sind in den Abbildungen 9.5 und 9.6 wiedergegeben.

Bei einem Partialdruckverhältnis $p(\text{NO})/p(\text{CO})=4/3$ (vgl. Abb. 9.5) kann sich auf dem oberen Ratenast auf der 1×1 -Fläche keine hohe CO -Bedeckung aufbauen, da CO aus der Gasphase verglichen mit NO im Unterschuß angeboten wird. Unter stationären Bedingungen zeigen folglich nur NO und O hohe Bedeckungsgrade auf der 1×1 -Fläche. Betrachtet man zunächst den Fall ohne Sauerstoffzusatz, so dissoziiert adsorbiertes NO in dem Maße wie freie Plätze durch die Reaktion $\text{CO}_{\text{ad}}+\text{O}_{\text{ad}} \rightarrow \text{CO}_2$ entstehen. Wird der Sauerstoffpartialdruck erhöht, konkurriert die dissoziative Adsorption von O_2 mit der NO -Dissoziation um diese freien Adsorptionsplätze. Somit steigt die Reaktionsrate im O_2 -Kanal gegenüber der Rate im NO -Kanal.

Wird aus der Gasphase ein Überschuß an CO gegenüber NO angeboten, so kann sich eine hohe stationäre CO -Bedeckung auf der 1×1 -Fläche einstellen (vgl. Abb. 9.6), die ohne O_2 -Zusatz so hoch ist, daß die NO -Dissoziation vollständig inhibiert ist. Steigt der Sauerstoffpartialdruck, kann O_2 dissoziativ über den α -Term in DGL V auf der Oberfläche adsorbieren und die CO -Bedeckung über die Oberflächenreaktion reduzieren, bis sie unterhalb des inhibierenden Wertes für die NO -Dissoziation gesunken ist. Bei diesem O_2 -Partialdruck steigt die Reaktionsrate in beiden Reaktionskanälen und bleibt auch auf einem

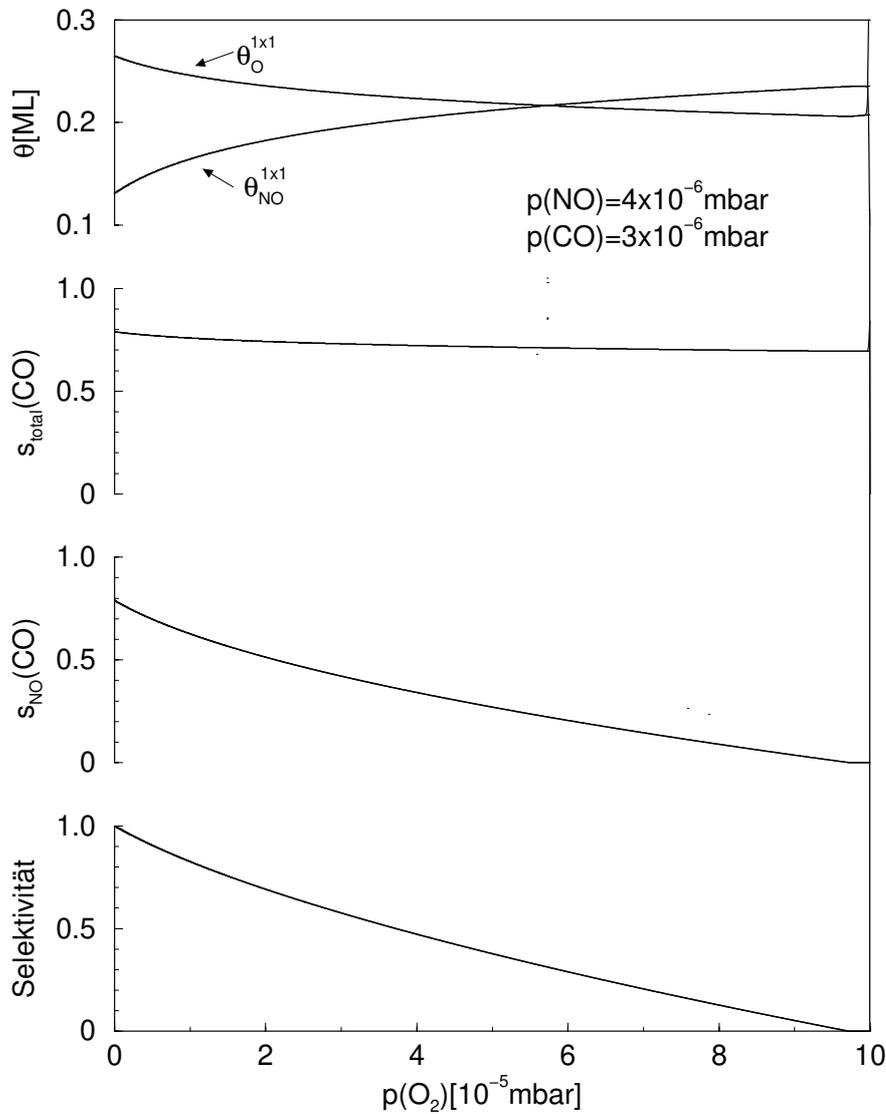


Abbildung 9.5: Abhängigkeit der Reaktionsrate, der Selektivität und der Bedeckungsgrade $\theta_{\text{NO}}^{1 \times 1}$ und $\theta_{\text{O}}^{1 \times 1}$ vom Sauerstoffpartialdruck. Modellparameter: $p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{CO})=3 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T=500$ K, $dp/dt = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar/s. Die korrespondierenden experimentellen Daten finden sich in Abb. 8.2, Kap. 8.3.

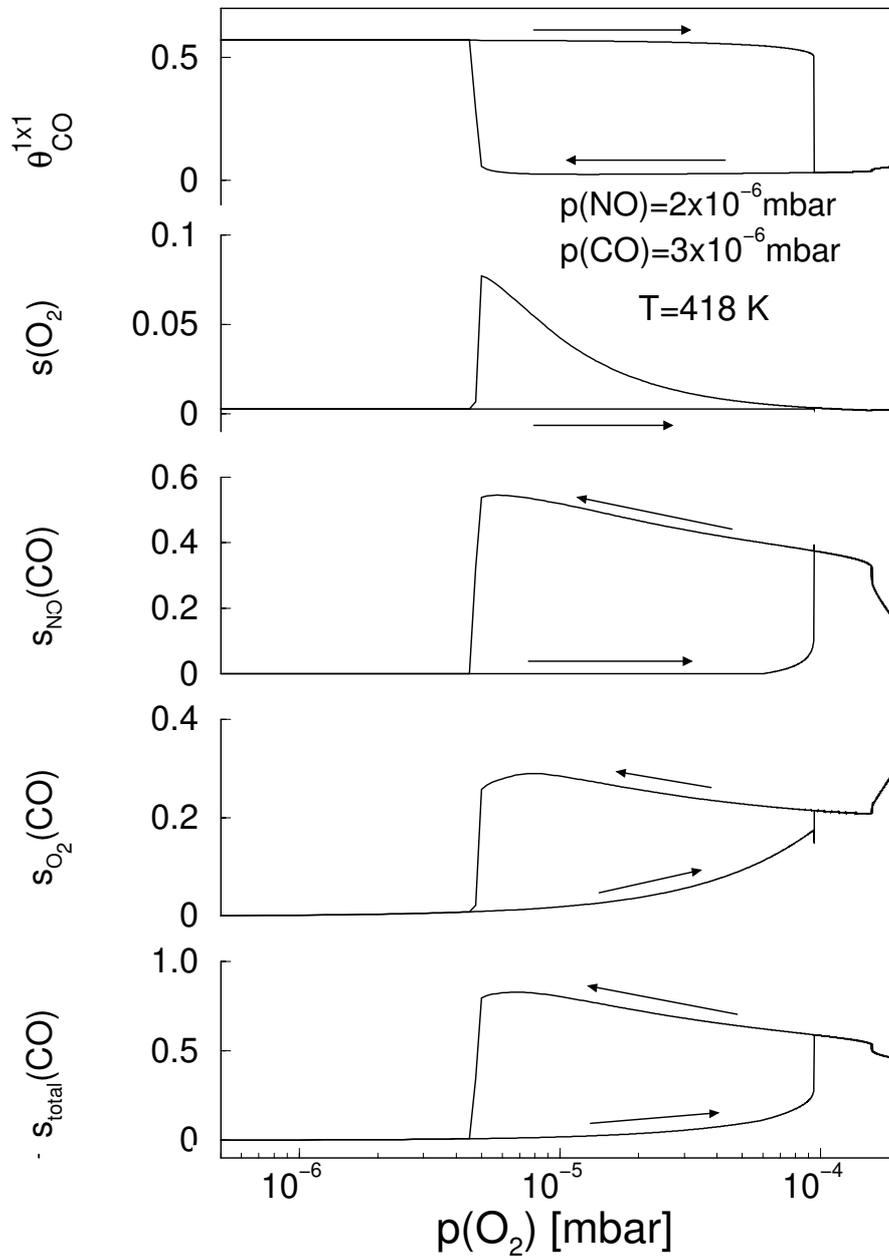


Abbildung 9.6: Abhängigkeit der Reaktionsrate, der Selektivität und der Bedeckungsgrade $\theta_{\text{NO}}^{1\times}$ und $\theta_{\text{O}}^{1\times 1}$ vom Sauerstoffpartialdruck. Modellparameter: $p(\text{NO})=2\cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{CO})=3\cdot 10^{-6}$ mbar, $T=418$ K, $dp/dt = 2.5 \cdot 10^{-8}$ mbar/s. Die korrespondierenden experimentellen Daten finden sich in Abb. 8.3, Kap. 8.3.

hohen Niveau, wenn der O₂-Partialdruck wieder abgesenkt wird. Erst wenn die CO-Adsorptionsrate größer wird als die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit, steigt die CO-Bedeckung an, bis schließlich die Reaktion durch eine Adsorbatvergiftung verlischt.

10 Zusammenfassung - Teil II

Die Raten und LEED-Messungen zur NO Reduktion durch CO in Gegenwart von O₂ an Pt(100) im 10⁻⁶ – 10⁻⁴ mbar-Bereich zeigen, daß dieses Reaktionssystem Multistabilität aufweist. Bei zyklischer Variation der Proben temperatur wird eine Hysterese in der Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Diese weist zwei stabile Ratenäste unterhalb einer kritischen Temperatur auf sowie einen metastabilen und einen stabilen Ratenast oberhalb der kritischen Temperatur. Die oberen Ratenäste zeigen eine hohe Reaktionsrate, die unteren hingegen eine verschwindend geringe Aktivität.

Dieses Verhalten kann auf den reversiblen, strukturellen Phasenübergang des Pt(100)-Substrates zurückgeführt werden, durch den die Pt(100)-Fläche ihre Oberflächenstruktur von der (1 × 1)-Volumengeometrie in eine quasihexagonale Anordnung der Oberflächenatome, die hex-Rekonstruktion, verändert. Dabei ist das vollständig hex-rekonstruierte Substrat mit einer verschwindend geringen stationären Reaktionsrate verbunden, während eine hohe stationäre Aktivität mit einer vollständig oder teilweise unrekonstruierten 1 × 1-Fläche einhergeht. Der obere stabile Ratenast mündet bei steigender Temperatur in einen metastabilen Ratenast, dessen Reaktionsrate nicht stationär ist, sondern mit der Zeit auf das Niveau des unteren stabilen Ratenastes abfällt. Die LEED-Messungen zeigen, daß der Übergang vom stabilen zum metastabilen Ratenzweig mit dem 1 × 1 → hex-Phasenübergang einhergehen. Es finden sich Hinweise, daß die transient hohe Reaktionsrate auf dem metastabilen Zweig auf Defekte in der hex-rekonstruierten Fläche zurückzuführen ist, die im Zuge des Phasenüberganges entstehen. Die Defekte sorgen über ein *trapping* für die hohe Aktivität, die eine perfekte hex-Oberfläche nicht aufweist. Das allmähliche Ausheilen der Defekte, ein Prozeß der mit steigender Temperatur beschleunigt wird, läßt die Reaktionsrate absinken, bis sie das niedrige Niveau des unteren Ratenastes erreicht hat. Der Phasenübergang, der die Reaktivität der Pt(100)-Fläche kontrolliert, wird durch Adsorbate gesteuert. Hohe Adsorbatbedeckungen stabilisieren die 1 × 1-Fläche, bei niedrigen Bedeckungen erfolgt die hex-Rekonstruktion.

Bei der katalytischen Umsetzung der untersuchten ternären Gasmischung

NO+CO+O₂ können zwei Reaktionskanäle getrennt beobachtet werden: *i*) die CO-Oxidation durch O₂ und durch *ii*) NO. Schlüsselschritte in den Reaktionen sind zum einen die dissoziative Adsorption von O₂ und die Dissoziation von adsorbiertem NO. Beide Prozesse finden nicht auf der hex-rekonstruierten Fläche statt. Da aber NO und CO einen mit $s \approx 0.8$ einen hohen Haftkoeffizienten auf der hex-Oberfläche haben, führt ein *trapping* an Defekten oder 1×1 -Inseln und die dort stattfindende NO-Dissoziation zu einer hohen Reaktionsrate. Dieser Mechanismus spielt bei der CO-Oxidation durch O₂ keine Rolle, da O₂ mit $s = 10^{-3} - 10^{-4}$ einen zu geringen Haftkoeffizienten auf der hex-Fläche hat. Diese unterschiedliche Strukturempfindlichkeit beider Reaktionen ist ein Grund für die charakteristische Hysterese der Reaktionsraten in beiden Reaktionskanälen.

Ein weiterer Effekt, der die Wechselwirkungen zwischen den beiden Reaktionskanälen demonstriert und nicht mit dem Phasenübergang des Pt(100)-Substrates in Verbindung steht, kann durch numerische Simulationen eines realistischen Modells des Systems NO+CO+O₂/Pt(100) nachvollzogen werden: Bei einem Partialdruckverhältnis $p(\text{NO})/p(\text{CO})=4/3$ sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit auf dem oberen stabilen Ratenast des NO-Kanal mit dem Sauerstoffpartialdruck. Ein Partialdruckverhältnis $p(\text{NO})/p(\text{CO})=2/3$ jedoch führt zu einem gegenläufigen Effekt. Hier fördert die Gegenwart hoher Sauerstoffdrücke die Reaktion im NO-Kanal. Beide Effekte beruhen auf Wechselwirkungen der Adsorbate auf der unrekonstruierten 1×1 -Fläche.

Ausgangspunkt der hier vorgestellten Experimente war die Fragestellung, inwieweit eine Einkristalloboberflächenreaktion das λ -Fenster des Automobilkatalysators simulieren kann. Als λ -Fenster wird der Bereich des Luft/Treibstoff-Zusammensetzung bezeichnet, in dem die CO-Oxidation und die NO-Reduktion in optimaler Weise ablaufen. Bei den vorgestellten Einkristallexperimenten wurde dieses durch eine NO/CO-Atmosphäre mit variablem Sauerstoffzusatz simuliert. Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß das hier untersuchte System NO+CO+O₂/Pt(100) in einem Parameterbereich Gemeinsamkeiten mit dem λ -Fenster des Automobilkatalysators zeigt. Unter ausgewählten Bedingungen findet sich das charakteristische Verhalten, daß hohe Sauerstoffkonzentrationen die katalytische Reduktion von NO verlangsamen. Die strukturelle Variabilität der

Pt(100)-Oberfläche, die das Reaktionsverhalten entscheidend kontrolliert, führt jedoch zu einer Vielzahl von Effekten. Deren Ursachen konnten unter UHV-Bedingungen experimentell untersucht werden. Eine Abbildung des technischen Systems ist jedoch weder möglich noch wurde diese angestrebt.

TEIL III

PERIODISCHE PARAMETERMODULATION— STEUERUNG VON
AUSBEUTE UND SELEKTIVITÄT

11 Periodische Parametermodulation: Literaturüberblick

Großanlagen in der chemischen Industrie werden in der Regel kontinuierlich stationär betrieben, wobei die Betriebsparameter so optimiert werden, daß hinsichtlich der angestrebten Ziele ein möglichst günstiger Betriebspunkt eingestellt wird. Um zusätzliche Möglichkeiten zu finden, einen so optimierten Prozeß weiter zu verbessern, ohne aber bestimmte limitierende Betriebsparameter, wie Temperatur, Druck oder Durchsatz zu überschreiten, wurde schon in den 60er- und 70er-Jahren eine instationäre (periodische) Betriebsweise vorgeschlagen [26]. Auf diese Weise sollte bei heterogen katalysierten Reaktionen das dynamische Verhalten des Katalysators als ein zusätzlicher Parameter für die Optimierung des Prozesses ausgenutzt werden [162]. Man erhält so zur Steigerung von Umsatz oder Selektivität zusätzliche Betriebsvariablen wie Modulationsfrequenz oder -amplitude. Bis heute konnten in einer Reihe Reaktionssysteme im Labormaßstab durch ein *periodic forcing* sehr vielversprechende Verbesserungen von Ausbeute und Selektivität erzielt werden [22–26]. Gleichwohl konnte sich die nichtstationäre Betriebsweise von Reaktoren in der chemischen Industrie nicht wirklich durchsetzen. Ein etabliertes Beispiel ist der sogenannte Strömungsumkehrreaktor, der in den 70er-Jahren von Matros entwickelt wurde [21]. Dieser Reaktor erlaubt die effektive Nutzung der in exothermen Reaktionen freigesetzten Wärme. Kommerziell wird dieses Verfahren bei der SO₂-Oxidation in der Schwefelsäureproduktion, der Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen und bei der Reinigung industrieller Abgase von NO_x durch Ammoniak eingesetzt [163].

Anders als Anlagen der chemischen Industrie arbeitet der Autoabgaskatalysator naturgemäß unter Bedingungen der periodischen Parametermodulation: Der Drei-Wege-Katalysator funktioniert effektiv nur in einem engen Bereich der Abgaszusammensetzung oder Luft/Treibstoff-Verhältnisses (A/F) (vgl. Kap. 5), wobei ein elektronisches Regelsystem das A/F-Verhältnis nahe der gewünschten stöchiometrischen Zusammensetzung hält. Eine Sensor-Hysterese, Verzögerungen zwischen Messung und Flußregelung führen dabei unweigerlich zu Oszillationen in der Abgaszusammensetzung [27, 99]. So behandeln viele Publikationen in der Literatur

die Arbeitsweise des Drei-Wege-Katalysators unter oszillatorischen Bedingungen [98]. Themen wie Deaktivierung des Katalysators durch Reaktionsintermediate, Sinterung der aktiven Partikel, Veränderungen der Morphologie oder der Oberflächenzusammensetzung werden diskutiert: Schlatter *et al.* zeigten in Laborexperimenten an einem Pt/Rh-Katalysator, daß bei Partialdruckmodulation der Reaktanden das λ -Fenster — der optimale Betriebspunkt eines Drei-Wege-Katalysators — verbreitert wird, der maximale Umsatz sich jedoch verschlechtert. Howitt *et al.* zeigten, daß die Oberflächenzusammensetzung eines Pt/Rh-Trägerkatalysators mit der Modulation der Reaktandenströme variiert [164]. Unter oxidierenden Bedingungen segregiert Rh an die Katalysatoroberfläche und bildet ein katalytisch inaktives Oxid, unter reduzierenden Bedingungen liegen Pt und Rh im reduzierten Zustand vor. Muraki *et al.* fanden, daß eine Selbstvergiftung der Katalysatoroberfläche durch Kohlenwasserstoffe auf einem Pd/La₂O₃-Katalysator durch Modulation der Gasströme reduziert werden kann, so daß sowohl die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen als auch von NO verbessert wird [165]. Hegedus *et al.* [166] untersuchten das System NO+CO+O₂ über Pt-Al₂O₃.

Die periodische und transiente Betriebsweise von katalytischen CO-Oxidationsreaktoren ist mehr als jedes andere System untersucht worden. Große Verbesserungen der globalen Reaktionsrate wurden bei Edelmetallkatalysatoren unter erzwungener Oszillation der Gasströme zwischen Sauerstoff und Kohlenmonoxid bei Oszillationsfrequenzen zwischen 0.02 Hz und 1 Hz beobachtet. Abdul-Kareem *et al.* [167] fanden eine Frequenzabhängigkeit der Reaktionsrate bei zyklischer Variation der Gasströme in der katalytischen CO-Oxidation über V₂O₅ und eine Umsatzsteigerung gegenüber der stationären Reaktionsrate bei geeigneten Reaktionsbedingungen.

Vaporciyan *et al.* konnten die Reaktionsrate in der CO+O₂-Reaktion über Pt-SnO₂ auf den 9-fachen Wert einer optimierten stationären Rate durch ein *periodic forcing* steigern [168].

Oh *et al.* zeigten, daß ein Konzentrationspuls im multistabilen Regime der CO-Oxidation über Pt-Al₂O₃ zu einer transienten Reaktivitätssteigerung genutzt werden kann [169].

Zhou *et al.* fanden unter zyklischer Parametervariation für das Pd-Al₂O₃- und

Pt-Al₂O₃-System Ratensteigerungen. Theoretische Studien finden sich in [170, 171]. Eine Zusammenstellung der Literatur zur Parametermodulation in der CO-Oxidation findet sich in [172].

Auf Einkristalloberflächen wurde bislang die Partialdruckmodulation in der CO-Oxidation an Pt(100) und Pt(110) in Parameterbereichen untersucht, in denen die Reaktionssysteme autonome Oszillationen zeigen [173–176]. Diese Experimente standen im Kontext der Grundlagenforschung in der Nichtlinearen Dynamik, und sollten die Fragestellung beantworten, wie ein System nahe einer Hopf-Bifurkation auf periodische Störungen reagiert.

In diesem Teil wird die periodische Parametermodulation in drei katalytischen Reaktionen an Pt(100) untersucht: NO+CO, NO+CO+O₂ und NO+H₂. Diese Systeme wurden aus verschiedenen Gründen ausgewählt: Zum einen zeigt das Pt(100)-Substrat zwei strukturelle Modifikationen, die hex-Rekonstruktion und die unrekonstruierte 1 × 1-Oberfläche, die sich erheblich in ihrer katalytischen Aktivität unterscheiden. Der adsorbatinduzierte Phasenübergang zwischen beiden Oberflächenstrukturen läßt dabei eine interessante Dynamik bei der Parametermodulation erwarten. Zum zweiten bieten sich die Reaktionssysteme NO+CO, NO+CO+O₂ und NO+H₂ als Untersuchungsobjekte an, da ihr stationäres Reaktionsverhalten bereits untersucht worden ist, und so das Verständnis des instationären Verhaltens erleichtert werden sollte. Und schließlich weisen die Systeme NO+CO+O₂ und NO+H₂ jeweils zwei Reaktionskanäle auf, deren Antwort auf eine Parametermodulation untersucht werden kann.

12 Wahl des Modulationsparameters: NO+CO/Pt(100)

Gegenstand dieses Kapitels ist, zu untersuchen, in welchem Parameterbereich und durch welchen Modulationsparameter in den Systemen NO+CO, NO+CO+O₂ und NO+H₂ durch eine Parametermodulation eine Steigerung der mittleren Reaktionsrate erzielt werden kann. Betrachtet man die Hysteresen der Reaktionsraten bei zyklischer Variation der Proben­temperatur in den Systemen NO+CO und NO+CO+O₂ (vgl. Abb. 7.2, Kap. 7.1 und Abb. 8.1, Kap. 8.2), so fällt Folgendes auf: Auf den Zweigen hoher stationärer Reaktionsrate ist der reaktive Haftkoeffizient von CO mit bis zu $s \approx 0.8$ annähernd so groß wie der Anfangshaftkoeffizient von CO auf einer freien 1×1 -Pt(100)-Fläche ($s = 0.91$, [103]). Auf den Zweigen hoher stationärer Reaktionsrate ist daher eine signifikante Steigerung des reaktiven Haftkoeffizienten durch eine Parametermodulation nicht zu erwarten. Günstiger sind die Verhältnisse im Temperaturbereich, in dem ein instabiler Zweig hoher Reaktionsrate und ein stabiler Zweig verschwindend geringer Reaktionsrate gefunden wird. Für das Reaktionssystem NO+CO ist dieses das Temperaturintervall $510 \text{ K} \leq T \leq 650 \text{ K}$, für das System liegt das Intervall bei um $\approx 20 \text{ K}$ höherer Temperatur. In diesem Temperaturintervall erfolgt die NO+CO-Reaktion an Defekten der hex-Oberfläche, die während des Phasenüberganges $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ entstehen (vgl. Kap. 7.2). Ein Ausheilen der Defekte führt zum langsamen Abklingen der Reaktionsrate auf dem instabilen Ratenast.

Eine Strategie, um durch periodische Parametermodulation in diesem Temperaturintervall eine integrale Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen, kann darin liegen, periodisch den Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ einzuleiten, um die mittlere Defektkonzentration auf der Oberfläche zu erhöhen. Verschiedene Parameter kommen dabei in Betracht:

- Denkbar ist, die Proben­temperatur zyklisch abzusenken, um die hex-Rekonstruktion aufzuheben. Betrachtet man jedoch Abb. 7.2 S. 57, in der die Hysterese der LEED-Intensitäten bei Temperaturvariation wiedergegeben ist, so wird deutlich, daß zu diesem Zweck Modulationsamplituden von

mehr als 100 K nötig wären. Somit steht die Zeitkonstante des Ratenabfalles im metastabilen Bereich in keinem günstigen Verhältnis zu der Zeit, die ein Abkühl- und Aufheizzyklus erfordern würde.

Die zweite Möglichkeit ist, den Partialdruck eines Reaktanden als Modulationsparameter zu wählen. Wird ein Partialdruck periodisch abgesenkt, besteht die Möglichkeit, daß die Oberflächenreaktion, $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}} \rightarrow \text{CO}_{2,\text{g}}$, sehr langsam wird. Ein Bedeckungsgrad könnte dann soweit anwachsen, daß der Phasenübergang $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ *adsorbatinduziert* eingeleitet wird.

- Wird der NO-Partialdruck moduliert, so sollte demzufolge der CO-Bedeckungsgrad für den Phasenübergang verantwortlich sein. Die Hysterese der LEED-Intensitäten bei zyklischer Temperaturänderung in einer CO-Atmosphäre, wie sie in Abb. 12.1 wiedergegeben ist, macht deutlich, daß CO im interessierenden Temperaturintervall (530 - 650 K) nicht den Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ einleiten kann.
- Es bleibt die Modulation des CO-Druckes. Zwar sind Haftkoeffizient und Aktivierungsenergie der Desorption von NO denen von CO sehr ähnlich, doch kann NO im Gegensatz zu CO an Pt dissoziieren. Der resultierende Sauerstoff hat nun von NO und CO deutlich abweichende Adsorptions/Desorptions-Parameter und verläßt erst bei $T > 600$ K eine Pt(100)-(1×1)-Oberfläche

In der Tat zeigt die Hysterese der hex-LEED-Reflexe bei zyklischer Variation der Proben temperatur in einer NO-Atmosphäre deutlich abweichend Eigenschaften von einer Hysterese in einer CO-Atmosphäre: Die Breite der Hysterese in einer CO-Atmosphäre (vgl. Abb. 12.1) ist nur in geringem Maße vom CO-Druck abhängig, wie zu erwarten ist, wenn der Phasenübergang $\text{hex} \rightleftharpoons 1 \times 1$ in beide Richtungen durch einen kritischen Bedeckungsgrad eingeleitet wird [102]. Bei $p(\text{CO}) = 3 \cdot 10^{-7}$ mbar ist die 1×1 -Phase bis zu $T = 520$ K stabil. Bei dieser Temperatur sinkt die CO-Bedeckung unter den kritischen Bedeckungsgrad $\theta_{\text{NO,CO}}^{\text{crit}}$, worauf der Phasenübergang $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$ einsetzt. Da die Adsorptionsenergie von

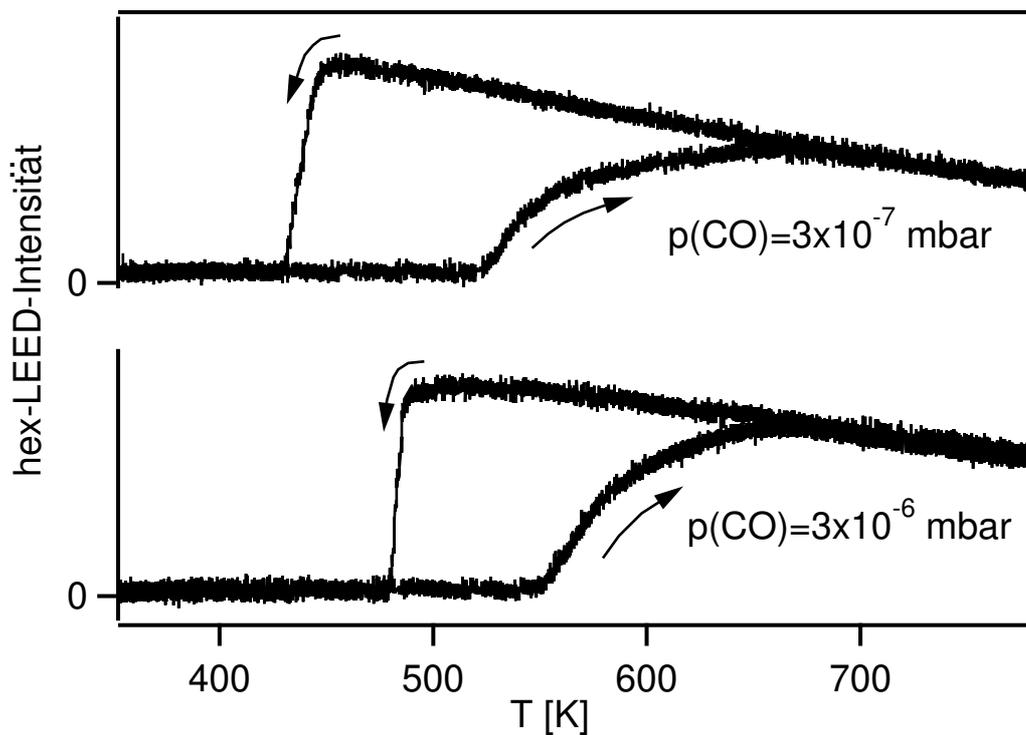


Abbildung 12.1: Hysterese der LEED-Intensität des 4/5-Reflexes der hex-Struktur bei zyklischer Variation der Proben­temperatur in einer CO-Atmosphäre. Experimentelle Bedingungen: a) $p(\text{CO})=3 \cdot 10^{-7}$ mbar, $\beta = 0.41$ K/s b) $p(\text{CO})=3 \cdot 10^{-6}$ mbar, $\beta = 0.40$ K/s

CO auf der hex-Phase deutlich geringer ist als auf der 1×1 -Fläche, steigt der CO-Bedeckungsgrad auf der hex-Phase erst bei tieferer Temperatur auf den kritischen Wert, der die Nukleation von 1×1 -Inseln einleitet, so daß die hex-Phase erst bei $T=450$ K zu verschwinden beginnt. Bei 10-fach höherem CO-Druck bleibt die Weite der Hysterese praktisch unverändert, nur ist nun eine höhere Temperatur — wegen des verschobenen Adsorptions-Desorptionsgleichgewichtes — nötig, um die kritischen Bedeckungsgrade zu erreichen.

Die LEED-Hysterese von Pt(100) in NO-Atmosphären lassen sich nicht in gleicher Weise dadurch erklären, daß ausschließlich kritische Bedeckungsgrade von NO, die Phasenübergänge induzieren.

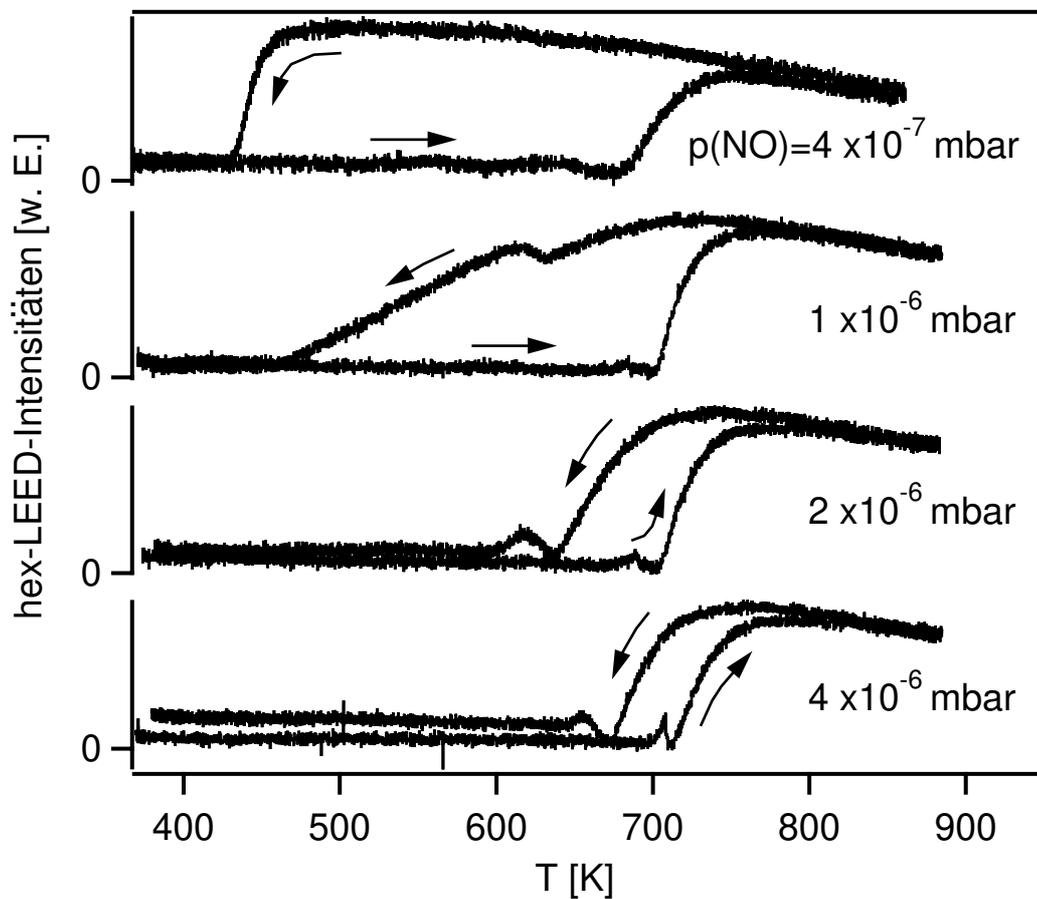


Abbildung 12.2: Hysterese der LEED-Intensität des 4/5-Reflexes der hex-Struktur bei zyklischer Variation der Proben­temperatur in einer NO-Atmosphäre. Experimentelle Bedingungen: a)-c) $\beta=0.45$ K/s; d) $\beta=0.41$ K/s

Wie in Abbildung 12.2 gezeigt ist, ist die Hysterese­weite des Phasenübergangs in einer NO-Atmosphäre stark druckabhängig: Heißt man eine Pt(100)-Fläche in einer NO-Atmosphäre auf, so stabilisiert der durch Dissoziation entstehende atomare Sauerstoff die 1×1 -Fläche. Erst wenn die Desorptionstemperatur von Sauerstoff erreicht ist, beginnt die Fläche zu rekonstruieren. Dieser Beginn der hex-Rekonstruktion ist im untersuchten Druckbereich nur wenig vom $p(\text{NO})$ abhängig und liegt zwischen $T=680$ K ($p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-7}$ mbar) und $T=720$ K ($p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar). Wird die hex-rekonstruierte Probe jedoch unter verschiedenen NO-Drücken abgekühlt, zeigen sich deutliche Unterschiede. Bei niedrigem NO-Druck ($p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-7}$ mbar) erfolgt der Phasenübergang zur 1×1 -Fläche

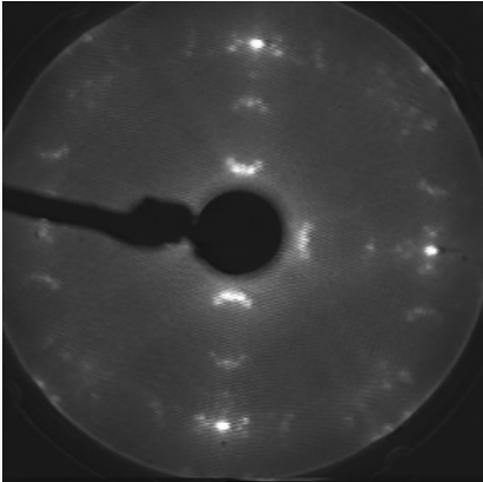


Abbildung 12.3: LEED-Bild der „komplexen“ Sauerstoffstruktur. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T = 628$ K

bei $T \approx 440$ K. Bei dieser Temperatur wird der Phasenübergang durch molekulares NO induziert, und NO-Dissoziation findet nur in geringem Ausmaß statt [114]. Bei hohem NO-Druck ($p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar) hingegen beginnt der Phasenübergang einer hex-rekonstruierten Fläche bereits bei $T=700$ K. Hier kann wegen der schnellen Desorption nur eine sehr geringe Gleichgewichtsbedeckung an molekularem NO vorliegen und diese somit nicht für den Phasenübergang verantwortlich sein. Vielmehr kommt nur Sauerstoff von den beteiligten Spezies für die Stabilisierung der 1×1 -Fläche in Betracht, da dieser erst bei höheren Temperaturen desorbiert. In der Tat findet man im LEED-Bild, nachdem der Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ vollständig stattgefunden hat, eine für Sauerstoff charakteristische Überstruktur — die „Komplexe O-Struktur“. Diese Überstruktur ist aus O_2 -Adsorptionsexperimenten an Pt(100) bekannt und tritt erst bei Bedeckungen von $\theta_{\text{O}} \approx 0.6$ auf. Im Folgenden wird dieser sauerstoffinduzierte Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ als NO/O-induzierter Phasenübergang bezeichnet, da die NO-Dissoziation dem Aufbau der Sauerstoffbedeckung vorgeschaltet ist. Damit der NO/O-induzierte Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ in dem relevanten Temperaturintervall $510 \text{ K} \leq T \leq 650 \text{ K}$ vollständig abläuft, benötigt man NO-Drücke im 10^{-6} mbar-Bereich, wie aus Abb. 12.2 hervorgeht. Bei den im Folgenden beschriebenen Experimenten wurde daher stets ein NO-Partialdruck von $p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar gewählt.

12.1 Geschwindigkeit des NO/O-induzierten Phasenübergangs

Um die Geschwindigkeit des NO/O-induzierten Phasenübergangs $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ zu bestimmen, wurde bei konstantem NO-Partialdruck $p(\text{CO})$ periodisch mit rechteckförmigem Profil moduliert und die LEED-Intensität des 4/5-Reflexes der hex-Fläche verfolgt (vgl. Abb. 12.4). Die Geschwindigkeit des $p(\text{CO})$ -Abfalles nach dem Abschalten des Gasflusses ist dabei durch die Pumpgeschwindigkeit im differentiell gepumpten Gaseinlaßsystem begrenzt, so daß mit einer Verzögerung $t=25 \pm 5$ s der CO-Druck unterhalb der Auflösungsgrenze des Ionisationsmanometer im jeweiligen Meßbereich gefallen war. Anschließend an diese Verzögerungszeit beginnt die Intensität des hex-Reflexes mit konstanter Geschwindigkeit abzufallen. Die Geschwindigkeit dieses NO/O-induzierten Phasenübergang ist dabei temperaturabhängig. Während bei $T=575$ K nach $t=55 \pm 5$ s der Phasenübergang

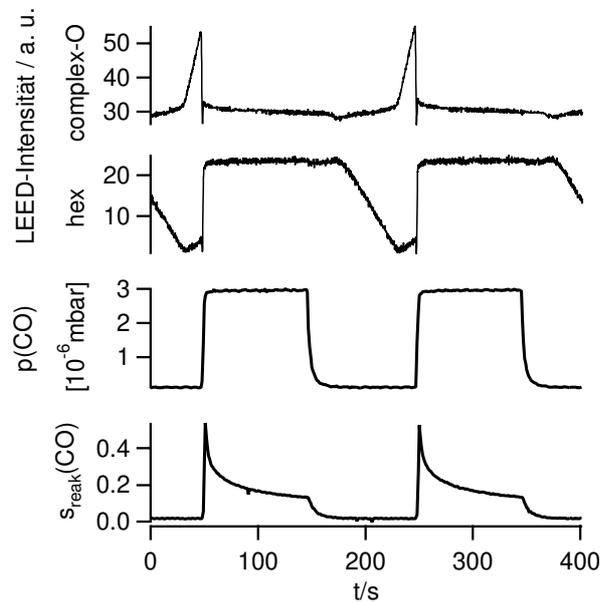


Abbildung 12.4: Zeitlicher Verlauf der LEED-Intensitäten des 4/5-Reflexes der hex-Struktur und der komplexen O-Struktur sowie des reaktiven Haftkoeffizienten von CO während der periodischen Modulation des CO-Druckes. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T = 576$ K, Periodendauer $\tau=200$ s

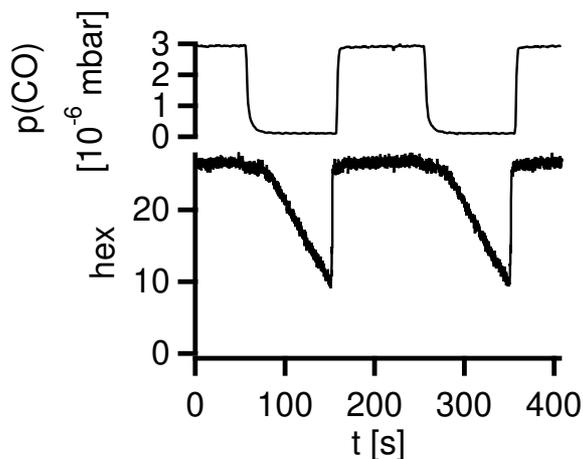


Abbildung 12.5: Zeitlicher Verlauf der LEED-Intensität des 4/5-Reflexes der hex-Struktur während der $p(\text{CO})$ -Modulation. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T=545$ K.

hex \rightarrow 1×1 abgeschlossen ist, bleiben bei $T=545$ K nach dieser Zeitspanne noch etwa zwei Drittel der maximalen hex-Intensität. Eine Extrapolation der Daten in Abb. 12.5 liefert eine Dauer von $t=140 \pm 10$ s für den vollständigen Phasenübergang hex \rightarrow 1×1 . Die minimale Periodendauer der $p(\text{CO})$ -Modulation, bei der gerade der NO/O-induzierte Phasenübergang vollständig abläuft, liegt bei diesen Temperaturen folglich bei $\tau=160$ s ($T = 575$ K) und $\tau=330$ s ($T = 545$ K) (die Verzögerungszeit ist in diesen Werten berücksichtigt). Ein wichtiger Schluß kann aus diesen Werten gezogen werden:

- Der Aufbau der O-Bedeckung während der NO/O-induzierten Phasenüberganges ist ein langsamer Prozeß verglichen mit der Auftreffrate von CO-Molekülen aus der Gasphase bei Drücken im 10^{-6} mbar-Bereich ($k_{\text{ads}}^{\text{CO}} = 2.21 \cdot 10^5 \text{ ML mbar}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Da reduzierende Gase wie CO oder H_2 im untersuchten Temperaturintervall sehr schnell mit O_{ad} reagieren, können schon Hintergrunddrücke im 10^{-8} mbar-Bereich diesen Phasenübergang verzögern bzw. verhindern. In den Modulationsexperimenten muß daher ein möglichst geringer CO-Druck gewählt werden, um den Phasenübergang einzuleiten. Die hohe Reaktivität von CO_g gegenüber einer sauerstoffbedeckten Pt(100)-Fläche läßt sich aus Abb. 12.4 ablesen. Nach Erhöhung des CO-Partialdruckes auf $p(\text{CO})=3 \cdot 10^{-6}$ mbar verschwinden die LEED-Reflexe der komplexen O-Struktur quasi instantan (zeitliche Auflösung: 1 s). Gleichzeitig wächst die Intensität des hex-Reflexes sprunghaft an.

13 Modulationsexperimente: NO+CO/Pt(100)

Bei der periodischen $p(\text{CO})$ -Modulation in der NO+CO/Pt(100)-Reaktion bestimmen zwei gegenläufige Effekte die integrale Reaktionsrate: Ein großer mittlerer Umsatz auf der Katalysatoroberfläche wird zum einen durch eine Modulationsperiodendauer begünstigt, die hinreichend lang ist, um in der Halbperiode geringen CO-Druckes den Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ vollständig ablaufen zu lassen. Zum anderen werden bei wachsender Periodendauer Defekte auf der hex-Oberfläche zunehmend thermisch ausgeheilt, was ein Absinken der mittleren Reaktionsrate zur Folge hat. Das Reaktionsverhalten der NO+CO-Reaktion an den Defektplätzen wurde in Kap. 7.2 diskutiert.

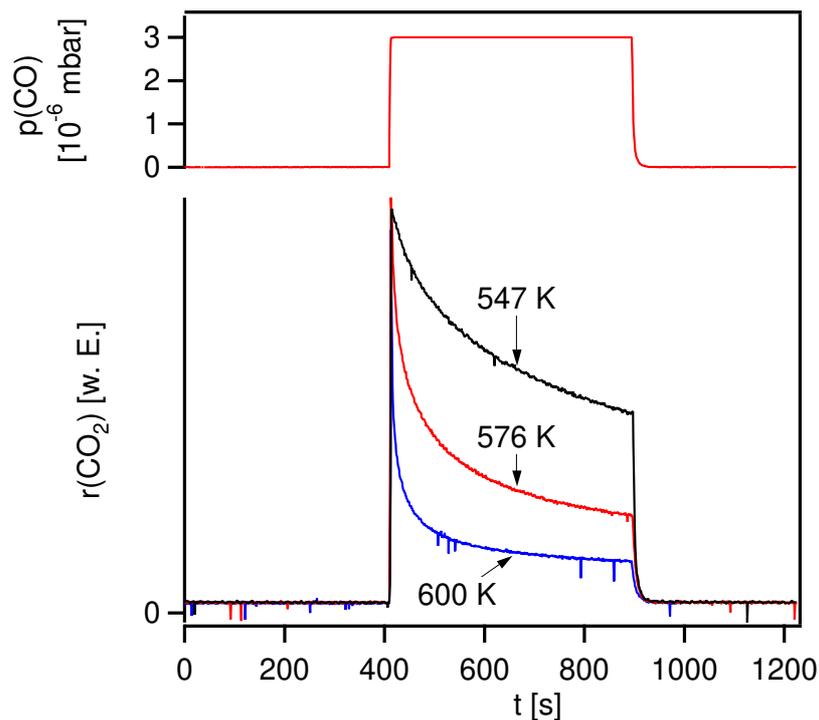


Abbildung 13.1: Zeitlicher Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei der NO+CO-Reaktion bei Modulation der CO-Druckes. Für drei verschiedene Temperaturen ist jeweils ein Modulationszyklus wiedergegeben. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{CO})_{\text{max}}=3 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{CO})_{\text{min}} < 1 \cdot 10^{-7}$ mbar, Periodendauer der $p(\text{CO})$ -Rechteck-Modulation: $\tau=1000$ s

Abb. 13.1 illustriert den Effekt, den das thermische Ausheilen der Defekte auf die Reaktionsrate hat. Bei den Experimenten wurde der CO-Partialdruck periodisch mit einer Periodendauer von $\tau = 1000$ s an- und abgeschaltet. Diese langsame Modulation stellt sicher, daß bei allen untersuchten Probertemperaturen der NO/O-induzierte Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ während einer $p(\text{CO})=0$ mbar-Phase vollständig abläuft. Wie aus Kap. 12.1 bekannt ist, rekonstruiert die Pt(100)-Fläche quasi instantan, sobald der CO-Partialdruck auf $p(\text{CO})=3 \cdot 10^{-6}$ mbar erhöht wird. Die NO+CO-Reaktion läuft nun an den Defektplätzen ab. Abb. 13.1 verdeutlicht, daß das Ausheilen der Defekte bei höherer Temperatur schneller verläuft. So fällt bei $T = 547$ K die Reaktionsrate binnen 500 s um $\approx 50\%$ ab, während bei $T = 576$ K die CO_2 -Rate um $\approx 80\%$ abfällt. Die mittlere Reaktionsrate sinkt folglich bei einer Periodendauer $\tau=1000$ s mit steigender Temperatur. In Abb. 13.2 ist die integrale CO_2 -Produktionsrate in Abhängigkeit von Modulationsfrequenz und Probertemperatur wiedergegeben. Man beobachtet bei allen untersuchten Probertemperaturen ein ausgeprägtes Maximum des mittleren reaktiven Haftkoeffizienten $s(\text{CO})$. Bei $T = 547$ K liegt das Maximum der Reaktionsrate bei einer Modulationsfrequenz $\nu = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 385$ s). Bei $T = 576$ K liegt das Maximum bei $\nu = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 167$ s). Diese Werte stimmen recht gut mit der minimalen Periodendauer überein, bei der gerade der NO/O-induzierte Phasenübergang vollständig abläuft ($\tau \approx 160$ s, $T = 575$ K und $\tau \approx 330$ s, $T = 545$ K)(vgl. Kap. 12.1). Eine schnellere Modulation führt dazu, daß in einer $p(\text{CO})=0$ mbar-Phase der NO/O-induzierte Phasenübergang nicht vollständig ablaufen kann und daher eine geringere Defektkonzentration auf der Oberfläche resultiert. Die mittlere Reaktionsrate ist so bei schnellerer Modulation geringer. Wird der CO-Partialdruck hingegen mit einer kleineren Frequenz moduliert, läuft der NO/O-induzierte Phasenübergang zwar vollständig ab, doch läßt das Abklingen der Reaktionsrate in der $p(\text{CO})=3 \cdot 10^{-6}$ mbar-Phase den mittleren reaktiven Haftkoeffizienten absinken.

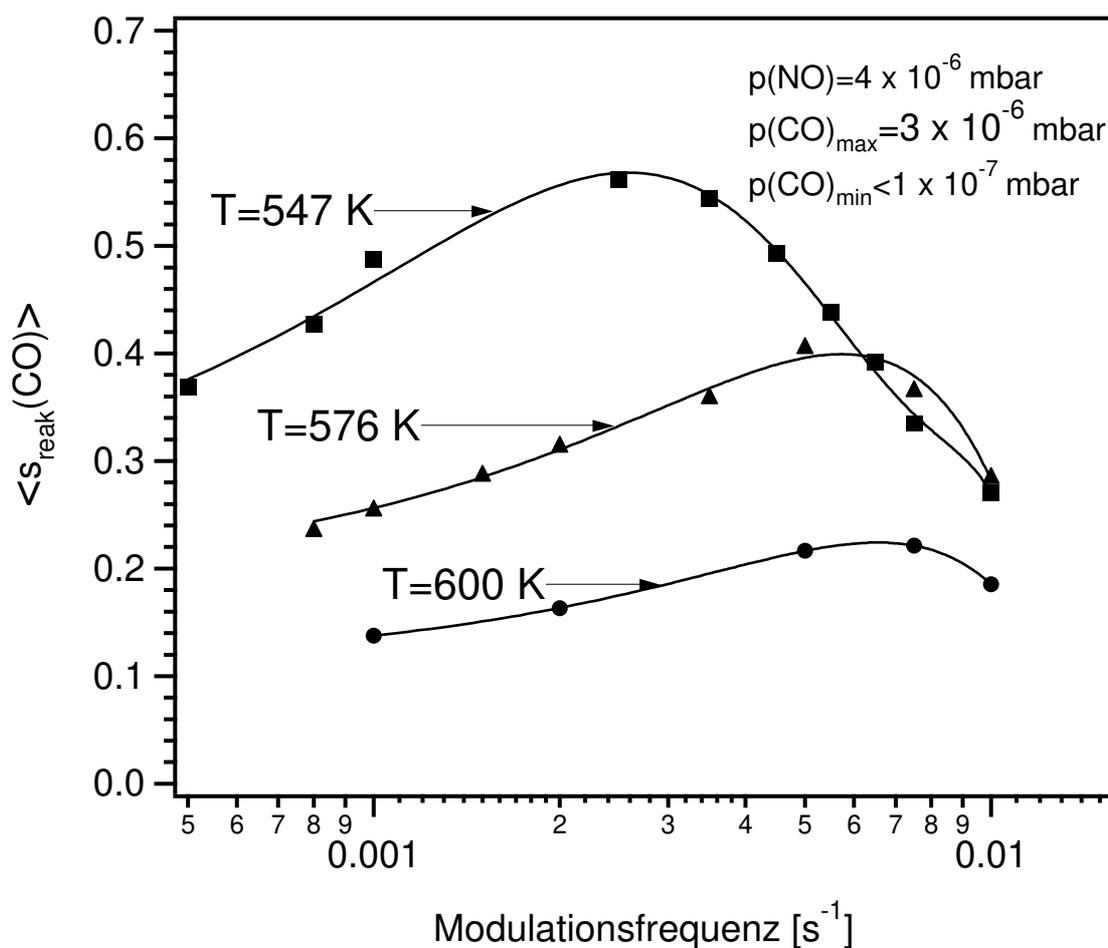


Abbildung 13.2: Abhängigkeit der über mehrere Modulationsperioden gemittelten CO_2 -Produktionsrate von Temperatur und Modulationsfrequenz bei rechteckförmiger $p(\text{CO})$ -Modulation im System NO+CO/Pt(100). Die integrale Reaktionsrate ist in Einheiten des reaktiven Haftkoeffizienten von CO angegeben. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO}) = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, $p(\text{CO})_{\text{max}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, $p(\text{CO})_{\text{min}} < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$.

14 Modulationsexperimente: $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$ — $\text{Pt}(100)$

Nachdem in Kapitel 13 gezeigt worden ist, wie der adsorbatinduzierte Phasenübergang von $\text{Pt}(100)$ ausgenutzt werden kann, um durch Partialdruckmodulation eine Verbesserung der katalytischen Aktivität zu erzielen, soll in diesem Kapitel der Einfluß der Modulation auf die Selektivität von Reaktionen betrachtet werden.

Rückblickend auf Kapitel 6.4, in dem ein Überblick über das Adsorptionsverhalten von O_2 an $\text{Pt}(100)$ gegeben wurde, bietet sich im ternären Gasgemisch $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$ ein weiterer Modulationsparameter neben $p(\text{CO})$ an, durch den periodisch der $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ -Phasenübergang eingeleitet werden könnte. Denn wie NO kann auch O_2 bei Temperaturen $530 - 600 \text{ K}$ die hex -Rekonstruktion aufheben. Doch auch der O_2 -induzierte Phasenübergang verläuft bei O_2 -Drücken im 10^{-5} mbar-Bereich zu langsam, als daß er mit der CO -Adsorption ($p(\text{CO})$: 10^{-6} mbar-Bereich) und der anschließenden $\text{CO}_{\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}}$ -Reaktion konkurrieren könnte[125]. Im untersuchten Parameterbereich bietet sich folglich wieder die $p(\text{CO})$ -Modulation an, um die hex -Rekonstruktion periodisch aufzuheben. Da nun in den Modulationsexperimenten nach dem Abschalten des CO -Flusses NO wie O_2 den Phasenübergang bewirken, sollte dieses mit größerer Geschwindigkeit erfolgen als durch NO allein.

In Abb. 14.1 ist die Antwort der Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Kanälen, NO -Kanal und O_2 -Kanal, auf die periodische Partialdruckmodulation wiedergegeben. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit zeigt in diesem Reaktionssystem bei der größten gewählten Frequenz die maximale Reaktionsrate. Dieses ist ein deutliches Anzeichen dafür, daß tatsächlich auch bei schneller Modulation der Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ zumindest annähernd abläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit im NO -Kanal sowie die Selektivität weisen ein Minimum bei hohen Modulationsfrequenzen auf.

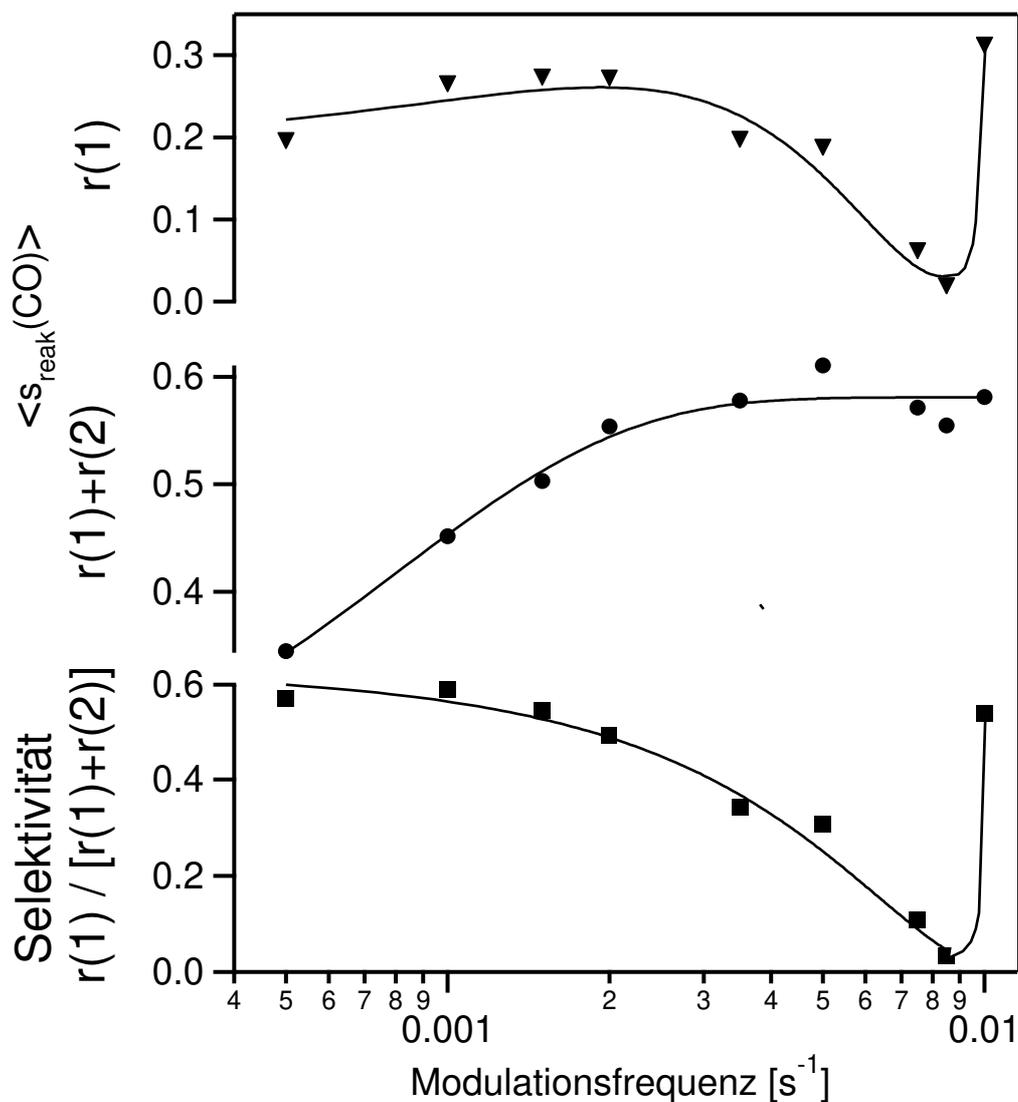


Abbildung 14.1: Abhängigkeit der integralen Reaktionsgeschwindigkeiten in den Reaktionskanälen und der Selektivität von der Modulationsfrequenz bei rechteckförmiger p(CO)-Modulation im System NO+CO+O₂/Pt(100). Die Werte wurden jeweils über mehrere Modulationsperioden gemittelt ($r(1) \hat{=} \text{NO-Kanal}$; $r(2) \hat{=} \text{O}_2\text{-Kanal}$). Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{O}_2)=5.3 \cdot 10^{-5}$ mbar, $p(\text{CO})_{\text{max}}=3 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{CO})_{\text{max}} < 1 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T=549$ K.

Der zeitliche Verlauf des reaktiven Haftkoeffizienten ist in Abb. 14.2 gezeigt. Zu Beginn einer Phase hohen CO-Partialdruckes wird die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit allein durch den O₂-Kanal bestimmt. Nach ≈ 50 s fällt die Reaktionsrate im O₂-Kanal ab, während gleichzeitig die Rate im NO-Kanal anwächst. Da die hohen Gesamtdrücke während des Experimentes eine LEED-Analyse der Oberflächenstruktur verhinderten, kann über die Ursachen dieses Verhaltens nur spekuliert werden. Vermutlich stabilisiert die hohe O₂-Auffretrate auch bei p(CO)-Erhöhung zunächst die unrekonstruierte, sauerstoffbedeckte 1×1 -Fläche. Auf dieser läuft vorzugsweise die CO+O₂-Reaktion ab. Erst wenn die Sauerstoffbedeckung durch die Oberflächenreaktion abgesunken ist, kann die Pt(100)-Fläche rekonstruieren. Da nun die Reaktion an Defekten abläuft, dominiert der NO-Kanal die Reaktionsrate. Als Konsequenz steigt die Selektivität zugunsten des NO-Kanals mit sinkender Modulationsfrequenz.

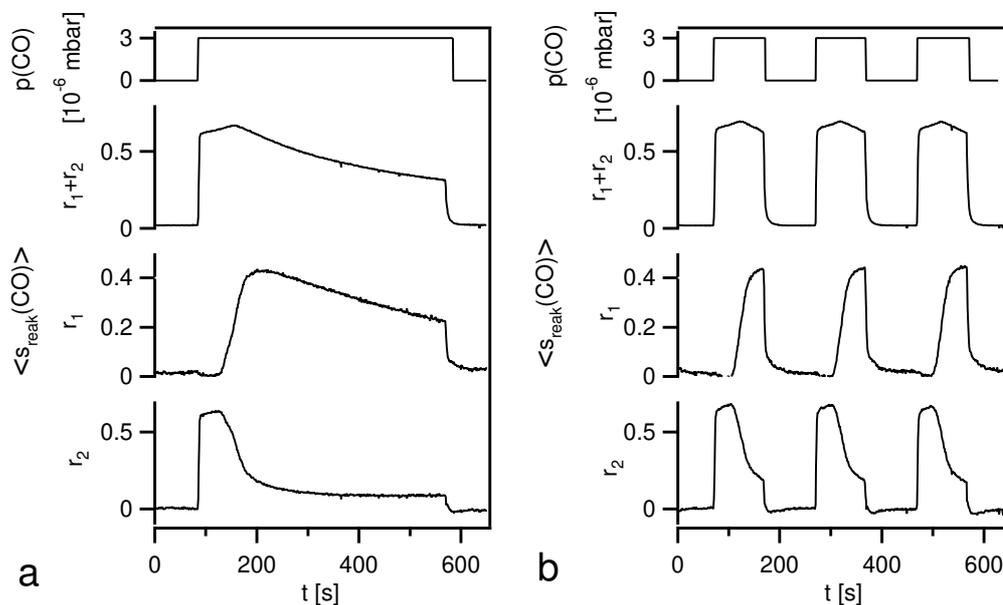


Abbildung 14.2: Zeitlicher Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten in den beiden Kanälen ($r(1) \hat{=} \text{NO-Kanal}$, $r(2) \hat{=} \text{O}_2\text{-Kanal}$). Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO}) = 4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{O}_2) = 5.3 \cdot 10^{-5}$ mbar, $p(\text{CO})_{\text{max}} = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{CO})_{\text{min}} < 1 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T = 549$ K, $\tau = 1000$ s (a), $\tau = 200$ s (b).

15 Modulationsexperimente: $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Pt}(100)$

Die Modulationsexperimente am System $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Pt}(100)$ demonstrieren, daß die Steigerung der Reaktionsrate nicht nur durch eine CO -Druckmodulation erzielt werden kann. Der Mechanismus, der in den Reaktionssystemen $\text{NO} + \text{CO}$ und $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$ zu der Ratensteigerung führt, kann auf das System $\text{NO} + \text{H}_2$ übertragen werden.

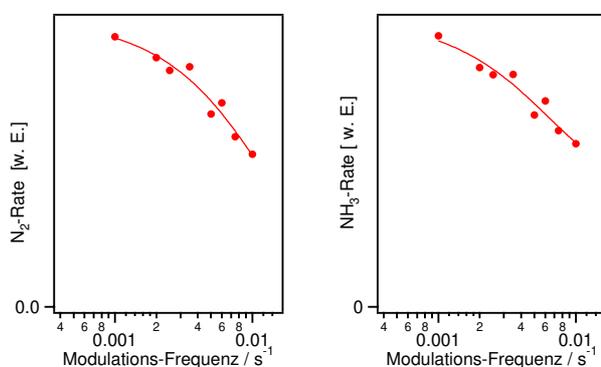


Abbildung 15.1: Abhängigkeit der integralen Reaktionsgeschwindigkeiten in der $\text{NO} + \text{H}_2$ -Reaktion von der Modulationsfrequenz bei rechteckförmiger $p(\text{H}_2)$ -Variation. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO}) = 4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{H}_2)_{\text{max}} = 1.44 \cdot 10^{-5}$ mbar, $p(\text{H}_2)_{\text{max}} < 2 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T = 547$ K

Wie Abb. 15.1 verdeutlicht führt eine Wasserstoffpartialdruckmodulation zu einer Veränderung der Reaktionsrate. Eine Beeinflussung der Selektivität konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht beobachtet werden.

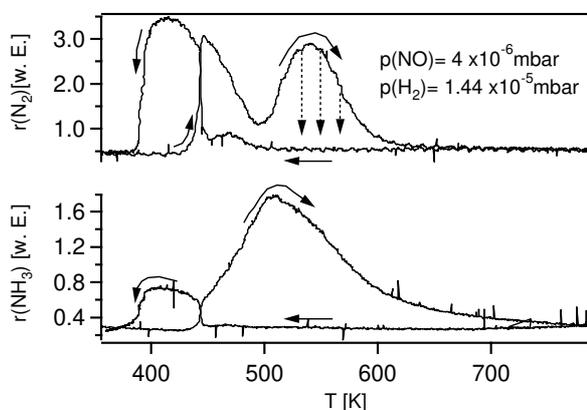


Abbildung 15.2: Hysterese der NH_3 - und N_2 -Rate bei zyklischer Temperaturvariation. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO}) = 4 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{H}_2) = 1.44 \cdot 10^{-5}$ mbar

TEIL IV

KATALYSE AN MIKROSTRUKTURIERTEN OBERFLÄCHEN

16 Mikrostrukturierte Pt/Rh-Oberflächen

Ziel der Katalysatorforschung ist die Entwicklung von Katalysatoren möglichst hoher katalytischer Aktivität und hoher Selektivität bezüglich der erwünschten Produktkanäle. In der sogenannten Realkatalyse wird dieses Ziel typischerweise durch zusammengesetzte Katalysatoren erreicht, deren katalytische Eigenschaften denen der einzelnen Komponenten überlegen sind. Eine wichtige Gruppe dieser *composite catalysts* sind die bimetallic Katalysatoren. Die synergetischen Effekte werden hier durch ein Wechselspiel von elektronischen und geometrischen Faktoren erklärt, das aus einer Mischung der Komponenten auf atomarer Skala resultiert. Ist jedoch das katalytisch aktive System heterogen auf einer meso- bzw. makroskopischen Skala, können Transporteffekte ins Spiel kommen. Die homogenen Phasen einer makroskopisch heterogenen Oberfläche stellen dynamische Untersysteme dar, die wechselseitig aneinander gekoppelt sind. Solch eine Kopplung kann zum einen durch thermische Leitfähigkeit und zum anderen auch über Oberflächendiffusion erfolgen. In der Praxis kann eine solches, auf mesoskopischer Skala heterogenes System schon durch polykristallines Material gegeben sein, dessen einzelne Körner die in sich homogenen Untersysteme repräsentieren.

Durch die Beherrschung der Technik, nano- und mikrostrukturierte, katalytisch aktive Oberflächen herzustellen, eröffnet sich die Möglichkeit, solche Kopplungseffekte unter kontrollierten Bedingungen zu studieren. Die der Halbleitertechnologie entlehnte Technik der Photolithographie erlaubt es, verschiedene Materialien abweichender Aktivität mit bestimmten Geometrien auf eine katalytische Oberfläche aufzudampfen. Auf diese Weise werden reaktive Domänen in verschiedener Geometrie und Größe erzeugt, die umgeben sind von einer inerten oder auch unterschiedlich aktiven Schicht. So werden Metalle mit bekannten katalytischen Eigenschaften in Strukturen der Längenskala von einigen Mikrometern bis einigen 100 Mikrometern auf einer Oberfläche vereinigt. Die Kopplung der verschiedenen Metalle kann so über Oberflächendiffusion von adsorbierten Spezies erfolgen, während das Ad- und Desorptionsverhalten auf dem Katalysator nicht verändert wird.

In der Vergangenheit wurde eine Reihe katalytischer Reaktionen an vorstrukturierten Einkristallflächen untersucht. Die meisten dieser Experimente waren darauf ausgerichtet, zu demonstrieren, wie begrenzte Geometrien und Randbedingungen die Musterbildung auf Oberflächen beeinflussen. Gegenstand der überwiegenden Zahl der Untersuchungen war die musterbildende CO-Oxidation an Pt-Einkristalloberflächen:

In PEEM-Experimenten untersuchten Asakura *et al.* diese Reaktion an Pt(100)- und Pt(110)-Oberflächen, die in einigen Bereichen mit Submonolagen von Gold bedampft waren [177–179]. Eine Ti/TiO₂-Maske auf Pt(100)- und Pt(110)-Einkristallen diente in weiteren Studien dazu, kleine, katalytisch aktive Pt-Domänen durch einen inerten Rand einzuschließen. Auf diese Weise wurden der Einfluß der Randbedingungen auf isolierte Pulse und Fronten der CO-Oxidation in quasi-eindimensionalen und zweidimensionalen Pt-Flächen sowie das Ausbreitungsverhalten von Spiralwellen in Gegenwart von katalytisch inaktiven Heterogenitäten untersucht [180–183]. Hartmann *et al.* beobachteten bei der NO+CO-Reaktion an Pt(100)/Ti/TiO₂-Mikrostrukturen eine Größenabhängigkeit der Rotationsfrequenz von Spiralwellen in kreisförmigen Pt-Domänen [184].

In jüngerer Zeit wurden zunehmend katalytische Reaktionen an mikrostrukturierten Oberflächen betrachtet, bei denen sowohl das einkristalline Substrat als auch die aufgedampfte Maske katalytische Aktivität zeigen: Ein Vergleich des Reaktionsverhaltens der NO+CO-Reaktion an Pt(100)/Ti/TiO₂- und Pt(100)/Rh-Mikrostrukturen verdeutlicht den Einfluß der Randbedingungen auf die „Oberflächenexplosion“ (vgl. Kap. 7.1) [62]. Von Lauterbach *et al.* wurden Experimente an Pt(110)/Pd-Oberflächen durchgeführt [185]. Kolodziejczyk *et al.* demonstrieren am Beispiel von Pt(111)/Cu-Oberflächen, daß das makroskopische Reaktionsverhalten der CO-Oxidation durch die Mikrostrukturierung verändert werden kann [186]. Eine experimentell besonders leicht zugängliche Mikrostrukturierung verwendeten Lauterbach *et al.*, indem sie die Kopplung unterschiedlich orientierter Kristallite auf polykristallinem Platin untersuchten [187–189].

Es ist zu betonen, daß diese Experimente zur Musterbildung in beschränkten Geometrien stets von theoretischen Studien begleitet wurden. So konnte ein Groß-

teil der beobachteten Effekte in numerischen Simulationen reproduziert werden [180, 181, 183, 190, 191].

Während bei den genannten Arbeiten die Mikrostrukturierung auf einer Längenskala von Mikrometern vorgenommen wurde, finden sich in der Literatur ebenfalls Arbeiten, in denen strukturierte Modellkatalysatoren im Nanometermaßstab untersucht werden. Gegenstand dieser Untersuchungen waren die Hydrogenierung von Ethylen an Platin-Clustern auf SiO_2 -Flächen [192] und die Ethylen-Oxidation an nanostrukturierten Silber-Flächen [193].

In diesem Teil werden die katalytischen Reaktionen $\text{NO} + \text{H}_2$ und $\text{O}_2 + \text{H}_2$ an mikrostrukturierten Pt/Rh-Einkristallen untersucht. Beide Metalle katalysieren die Reduktion von NO oder O_2 durch Wasserstoff. Adsorbierter Wasserstoff hat bei den hier gewählten experimentellen Bedingungen eine große Diffusivität [194, 195], so daß eine langreichweitige Kopplung von Pt- und Rh-Domänen über die Oberflächendiffusion von H_{ad} erwartet werden kann. Ziel der hier vorgestellten Experimente ist weniger die Untersuchung der Musterbildung, sondern die mikrostrukturierten Oberflächen in Bezug auf die für die Katalyse relevanten Effekte zu untersuchen. Es soll versucht werden, die Rolle dynamischer Effekte auf zusammengesetzten Oberflächen zu beleuchten und eventuell zu einem besseren Verständnis der Funktionsweise realer Katalysatoren beizutragen.

Bevor die Experimente an den katalytischen Reaktionen $\text{NO} + \text{H}_2$ und $\text{O}_2 + \text{H}_2$ auf mikrostrukturierten Pt/Rh-Katalysatoren vorgestellt werden, soll an dieser Stelle zunächst auf das Verhalten dieser Reaktionen an den einzelnen unstrukturierten Oberflächen eingegangen werden. Die weitaus meisten Untersuchungen dieser Reaktionssysteme wurden an Einkristalloberflächen durchgeführt, polykristallines Material ist weniger untersucht worden. Da die Reaktionen an den verschiedenen Einkristalloberflächen eines Metalls jedoch häufig ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigen, können Analogieschlüsse auf die polykristallinen Domänen der mikrostrukturierten Flächen gezogen werden.

16.1 Das System Rh(110)/O₂+H₂

Rh(110)/O₂

Das System Rh(110)/O₂ zeichnet sich durch ein überaus komplexes und vielseitiges Verhalten aus. In LEED-Messungen wurde eine große Anzahl von verschiedenen Adsorbatstrukturen beobachtet, von denen die meisten zudem mit einer Rekonstruktion des Rh(110)-Substrates einhergehen [196–198]. Das Thermodesorptionsspektrum weist allein elf Zustände auf. Eine detaillierte Beschreibung des Systems Rh(110)/O₂ soll daher hier nicht folgen, und es wird auf eine umfangreiche Darstellung in [196] verwiesen. Einige wichtige Punkte sollen jedoch hervorgehoben werden. Alle im TPD-Spektrum oberhalb Zimmertemperatur desorbierenden Sauerstoffzustände werden atomarer Chemisorption zugeordnet, deren Aktivierungsenergie für die Desorption zwischen 200 kJ/mol bis über 400 kJ/mol variiert. Der am schwächsten gebundene dieser chemisorbierten Sauerstoffzustände hat daher sein Desorptionsmaximum bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/s erst bei 780 K. Da bei allen Experimenten an dem mikrostrukturierten Rh(110)/Pt-Einkristall eine obere Temperaturgrenze von etwa 600 K gewählt wurde, kann somit davon ausgegangen werden, daß die Desorption von Sauerstoff keine signifikante Rolle im Reaktionsgeschehen spielt. Der Anfangshaftkoeffizient von O₂ an Rh(110) bei T=310 K wurde zu $s(\text{O}_2)=0.62$ bestimmt [199]. Unter stationärem Sauerstoffdruck im 10⁻⁶ mbar Bereich stellt sich eine Sättigungsbedeckung an Sauerstoff von $\theta_{\text{O}} \approx 1$ ein [197, 198].

Rh(110)/H₂

Im Gegensatz zu Sauerstoff kann im System Rh(110)/H₂ unter den betrachteten experimentellen Bedingungen nur von einer geringen Wasserstoffbedeckung oberhalb Zimmertemperatur ausgegangen werden. Denn TPD-Spektren von adsorbiertem Wasserstoff auf Rh(110) zeigen drei Desorptionspeaks, deren Maxima jeweils bei Zimmertemperatur liegen [200–202]. Der Anfangshaftkoeffizient von Wasserstoff an Rh(110) wurde zu $s(\text{H})=0.97 \pm 0.1$ bestimmt [201].

Die Reaktion Rh(110)/O₂+H₂

Unter stationären Reaktionsbedingungen zeigt die H₂+O₂-Reaktion an Rh(110) Bistabilität im Druckbereich 10⁻⁶ – 10⁻⁵ mbar und Temperaturen zwischen 480 und 780 K. Einer der stabilen Zustände weist eine hohe Sauerstoffbedeckung auf

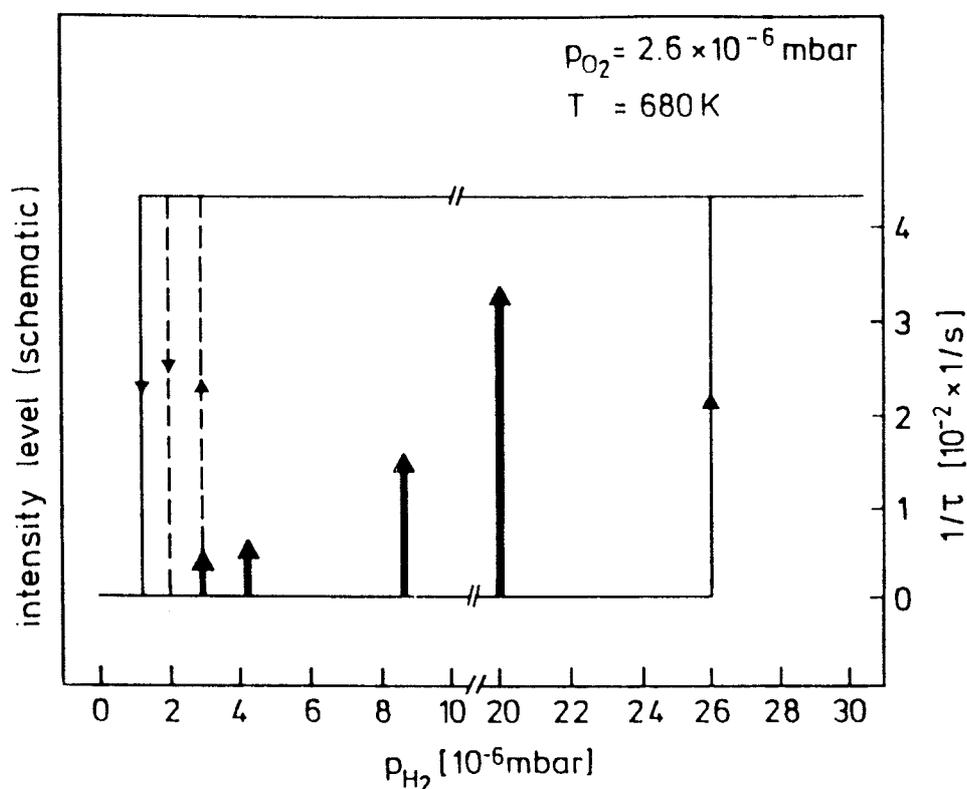


Abbildung 16.1: Experimentelles Stabilitätsdiagramm des bistabilen Systems $O_2+H_2/Rh(110)$. Eine niedrige PEEM-Intensität ($\hat{=}$ hohe Austrittsarbeit) repräsentiert eine sauerstoffbedeckte Oberfläche, eine hohe PEEM-Intensität ($\hat{=}$ niedrige Austrittsarbeit) steht für eine adsorbatarme Oberfläche. Die Länge der Pfeile gibt die reziproke Umwandlungszeit zwischen beiden Oberflächen bei sprunghafter Einstellung des Wasserstoffdruckes an. (aus[64])

der andere eine fast adsorbatfreie Oberfläche. Dieses Verhalten wird auf eine Inhibierung der Wasserstoffadsorption durch voradsorbierten Sauerstoff zurückgeführt, die bei Bedeckungsgraden $\Theta_O=0.5 - 0.67$ einsetzt [64]. Demzufolge ist der sauerstoffbedeckte Zustand mit einer geringen Reaktionsrate verbunden, und die katalytisch aktive Oberfläche wird durch eine nur wenig bedeckte Rh(110)-Oberfläche repräsentiert. Die Hysterese in Abb. 16.1 gibt dieses Verhalten des Systems Rh(110)/ O_2+H_2 wieder. Im Gegensatz zu einer idealen Bistabilität ist der untere, sauerstoffbedeckte Zweig in weiten Bereichen lediglich metastabil, und Defekte auf der Rh(110)-Fläche können einen Übergang auf den oberen Ast durch

wandernde Reaktionsfronten induzieren. Die Geschwindigkeit dieser Triggerwellen ist in Abb. 16.1 als reziproke Zeit, die bis zur vollständigen Umwandlung der sauerstoffbedeckten in die freie Fläche verstreicht, in Form von Pfeilen angegeben. Der Parameterbereich, in dem die Reaktionsfronten sich in entgegengesetzter Richtung bewegen ist bei $T=680\text{ K}$ sehr schmal. Der Äquistabilitätspunkt, dem hypothetischen Punkt im Parameterraum, in dem beide Zustände gleichermaßen stabil sind, ist in Abb. 16.1 als die gestrichelte Linie eingezeichnet. An diesem Punkt verschwindet die Propagationsgeschwindigkeit der Triggerwelle, d. h. die Front zwischen beiden Zuständen ist statisch.

Da man auf anisotropen Kristalloberflächen wie dem Rh(110)-Substrat zumeist eine anisotrope Diffusion beobachtet, sollt man erwarten, daß die an den Punktdefekten nukleierten Wellen eine elliptische Form aufweisen, wobei die Hauptachsen parallel zu den kristallographischen Achsen des Substrates liegen. Eine Anisotropie in der Frontpropagationsgeschwindigkeit der Triggerwellen auf Rh(110) wird auch tatsächlich beobachtet, nur ist das Verhalten komplexer als erwartet: So zeigen die Reaktionsfronten keine ideal elliptische Gestalt, und zudem fällt die lange Hauptachse der Reaktionsfronten in Abhängigkeit von den experimentellen Parametern ($p(\text{H}_2)$, T) mal mit der $[1\bar{1}0]$ - mal mit der $[001]$ -Achse zusammen. Verschiedene mögliche Ursachen werden in [203] für diese interessante Beobachtung angeführt. Im Parameterbereich, der in dieser Arbeit untersucht wurde, ist das Verhalten jedoch einfacher: Bei Temperaturen $T < 600\text{ K}$, wie sie bei den Versuchen an den mikrostrukturierten Proben stets eingehalten wurden, fällt die lange Hauptachse (resp. die schnellere Frontgeschwindigkeit) mit der $[1\bar{1}0]$ -Achse zusammen.

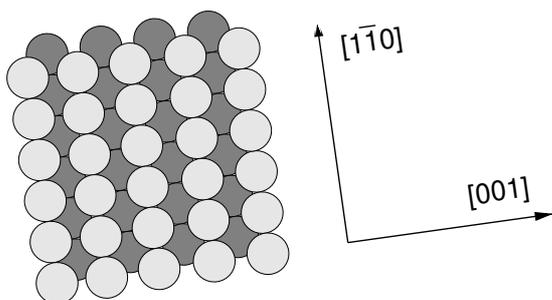


Abbildung 16.2: Schematische Darstellung der Grabenstruktur einer un-rekonstruierten Rh(110)-Fläche

Da Sauerstoff auf Rh(110) deutlich stärker gebunden ist als adsorbierter Wasserstoff, ist anzunehmen, daß die Diffusion von H_{ad} die Geschwindigkeit der Wellen bestimmt. Man kann daher davon in den hier vorgestellten Experimenten davon ausgehen, daß die Wasserstoffdiffusion schneller entlang der Gräben in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung erfolgt als in der dazu orthogonalen $[001]$ -Richtung.

16.2 Bistabile Medien in beschränkten Domänen

Bistabile Medien sind Systeme, die bei identischen Werten der Kontrollparameter in zwei stabilen Zuständen existieren können (vgl. Kap. 2.1). Experimentell manifestiert sich dieses Verhalten in einer Hysterese einer für das System charakteristischen Größe bei zyklischer Variation eines Kontrollparameters. Die Weite der Hysterese ist auf räumlich homogenen Systemen eindeutig durch die intrinsischen Parameter des jeweiligen Mediums festgelegt. Mit räumlich auflösenden Meßmethoden läßt sich ein weiterer charakteristischer Parameterwert experimentell bestimmen — die Lage des Äquilibriumspunktes im Parameterraum.

Führt man Randbedingungen ein, die einen diffusiven Fluß zwischen dem bistabilen System und seiner Umgebung zulassen, kann das bistabile Verhalten entscheidend manipuliert werden. Denn zur Stoffbilanz auf den verschiedenen Domänen der Oberfläche trägt nun nicht mehr nur die Adsorption und Desorption der Reaktanden aus der Gasphase bei, sondern auch der Materietransport auf der Oberfläche. Dieses konnte an der heterogen katalysierten Reaktion $NO+CO$ auf mikrostrukturierten Pt(100)-Oberflächen demonstriert werden [62]: Messungen, in denen Pt(100)-Kreise unterschiedlicher Durchmesser einmal von einer unreaktiven Ti/TiO₂-Schicht und zum anderen Mal von einer reaktiven Rh-Schicht umgeben sind, zeigen, daß sowohl die Randbedingungen als auch die Größe der Kreise einen starken Einfluß auf das Zünden einer NO/CO-Schicht haben. Bei einer inerten Randschicht (Ti/TiO₂) ist die Zündtemperatur unabhängig vom Radius; bei einem reaktiven Rand (Rh) sinkt die Zündtemperatur mit kleiner werdendem Radius. Die makroskopischen Größeneffekte (Radien 5–100 μm) erklären sich durch diffusiven Fluß über eine reaktive Randschicht [62].

16.2.1 Rh(110)/Pt/O₂+H₂

Wie in Kapitel 16.1, S. 120 beschrieben, zeigt auch das System Rh(110)/O₂+H₂ in einem weiten Parameterbereich bistabiles Verhalten. Wie dieses bistabile Verhalten durch Randbedingungen, die von einer Mikrostrukturierung aus Pt gegeben sind, modifiziert wird, soll hier mittels PEEM- und SPEM-Messungen untersucht werden. Die beiden stabilen Zustände der Rh(110)-Fläche im Reaktionssystem O₂+H₂ sind zum einen durch eine sauerstoffbedeckte Fläche zum anderen durch eine fast adsorbatfreie Oberfläche gegeben. Im PEEM-Bild erscheint die sauerstoffbedeckte Fläche wegen ihrer gegenüber der freien Fläche erhöhten Austrittsarbeit dunkel, die freie Fläche hell. Welcher der beiden Zustände der absolut stabile ist und welcher lediglich metastabil, kann über den Kontrollparameter $p(\text{H}_2)$ eingestellt werden. Bei hohem Wasserstoffdruck ist die freie Fläche die stabilere, bei geringem Wasserstoffdruck die sauerstoffbedeckte. Als Sonde für die Modifikation des bistabilen Verhaltens durch die Pt-Mikrostrukturen wird zunächst die Lage des Äquistabilitätspunktes im Parameterraum dienen. In Abb. 16.3 ist eine mikrostrukturierte Rh(110)/Pt-Oberfläche als PEEM-Bild während der O₂+H₂-Reaktion bei konstanter Temperatur und unterschiedlichen Wasserstoffdrücken wiedergegeben. Die sternförmige Struktur mit Strahlen unterschiedlicher Breite (5 μm , 10 μm , 20 μm) repräsentiert das einkristalline Rh(110)-Substrat, während die umgebende Fläche mit polykristallinem Platin bedeckt ist. In allen Bildern ist die kreisförmige Rh(110)-Domäne im sauerstoffbedeckten Zustand, während sich die schmalen Stege unterschiedlicher Breite bei hohem Wasserstoffdruck zunächst noch im adsorbatarmen Zustand befinden. Erst wenn der Wasserstoffdruck schrittweise weiter abgesenkt wird, wird in diese Domänen geringer Ausdehnung der Äquistabilitätspunkt überschritten und die Domänen gehen in den sauerstoffbedeckten Zustand über. Dabei wird in dem Steg mit der größten Breite von 20 μm dieser Übergang als erstes vollzogen, während die Stege von 10 μm und 5 μm sukzessive bei fallendem $p(\text{H}_2)$ nachfolgen. Man beobachtet folglich eine Abhängigkeit der Lage des Äquistabilitätspunktes von der Domänenengröße. Dieser mesoskopische Größeneffekt kann in einer einfachen Überlegung plausibel gemacht werden. Offenbar sorgt hier ein diffusiver Fluß von dem polykristallinen Pt-Film über die Domänengrenze auf das Rh(110)-Substrat dafür, daß dort

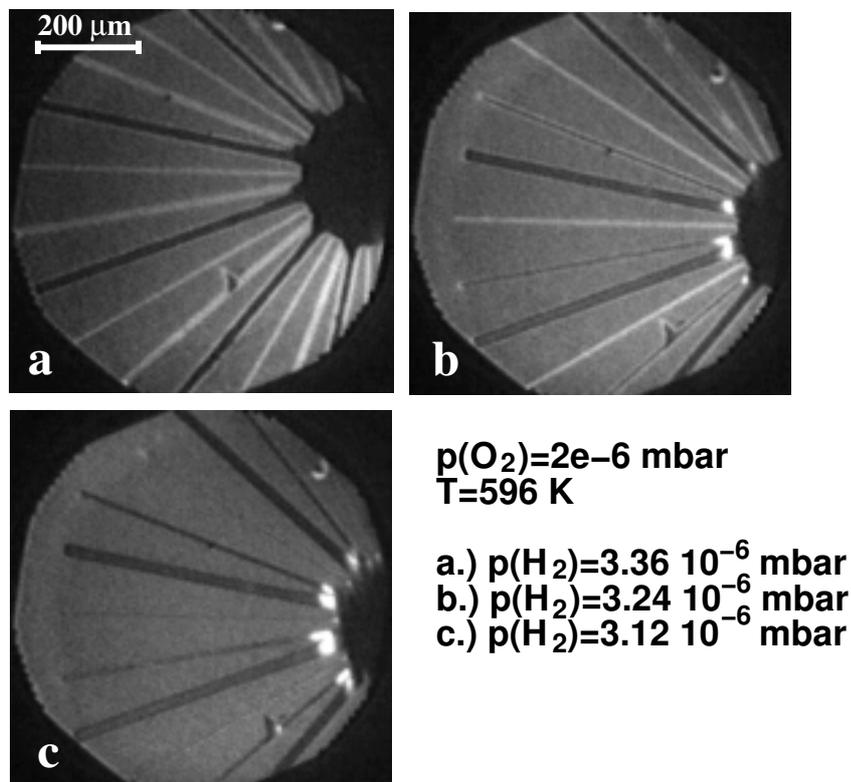


Abbildung 16.3: PEEM-Bilder, die das stationäre Verhalten einer Rh(110)/Pt-Mikrostruktur in einer Sauerstoff/Wasserstoff-Atmosphäre mit unterschiedlichem Wasserstoffpartialdruck zeigen. Die sternförmige Struktur repräsentiert das Rh(110)-Substrat, das von Pt umgeben ist. Die Breite der Stege ist jeweils 5, 10 und $20 \mu\text{m}$. Das in diesem Parameterbereich bistabile System $\text{O}_2+\text{H}_2/\text{Rh}(110)$ zeigt einen Größeneffekt in der Nähe des Äquistabilitätspunktes: Während in Bild (a) nur der breiteste Steg sauerstoffbedeckt ist (erscheint im PEEM-Bild dunkel), werden mit fallendem Wasserstoffdruck sukzessiv auch die dünneren Stege sauerstoffbedeckt.

die Stoffbilanz gestört wird. Zusätzlich zu dem aus der Gasphase adsorbierenden Wasserstoff erhöht die schnelle Oberflächendiffusion von H_{ad} die Wasserstoffkonzentration in den Rh-Domänen und sorgt so für die Abreaktion der Sauerstoffbedeckung. In erster Näherung sollte der diffusive Fluß über die Domänengrenze proportional zu ihrer Länge sein. Da aber der abzureagierende Sauerstoff mit der Fläche der Rh(110)-Domänen skaliert, vollziehen die schmalsten Domänen bei fallendem $p(\text{H}_2)$ als letzte den Übergang zum sauerstoffbedeckten Zustand.

16.3 Frontnukleation an der Pt/Rh-Domänengrenze

Ein weiterer Größeneffekt kann bei der O_2+H_2 -Reaktion an einer Pt(100)/Rh-Oberfläche beobachtet werden. In Abb. 16.4 ist eine PEEM-Sequenz von der Titration einer sauerstoffgesättigten Pt(100)/Rh-Mikrostruktur durch Wasserstoff wiedergegeben. Die in Bild (a) gezeigten Kreise repräsentieren das einkristalline Pt(100)-Substrat. Sie sind von einer ebenfalls sauerstoffbedeckten Rh-Fläche umgeben. Nachdem der Wasserstoffpartialdruck auf $p(H_2)=1.5 \cdot 10^{-7}$ mbar erhöht worden ist, beginnen Reaktionsfronten an der Pt/Rh-Domänengrenze zu nukleieren. Zunächst werden kleine helle Inseln, die sauerstofffreie Bereiche darstellen, an der Pt/Rh-Grenze beobachtet (Bild (a)). Diese Inseln wachsen zu einer geschlossenen, perfekt kreisförmigen Reaktionsfront zusammen, die mit einer konstanten Geschwindigkeit von $v = 0.45 \mu\text{m/s}$ über die Rh-Fläche läuft und eine sauerstofffreie, hell wiedergegebene Rh-Fläche zurückläßt. Erst am Ende dieses Prozesses ist die Platinfläche vollständig abreagiert. Dabei werden keine Reaktionsfronten auf Pt-Flächen beobachtet. Der $100 \mu\text{m}$ -Pt-Kreis reagiert zuerst ab, gefolgt von dem $200 \mu\text{m}$ -Kreis mit einer Verzögerung von etwa 60 s (Bild (c) und (d)).

Dieser mesoskopische Größeneffekt kann durch einen einfachen Mechanismus erklärt werden. Wasserstoff, der auf der sauerstoffbefreiten Rh-Fläche adsorbieren kann, diffundiert zurück in Richtung der Pt-Domänen mit einer zum Umfang der Kreise etwa proportionalen Geschwindigkeit. Dort reagiert er die Sauerstoffbedeckung ab. Da die Menge des abzureagierenden Sauerstoffes mit der Fläche der Kreise skaliert, verändert sich der relative Beitrag der Diffusion mit $1/r$. Daher sollten kleine Kreise schneller reagieren als große, was im Einklang mit der experimentellen Beobachtung steht. Bei diesem Vorgang muß die Wasserstoffdiffusion sehr schnell erfolgen, da eine anscheinend homogene Abreaktion und keine Reaktionsfronten beobachtet werden.

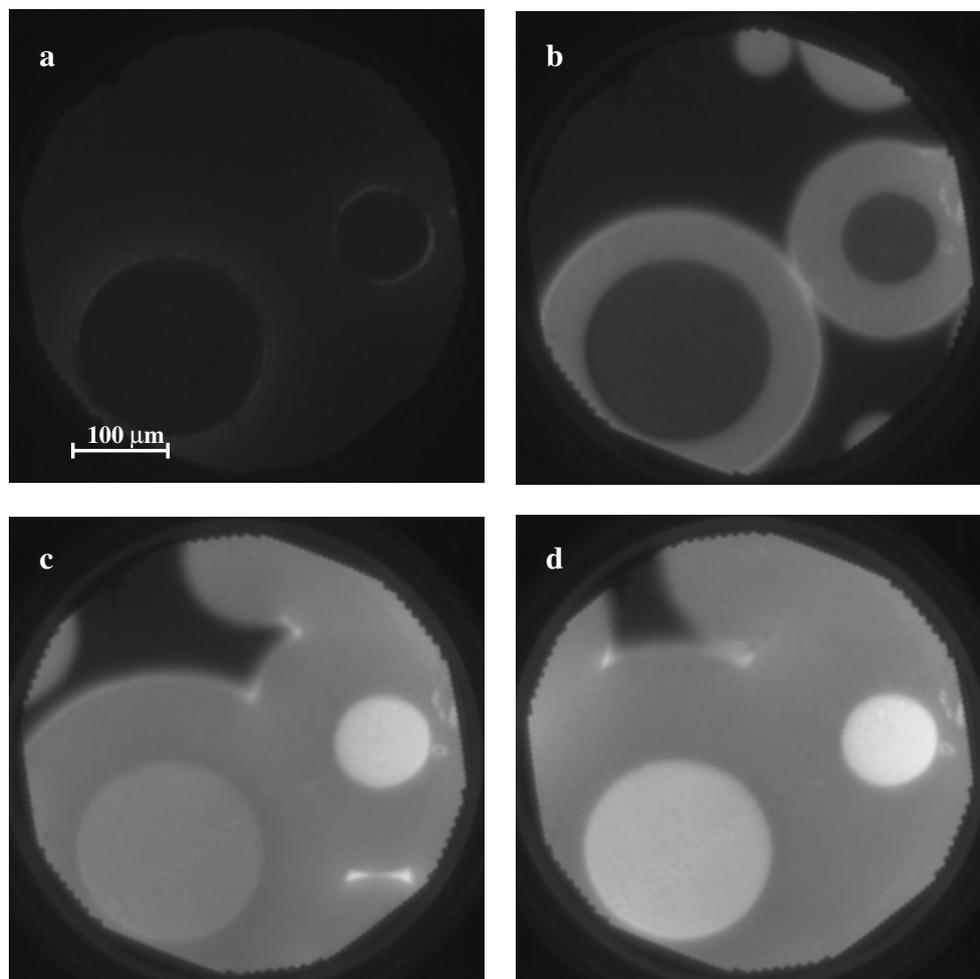


Abbildung 16.4: PEEM-Bilder, die verschiedene Stadien der Titration einer Sauerstoffbedeckten Pt(100)/Rh-Oberfläche durch Sauerstoff zeigen. Die Kreise repräsentieren das Pt(100)-Substrat, und die umgebende Fläche ist mit Rh bedeckt. Die weißen Ringe um die Pt-Domäne stellen die Reaktionsfront dar, die sich ausgehend von den Pt(100)-Kreisen über die Rh-Oberfläche ausbreitet. In den Bildern erscheinen O-bedeckte Flächen dunkel, Während weitgehend O-freie Flächen hell erscheinen. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{H}_2)=1.5 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T=580$ K. (a) $\hat{=}0$ s; (b) $\hat{=}120$ s; (c) $\hat{=}210$ s; (d) $\hat{=}270$ s

16.4 SPEM/NO+H₂/Rh/Pt(100)

Das dynamische Verhalten der Adsorbate während der Frontpropagation in der NO+H₂-Reaktion an dem mikrostrukturierten Rh/Pt(100)-Kristall soll nun mittels SPEM-Messungen weiter charakterisiert werden. Dieses Reaktionssystem zeigt in dem bei den SPEM-Messungen untersuchten Parameterbereich bistabiles Verhalten, und Reaktionsfronten initiieren den Übergang zwischen dem aktiven und dem inaktiven Zustand der Oberfläche. Bei Startbedingungen mit einer NO-Atmosphäre ($p(\text{NO})=8 \cdot 10^{-8}$ mbar) resultiert eine Sauerstoff-Sättigungsbedeckung von ≈ 0.25 ML auf der Rh-Fläche, die hoch genug ist, die dissoziative Adsorption von Wasserstoff zu inhibieren. Nachdem der Wasserstoffdruck über einen kritischen Wert erhöht worden ist, beobachtet man Reaktionsfronten, die die Sauerstoffbedeckung abreagieren. Auf der Rückseite der Reaktionsfront wird eine Stickstoffbedeckung von ≈ 0.06 ML aufgebaut (bei der Kalibrierung der Stickstoffbedeckung wird davon ausgegangen, daß die O 1s und N 1s Photoemission den gleichen Wirkungsquerschnitt haben; die Analysatortransmissionsfunktion wird vernachlässigt).

Die Frontpropagation während der NO+H₂-Reaktion ist in Abb. 16.5 wiedergegeben. Die O 1s und N 1s Bilder wurden abwechselnd nach dem Einlaß von Wasserstoff in die Gasphase aufgenommen ($p(\text{H}_2)=1.2 \cdot 10^{-7}$ mbar). In der rechten oberen Ecke der Bilder ist das einkristalline Pt(100)-Substrat zu sehen; der Rest der abgebildeten Oberfläche ist durch den Rh-Film bedeckt. Rechts unten ist eine chemische Welle zu sehen, die außerhalb des gewählten Bildausschnitts bereits nukleiert war. Der weiße Pfeil bezeichnet die Stelle des Pt/Rh-Interfaces, an der zu gleicher Zeit eine weitere Reaktionsfront initiiert wird. Profilschnitte durch die chemische Welle entlang der gestrichelten Linie im linken oberen Bild von Abb. 16.5a offenbaren wichtige Charakteristiken (vgl. Abb. 16.5b): i) Die fortschreitende Reaktionsfront verursacht die Umwandlung einer sauerstoffbedeckten Oberfläche in eine stickstoffbedeckte. ii) Wird der Wasserstoffdruck reduziert, kehrt sich die Wanderungsrichtung der Welle um und die ursprüngliche Bedeckung wird wieder hergestellt. iii) Das Pt/Rh-Interface initiiert die Nukleation der chemischen Wellen auf der mikrostrukturierten Oberfläche. Diese Beobachtungen sollen im

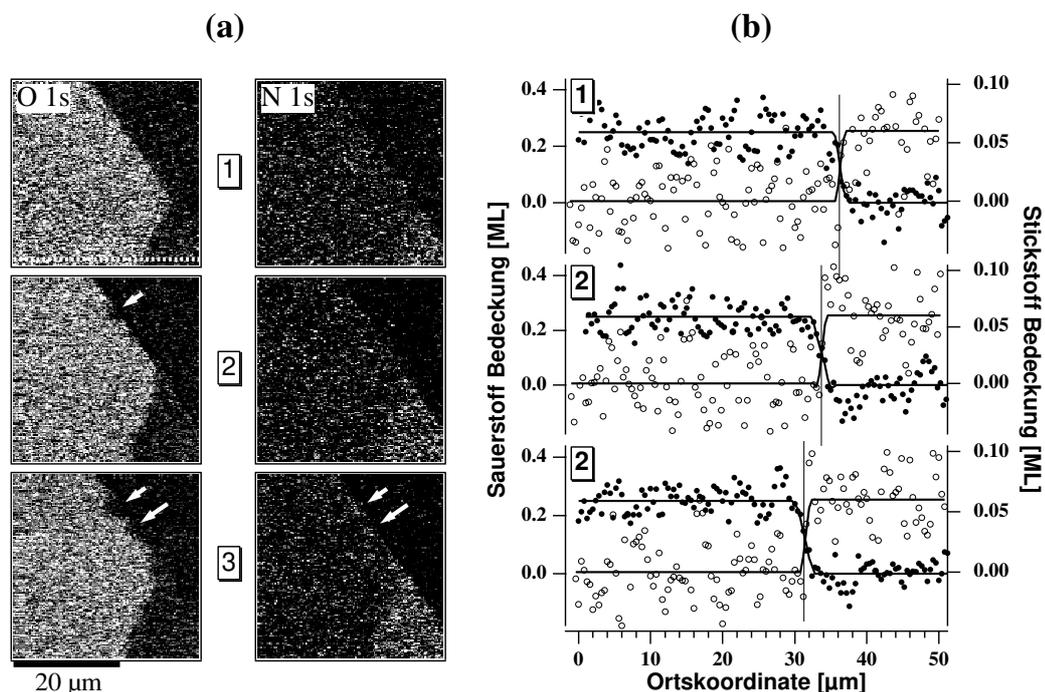


Abbildung 16.5: Propagation einer Reaktionsfront in der $\text{NO}+\text{H}_2$ -Reaktion nach ihrer Nukleation am Pt/Rh-Interface. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=8 \cdot 10^{-8}$ mbar, $p(\text{H}_2)=1.2 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T=600$ K Dauer der Aufnahme eines Bildes: 8 min

a) SPEM-Bilder vom Stickstoff (N 1s) und Sauerstoff (O 1s). Das dunkle Dreieck in der rechten oberen Ecke der Bilder ist das einkristalline Pt(100)-Substrat, der Rest der Bilder repräsentiert die von Rh bedeckte Oberfläche. Die Nukleation einer chemischen Welle am Pt/Rh-Interface (weißer Pfeil) und die Frontpropagation werden beobachtet (vgl. Text)

b) Konzentrationsprofile der lokalen Sauerstoff- (●) und Stickstoff-Bedeckung (○) in der chemischen Welle. Die Profile wurden durch einem Schnitt entlang der gestrichelten Linie im linken oberen Bild erzeugt

Folgenden diskutiert werden: Die Reaktionsfront, die den Übergang von einer sauerstoffbedeckten zu einer stickstoffbedeckten Oberfläche induziert, ist sehr scharf. Die Breite des O/N-Interfaces beträgt weniger als $1 \mu\text{m}$, wie die Profilschnitte in Abb. 16.5 zeigen. Aus den Photoelektronenspektren, aufgenommen auf zwei verschiedenen Punkten der Oberfläche, liest man ab, daß nur zwei Adsorbatspezies in der $\text{NO}+\text{H}_2$ -Reaktion bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen identifiziert werden können. Abb. 16.6 gibt O 1s und N 1s Spektren wieder, die vor

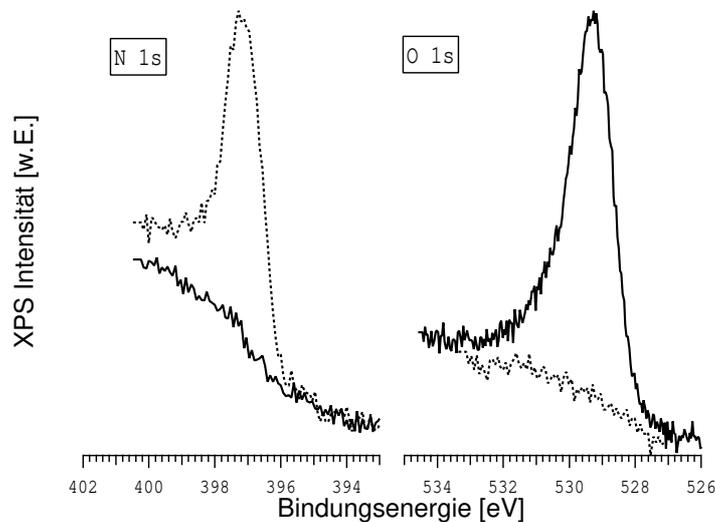


Abbildung 16.6: N 1s und O 1s Spektren, die vor (schwarze Linie) und nach der Passage der Reaktionsfront (graue Linie) auf dem Rh-Film aufgenommen wurden. Die Spektren zeigen, daß eine rein sauerstoffbedeckte Oberfläche durch die Reaktionsfront in eine stickstoffbedeckte umgewandelt wird. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=8 \cdot 10^{-8}$ mbar, $p(\text{H}_2)=2.3 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T=600$ K. Das N 1s Signal des atomaren Stickstoffs hat eine Bindungsenergie von 397.4 eV, das des atomaren Sauerstoffs eine von 529.4 eV.

und nach der Passage der Reaktionsfront aufgenommen wurden. Die O- und N-Bedeckungen verhalten sich komplementär, d. h. die Gegenwart von Sauerstoff schließt gleichzeitig die Gegenwart von Stickstoff auf der Oberfläche aus. Die Bindungsenergien der Rumpfniveaus der Adsorbate (O 1s: 529.4 eV, N 1s 397.4 eV) sind charakteristisch für chemisorbierten atomaren Sauerstoff und Stickstoff, wie er auf gestuften Oberflächen wie Rh(533)-Oberflächen gefunden wird. PEEM- und SPEM-Messungen zeigen, daß die Geschwindigkeit der Reaktionsfront über das Partialdruckverhältnis $p(\text{H}_2)/p(\text{NO})$ eingestellt werden kann. Eine stationäre Front erhält man bei $p(\text{H}_2)/p(\text{NO})=1$. Bei $p(\text{H}_2)/p(\text{NO})=2$ ($p(\text{NO})$ wurde stets konstant bei $8 \cdot 10^{-8}$ mbar gehalten) läuft die Reaktionsfront mit $0.4 \mu\text{m/s}$ und wandelt eine sauerstoffbedeckte Fläche in eine stickstoffbedeckte Rh-Fäche um. Bei einem Partialdruckverhältnis $p(\text{H}_2)/p(\text{NO}) < 1$ kehrt sich die Propagationsrichtung der Front um. Dieses ist ein deutliches Anzeichen dafür, daß es sich in der Tat hier um ein bistabiles System handelt.

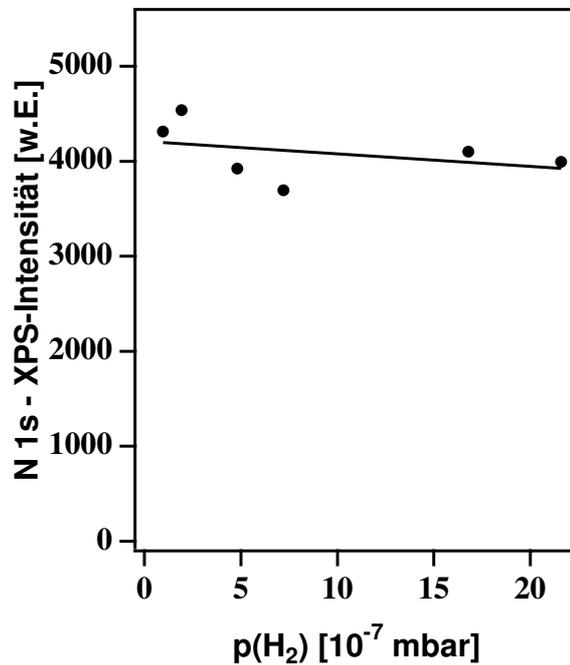


Abbildung 16.7: Abhängigkeit der Stickstoffbedeckung vom Wasserstoffpartialdruck bei konstantem NO-Partialdruck. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=8 \cdot 10^{-8}$ mbar, $T = 600$ K

In Abb. 16.7 ist die Abhängigkeit der Stickstoffbedeckung auf der Rh-Oberfläche vom Wasserstoffdruck wiedergegeben. Es zeigt sich, daß bei Variation von $p(\text{H}_2)$ um mehr als eine Größenordnung die Stickstoffbedeckung annähernd konstant bleibt. Somit ist unwahrscheinlich, daß der atomare Stickstoff die Frontpropagationsgeschwindigkeit und -richtung bestimmt. Atomarer Sauerstoff oder Wasserstoff sollten auf diese Größen mehr Einfluß haben.

17 Selbstreinigung einer bimetallichen Rh/Pt(100)-Oberfläche

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie auf einer mikrostrukturierten Rh/Pt(100)-Oberfläche die Kopplung der beiden unterschiedlichen Metalle die Abreaktion einer graphitischen Kohlenstoffschicht fördert. Dazu wurde die elementare Oberflächenzusammensetzung des Rh/Pt(100)-Kristalls, auf den während einer rasterelektronenmikroskopischen Betrachtung bei einem Hintergrunddruck von $p \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mbar eine Kohlenstoffschicht abgeschieden worden war, nach einer Behandlung in einer NO+H₂-Atmosphäre ($p(\text{NO})=8 \cdot 10^{-8}$ mbar; verschiedene $p(\text{H}_2)$; $T=600$ K) untersucht. Abbildung 17.1 zeigt SPEM-Bilder eines Ausschnittes der Oberfläche, der einen von Rh umgebenen Pt(100)-Kreis von $20 \mu\text{m}$ enthält, nachdem der Kristall für zwei Tage unter Reaktionsbedingungen behandelt worden war — einer Frist, nach der erst Reaktionsfronten auf dem Rh-Film zu beobachten waren. Die Bilder wurden aufgezeichnet, indem der Elektronenanalysator auf die jeweilige kinetische Energie der Pt $4f_{7/2}$, Rh $3d_{5/2}$, C $1s$ und O $1s$ Photoelektronen justiert wurde. Aus der Intensität der Photoelektronen kann auf die lokalen Oberflächenkonzentrationen der Elemente geschlossen werden. Man beobachtet im C $1s$ Bild, daß nach der langen Exposition der Oberfläche durch die reaktiven Gase der Rh-Film und eine Zone am Rand der Pt-Domänen von Kohlenstoff befreit ist, während das Innere des Pt-Kreises noch von der Kohlenstoffschicht bedeckt ist. Die $2\text{-}3 \mu\text{m}$ breite kohlenstofffreie Zone am Domänenrand folgt dabei der nicht ganz idealen Geometrie des Pt-Kreises; das etwas größere von Kohlenstoff befreite Gebiet am oberen Rand ist auf ein Rh-Partikel auf der Pt-Domäne zurückzuführen, das deutlich als heller Fleck im Rh $3d$ Bild identifiziert werden kann. Dieser Effekt wurde auf allen untersuchten Mikrostrukturen der Oberfläche gefunden.

Durch spektroskopische Untersuchungen auf den unterschiedlichen Zonen der Mikrostrukturen kann die Oberfläche näher charakterisiert werden, da so eine größere Empfindlichkeit auf Spuren von Verunreinigungen erzielt werden kann als im bildgebenden Modus des SPEM. Es zeigt sich, daß auf den Pt-Domänen kein Rh nachgewiesen werden kann. Die reaktive Entfernung der Kohlenstoffschicht

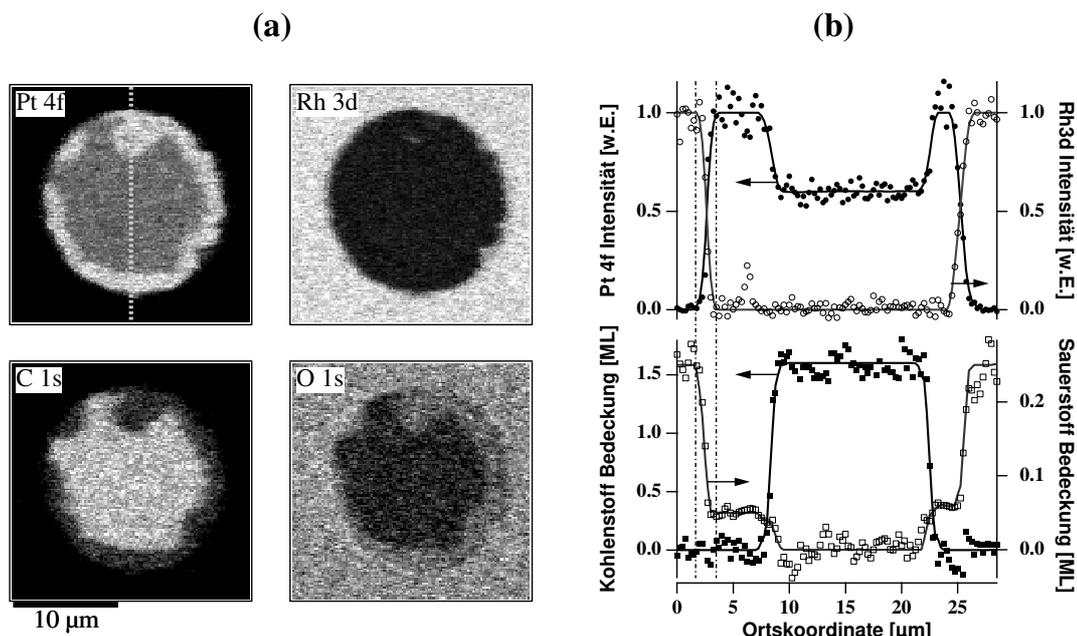


Abbildung 17.1: Reaktive Entfernung einer Kohlenstoffschicht auf einer mikrostrukturierten Rh/Pt(100) Oberfläche. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{NO})=8 \cdot 10^{-8}$ mbar, $T=600$ K. a) SPREM-Bilder eines von einer Rh-bedampften Fläche umgebenen Pt-Kreises. Die Bilder sind jeweils mit den Pt 4f_{7/2}, Rh 3d_{5/2}, C 1s und O 1s Photoelektronen aufgenommen worden. Die Oberfläche war zuvor mit einer graphitischen Kohlenstoffschicht kontaminiert, die nach zwei Tagen in einer NO+H₂-Atmosphäre auf der Rh-Fläche und an der Pt/Rh-Grenzlinie abreagiert ist.

b) Profilschnitte der Photoelektronenintensität entlang der vertikalen gestrichelten Linie wie sie in das Pt 4f-Bild eingezeichnet ist. Das Pt 4f (●) und das Rh 3d Signal (○) sind jeweils auf ihr Maximum skaliert; das C 1s Signal (■) und das O 1s Signal (□) ist in Bedeckungsgrade konvertiert.

ist folglich *nicht* auf eine unterschiedliche Substratzusammensetzung zurückzuführen. Diese hätte z. B. durch Oberflächendiffusion von Rh in die Pt-Domänen am Rand erfolgen können.

Vielmehr kann die Legierungsbildung zwischen Pt/Rh auf einen Bereich von weniger als 1 µm an der Grenze zwischen Pt und Rh eingeschränkt werden. Dieses wird aus den Profilschnitten (Abb. 17.1b) durch den Pt-Kreis entlang der in dem Pt 4f Bild eingezeichneten Linie deutlich. Auch kann spektroskopisch auf den zuvor als kohlenstofffrei bezeichneten Bereichen tatsächlich kein Kohlenstoff nachgewiesen

werden. Die höhere Intensität im C 1s Bild Abb. 17.1a auf den kohlenstofffreien Bereichen im Vergleich zu der ebenfalls sauberen Rh-Fläche ist folglich auf die höhere Hintergrundintensität von C 1s auf dem Pt-Substrat zurückzuführen. (vgl. Spektren) Wie der O 1s-Profilsschnitt in Abb. 17.1b zeigt, ist Sauerstoff nur auf den kohlenstofffreien Bereichen des Pt und dem Rh adsorbiert.

Aus diesen Beobachtungen kann nun der Versuch unternommen werden, Gründe dafür zu finden, warum Kohlenstoff lediglich den inneren Bereich der Pt-Domänen kontaminiert, nicht aber Rh und Rh-nahe Bereiche auf Pt. Man kann annehmen, daß dieser Effekt in Verbindung mit der unterschiedlichen Aktivität von Rh und Pt in Bezug auf die NO-Dissoziation steht. Auf Rh wird C schneller entfernt, da Rh deutlich besser NO dissoziiert als Pt und der resultierende Sauerstoff C zu CO oder CO₂ oxidiert. Die Reinigung der Pt-Fläche am Rande des Rh/Pt-Interfaces kann dann der bevorzugten NO-Dissoziation nahe der Grenzlinie und der nachfolgenden Diffusion von Sauerstoff auf die Pt-Domänen zugeordnet werden. Die Folge ist eine Kohlenstoffoxidationsfront in die Pt-Domänen hinein.

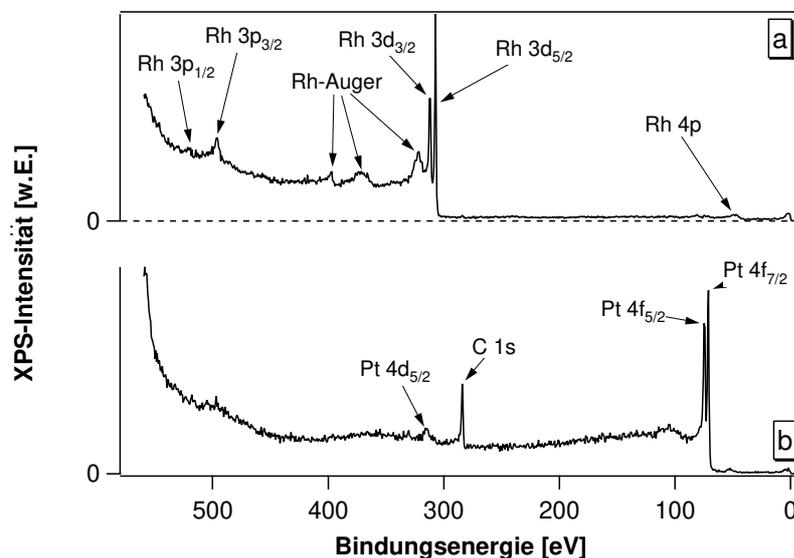


Abbildung 17.2: Photoemissionsspektren der Rh-Oberfläche und der Pt(100)-Fläche mit Kohlenstoff-Kontamination. Die Photonenenergie beträgt $h\nu=617$ eV.

18 Turing-ähnliche Strukturen auf Rh(110)/Pt-Oberflächen

Typischerweise wird die heterogene Katalyse bildlich als eine Reaktion von Gasen auf einem starren Substrat mit fester Zusammensetzung gesehen. Eine solche statische Betrachtungsweise ist jedoch bei einem bimetallischen System häufig irreführend, denn die katalytische Aktivität einer Legierung wird stark durch ihre Oberflächenzusammensetzung und -struktur beeinflusst, die mit den Reaktionsbedingungen variiert. In diesem Kapitel wird gezeigt, daß dynamische Instabilitäten in einer heterogen katalysierten Reaktion nicht nur zur Bildung von chemischen Wellen führen, sondern auch die Zusammensetzung und die Struktur der Katalysatoroberfläche verändern können: In der Oberflächenreaktion O_2+H_2 an einem mikrostrukturierten Pt/Rh(110)-Kristall werden auf den Pt-Domänen stationäre Konzentrationsmuster beobachtet, die mit einer Veränderung der Oberflächenzusammensetzung des metallischen Pt/Rh-Substrates einhergehen. Diese stationären Muster sind ein Beleg für die Bedeutung dynamischer Effekte in der Katalyse, bei denen, wie hier gezeigt wird, der Katalysator selbst eine dissipative Struktur bildet.

Dieses Kapitel gliedert sich in drei Teile. Wegen der Bedeutung der adsorbat-induzierten Segregation in den hier vorgestellten Experimenten wird zunächst ein kurzer Literaturüberblick über die Änderung der Oberflächenzusammensetzung bei Pt/Rh-Legierungen nach der Adsorption von Gasen gegeben. Anschließend werden die PEEM- und SPEM-Experimente an den stationären Konzentrationsmustern vorgestellt, bei denen insbesondere das Augenmerk auf die räumliche und zeitliche Dynamik der verschiedenen Oberflächenspezies gerichtet wird. Abschließend wird ein qualitatives Modell für die Bildung der stationären Konzentrationsmuster entworfen, das plausibel machen soll, daß in der hier betrachteten Reaktion eine Turing-Instabilität (vgl. Kap. 2.2) für diese Art der Musterbildung verantwortlich sein könnte.

18.1 Die adsorbatinduzierte Segregation in Pt/Rh-Legierungen

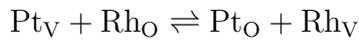
Legierungen von Übergangsmetallen finden weite Verbreitung in katalytischen Prozessen. Die katalytischen Eigenschaften dieser Katalysatoren werden im wesentlichen durch ihre Zusammensetzung an der Oberfläche bestimmt. Die Oberflächen-Segregation eines Legierungsbestandteiles wirkt sich daher direkt auf die katalytische Aktivität aus. Ein technisch wichtiges Beispiel für einen bimetallic Katalysator ist die Pt/Rh-Legierung. Wegen seiner Bedeutung für das Folgende wird hier das Segregationsverhalten von Pt/Rh-Legierungen dargestellt.

Pt und Rh sind vollständig mischbar bei allen Konzentrationen mit einer schwach negativen (exothermen) Mischungsenthalpie [204]. Geordnete Phasen werden nicht beobachtet [205]. Die Oberflächenzusammensetzung von Pt/Rh-Legierungen weicht jedoch signifikant von der Volumenzusammensetzung ab. Die meisten Untersuchungen belegen eine Anreicherung von Pt an der Oberfläche: In AES-Messungen an der (100)- und (410)-Fläche von Pt/Rh-Einkristallen und an polykristallinen Legierungen wurde eine temperaturabhängige Segregation von Pt beobachtet [206–209]. Messungen von atomar aufgelösten Tiefenprofilen mittels *time of flight atom probe* weisen auf eine Anreicherung von Pt in der 1. Atomlage und auf eine Anreicherung von Rh in der 2. Atomlage hin [210, 211]. Nur wenige Experimente zeigen bei offenen Pt/Rh-Flächen Rh-Segregation [212, 213]. Stets gilt, daß eine Oberflächenanreicherung von Pt, sofern sie beobachtet wird, nur gering ist.

	Pt	Rh	Pt/Rh	Ref.
$\Delta H_{\text{subl},298\text{K}}^0$ [kJ/mol]	564.8	556.9	—	[214]
r [Å]	1.385	1.34	—	[215]
$\Delta H_{\text{mix},298\text{K}}^0$ [kJ/mol]	—	—	–2	[204]

Tabelle 18.1: Relevante Daten für Pt/Rh-Legierungen

Der Segregationsprozeß kann formal als die Austauschreaktion zwischen Volumen- und Oberflächenatomen betrachtet werden [206]:



Die Gleichgewichtskonzentrationen in dieser Segregationsreaktion werden durch das Minimum der Gibbsschen freien Enthalpie bestimmt. Für stark verdünnte Lösungen von Rh in Pt sind die Oberflächenmolenbrüche von Rhodium x_{Rh_O} mit dem Volumenmolenbruch x_{Rh_V} über

$$K = \frac{x_{\text{Rh}_O}(1 - x_{\text{Rh}_V})}{x_{\text{Rh}_V}(1 - x_{\text{Rh}_O})} = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{seg}}H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_{\text{seg}}S}{R}\right) \quad (18.1)$$

verknüpft. Einfache Modelle, die lediglich z. B. die Maximierung der Anzahl starker Bindungen als Triebkraft für die Oberflächensegregation annehmen, kommen im Fall von Pt/Rh-Legierungen zu falschen Vorhersagen. In Tabelle 18.1 sind einige relevanten Parameter für Pt und Rh zusammengestellt. Sie zeigt, daß die Unterschiede der Sublimationsenergien sehr klein sind (1-2% Unterschied), Pt und Rh fast die gleiche Größe haben (Pt ist um etwa 3% größer als Rh) und die Mischungsenthalpie nur sehr schwach negativ ist. Konsequenterweise sagt eine Monte-Carlo-Rechnung, die auf diesen Werten basiert, fälschlicherweise voraus,

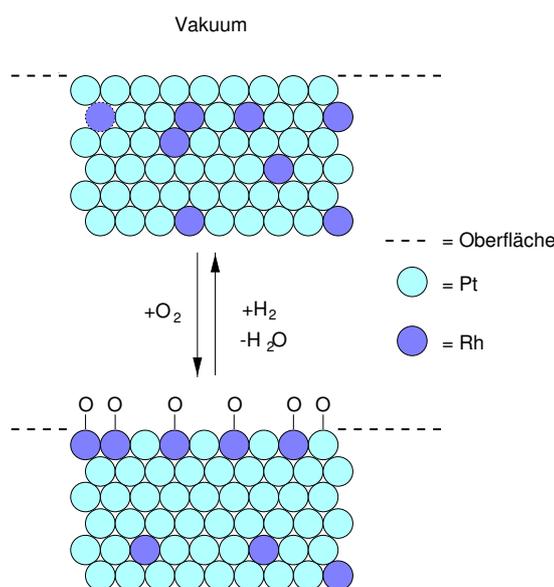


Abbildung 18.1: Schema des Segregationsprozesses

daß die Oberflächenzusammensetzung etwa gleich der Volumenzusammensetzung von Pt/Rh-Legierungen ist [216]. Rechnungen von Legrand und Tréglia [217] und von Schoeb *et al.* [218] zeigen, daß die experimentell beobachtete Pt-Oberflächenanreicherung über Unterschiede in der Oberflächenenergie erklärt werden können. Die Oberflächenzusammensetzung von Pt/Rh-Legierungen reagiert extrem empfindlich auf die Gegenwart von Adsorbaten, da diese die Faktoren, die zu der Pt-Segregation auf sauberen Oberflächen führen, überkompensieren können. Insbesondere Sauerstoff bewirkt eine adsorbatinduzierte Segregation. Wegen der deutlich höheren Bindungsenergie der Rh-O-Bindung (369 kJ/mol; [219]) gegenüber der Pt-O-Bindung (319 kJ/mol; [219]) wird Rh an sauerstoffbedeckten Oberflächen angereichert [209, 220–226]. Wegen der effektiven Dissoziation von NO an Pt/Rh-Oberflächen hat NO einen ähnlichen Effekt auf die Oberflächenzusammensetzung von Pt/Rh-Legierungen wie O₂ [220–223, 225–227]. Die Adsorption von Wasserstoff oder CO hingegen führt zu keiner Rh-Segregation [205].

18.2 Stationäre Muster: PEEM-Messungen

Die O₂+H₂-Reaktion zeigt auf ausgedehnten Rh(110)- und Pt-Oberflächen eine Dynamik von einfachem mono- und bistabilem Verhalten (vgl. Kap. 16.1). Auf mikrostrukturierten Rh(110)/Pt-Oberflächen hingegen werden die Eigenschaften der unterschiedlich aktiven Domänen durch wechselseitige Kopplung derart verändert, daß man während der O₂+H₂-Reaktion auf Pt-Flächen, die von Rh(110) umgeben sind, stationäre Konzentrationsmuster findet, die keine Entsprechung auf ausgedehnten, räumlich homogenen Pt-Bereichen haben. In Abbildung 18.2 sind einige PEEM-Bilder verschiedener Typen dieser Konzentrationsmuster wiedergegeben. In Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen findet man eine Vielfalt an Größen- und Geometrieeffekten: Es zeigen sich schachbrettartige zentrierte Strukturen wie in Abbildung 18.2b und zentrosymmetrische zielscheibenartige Muster wie in Abbildung 18.2c. Die Diffusionsanisotropie der umgebenden Rh(110)-Fläche, die auf atomarer Skala eine Grabenstruktur entlang der [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung aufweist, kann zu einer Symmetriebrechung innerhalb der Pt-Kreise führen, wie in Abbildung 18.2d gezeigt ist.

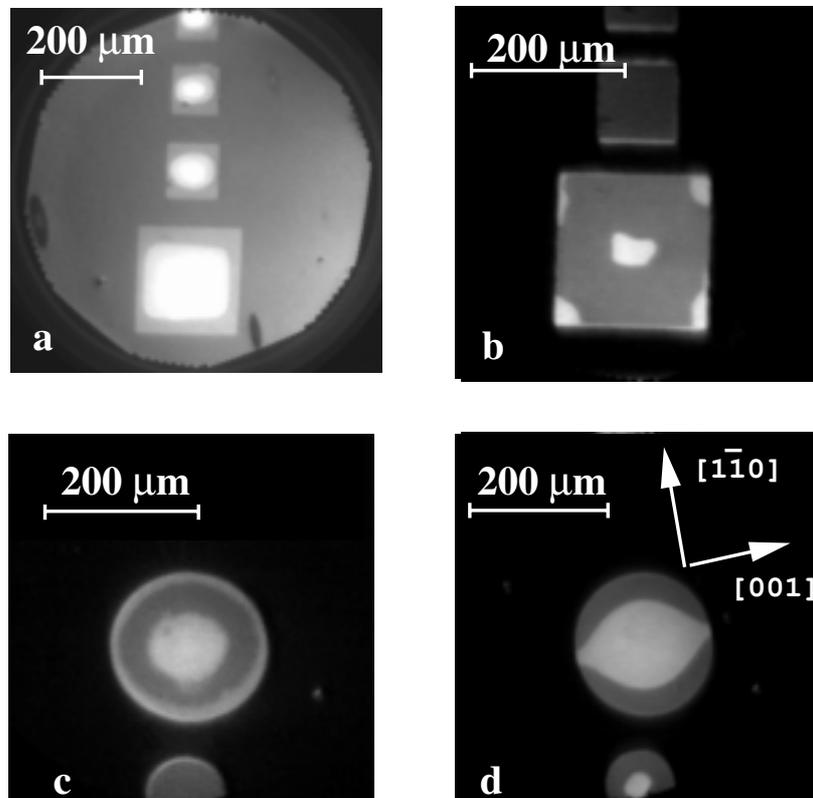


Abbildung 18.2: PEEM-Bilder von stationären Konzentrationsmustern während der O_2+H_2 -Reaktion an einer mikrostrukturierten Rh(110)/Pt-Oberfläche. Die Quadrate und Kreise repräsentieren von einer Rh(110)-Oberfläche umgebene Pt-Domänen. Die kristallographischen Achsen der Rh(110)-Fläche sind für alle PEEM-Bilder in (d) eingezeichnet.

- stationäre Muster innerhalb von Pt-Quadraten. Experimentelle Bedingungen: $p(O_2)=2 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(H_2)=1.7 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T=551$ K
- Schachbrettartige Strukturen innerhalb eines Pt-Quadrates. Experimentelle Bedingungen: $p(O_2)=2 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(H_2)=1.7 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T=478$ K
- Zielscheibenartige Muster innerhalb eines Pt-Quadrates. Experimentelle Bedingungen: $p(O_2)=2 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(H_2)=1.2 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T=526$ K
- Symmetriebrechung der Muster durch anisotrope Diffusion auf der umgebenden Rh(110)-Oberfläche. Experimentelle Bedingungen: $p(O_2)=2 \cdot 10^{-6}$ mbar, $p(H_2)=1.44 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T=476$ K

Der Existenzbereich der stationären Konzentrationsmuster wurde bei konstantem Sauerstoffpartialdruck, $p(\text{O}_2)=2 \cdot 10^{-6}$ mbar, im $p(\text{H}_2)$ -T-Parameterraum ausgemessen und ist in Abb. 18.3 wiedergegeben. Die fettgedruckte Linie in diesem Diagramm repräsentiert Parameterwerte, bei denen der Zustand des bistabilen Systems $\text{Rh}(110)/\text{O}_2+\text{H}_2$ mit hoher Sauerstoffbedeckung und dessen Zustand mit niedriger Sauerstoffbedeckung gleichermaßen stabil sind. Diese Parameterwerte wurden bestimmt, indem der Wasserstoffdruck soweit abgesenkt wurde, daß auf der $\text{Rh}(110)$ -Fläche Reaktionsfronten nukleierten. Wie in früheren Untersuchungen gezeigt wurde, sind diese $p(\text{H}_2)$ -Werte sehr nahe der tatsächlichen Äquistabilitätslinie des bistabilen Systems $\text{Rh}(110)/\text{O}_2+\text{H}_2$ [64, 203]. In Nachbarschaft dieser Äquistabilitätslinie finden sich zwei Parameterbereiche, T_1 und T_2 , innerhalb derer die Konzentrationsmuster gefunden werden.

Die Konzentrationsmuster im Bereich T_1 treten bei experimentellen Parametern auf, bei denen die die Pt-Flächen umgebende $\text{Rh}(110)$ -Fläche in ihrem katalytisch aktiven Zustand ist und demzufolge kaum adsorbatbedeckt ist. Im Existenzbereich T_2 hingegen befindet sich die umgebende $\text{Rh}(110)$ -Fläche im sauerstoffbedeckten, inaktiven Zustand.

Im Folgenden sollen nun zunächst die Muster im Existenzbereich T_1 durch PEEM-Experimente charakterisiert werden. Diese Muster haben eine Gestalt, wie sie in Abb. 18.2a wiedergegeben ist. Die wichtigste Eigenschaft der Muster ist bereits genannt worden: Sie sind stationär, d. h. sie verändern ihre Größe und ihre Form über einen Zeitraum von mehr als einer Stunde nicht. Die Bildung dieser Muster ist vollständig reversibel und an den in Abb. 18.3 durch T_1 bezeichneten Parameterbereich gebunden. Erniedrigt man den Wasserstoffdruck ausgehend von einem hohen Wert oberhalb des Existenzbereiches auf einen Wert innerhalb, so bilden sich zentrierte Muster nach einer Verzögerungszeit $\Delta t < 100$ s. Dabei wird zunächst die ganze Pt-Domäne homogen hell, und eine Front läßt anschließend ausgehend von der Pt/Rh-Grenze einen hellen Bereich im Zentrum der Pt-Domäne auf die stationären Größe zusammenschrumpfen. Wird der Wasserstoffdruck weiter abgesenkt und passiert man die Äquistabilitätslinie des umgebenden Systems $\text{Rh}(110)/\text{O}_2+\text{H}_2$, so geht die Rh-Fläche in ihren inaktiven Zustand über und die Muster auf den Pt-Domänen verschwinden innerhalb weniger Sekunden.

Durchquert man den Parameterraum in entgegengesetzter Richtung, d. h. erhöht man sukzessive den Wasserstoffpartialdruck, treten die Muster erst wieder auf, wenn nach Überschreiten des Äquistabilitätspunktes von Rh(110)/O₂+H₂ Fronten am Pt/Rh-Interface nukleiert waren und diese die Rh(110)-Fläche in ihren katalytisch aktiven Zustand überführt haben. Da die Frontausbreitungsgeschwindigkeit im bistabilen System Rh(110)/O₂+H₂ über den Wasserstoffpartialdruck im Parameterbereich T₂ zwischen 1 μm/s und einem Wert nahe 0 μm/s eingestellt

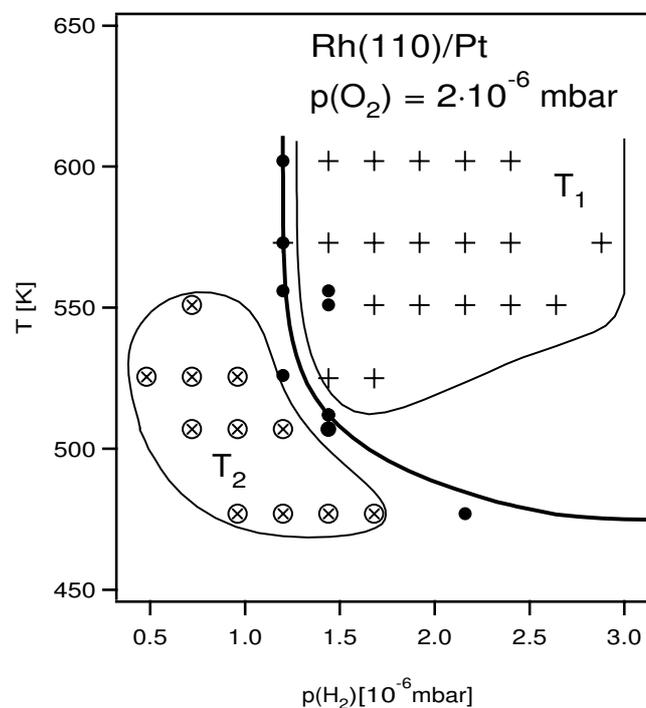


Abbildung 18.3: Existenzdiagramm für die Konzentrationsmuster im System Rh(110)/Pt/O₂+H₂. Die durch (•) markierten Punkte bezeichnen Meßwerte, bei denen nach sukzessivem Absenken des Wasserstoffdruckes Reaktionsfronten auf der Rh(110)-Fläche nukleiert waren. Diese Meßwerte liegen sehr nahe der tatsächlichen Äquistabilitätslinie des bistabilen Systems Rh(110)/O₂+H₂, die durch die fett gezeichnete Linie approximiert wird. (⊗) und (+) bezeichnen Parameterwerte, bei denen stationäre Muster beobachtet werden. Die beiden im Text beschriebenen Existenzbereiche, in denen die Bildung von Turing-Mustern auf Pt-Domänen beobachtet wurden, sind mit T₁ und T₂ bezeichnet.

werden kann, benötigt die Bildung der stationären Muster hier zwischen einigen Minuten und über einer Stunde.

Der Existenzbereich der Muster ist folglich keiner Hysterese bei Variation des Wassestoffpartialdrucks unterworfen. Lediglich die Bildungsgeschwindigkeit der Muster hängt von der Vorgeschichte der Oberfläche ab. Dieses ist offenbar auf kinetische Effekte bei der Frontausbreitung auf der Rh(110)-Fläche zurückzuführen. Auch beim Verlassen des Existenzbereiches T_1 auf der Seite hohen Wasserstoffdruckes zeigen sich kinetische Effekte. Wird $p(\text{H}_2)$ langsam auf einen Wert jenseits des Parameterbereiches T_1 erhöht, verschwinden die stationären Muster nicht instantan. Vielmehr beginnen die weißen Zonen auf der Pt-Domäne umherzuwandern, währenddessen sie langsam — bei konstantem $p(\text{H}_2)$ — schrumpfen, bis sie schließlich ganz verschwinden. Der Beginn dieses Prozesses ist in Abb. 18.4 wiedergegeben. Hier hat sich das zunächst stationäre Muster zu einer hantelförmigen Struktur kontrahiert, die langsam auf der Pt-Fläche rotiert.

An diese Zusammenstellung der PEEM-Messungen im Existenzbereich T_1 schließen sich folgende Fragen an: Welche Adsorbatspezies ist für die hellen Muster verantwortlich? und: Welche Rolle spielt das die Pt-Domänen umgebende Rh(110)-Substrat bei der Musterbildung? Bei der Beantwortung der Frage nach der Adsorbatbedeckung in den hellen Strukturen sei hier auf die SPEM-Messungen in

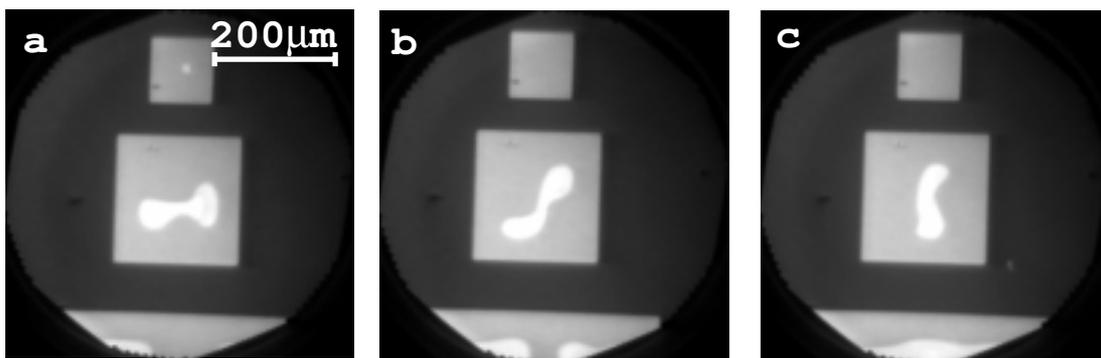


Abbildung 18.4: PEEM-Sequenz der Konzentrationsmuster, die bei Erhöhung des Wasserstoffdruckes auf einen Wert jenseits des Existenzbereiches T_1 transient auftreten. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{O}_2)=2\cdot 10^{-6}$ mbar, $p(\text{H}_2)=4.32\cdot 10^{-6}$ mbar, $T=598$ K, (a) $t = 0$ s, (b) $t = 180$ s, (c) $t = 360$ s

Kapitel 18.3 verwiesen. Dort wird gezeigt, daß die hellen Muster auf der Pt-Domäne mit einer hohen Sauerstoffbedeckung einhergehen, während der Rest der Pt-Domäne adsorbatfrei ist. Mit dieser Information läßt sich die Frage nach der Rolle des Pt/Rh-Randes bei der Musterbildung durch die Analyse der PEEM-Messungen beantworten. Einen ersten Hinweis gibt die Abhängigkeit der Mustergröße im Existenzbereich T_1 vom Wasserstoffdruck, die in Abbildung 18.5 wiedergegeben ist. Innerhalb des Existenzbereiches wächst die Größe der stationären Muster mit sinkendem Wasserstoffpartialdruck. Dabei sind die sauerstoffbedeckten Bereiche stets im Zentrum der Pt-Domänen lokalisiert, und sie berühren die Pt/Rh-Grenze erst bei tiefen Wasserstoffdrücken nahe der unteren Grenze von T_1 . Eine Hysterese in der Größe der Konzentrationsmuster kann im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht gefunden werden. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, daß die Rh(110)-Fläche, die die Pt-Domänen umgibt, als eine Quelle für diffundierenden Wasserstoff fungiert. Die Rh(110)-Fläche ist hier kaum adsorbatbedeckt, und eine Wasserstoffadsorption ist daher nicht inhibiert. Ein diffusiver Fluß des Reduktionsmittels Wasserstoff von dem Rh(110)-Substrat auf die Pt-Domänen schließt daher eine hohe Sauerstoffbedeckung nahe der Pt/Rh-Grenze aus. Die Bedeutung dieses Wasserstoffflusses nimmt mit steigendem $p(\text{H}_2)$ zu,

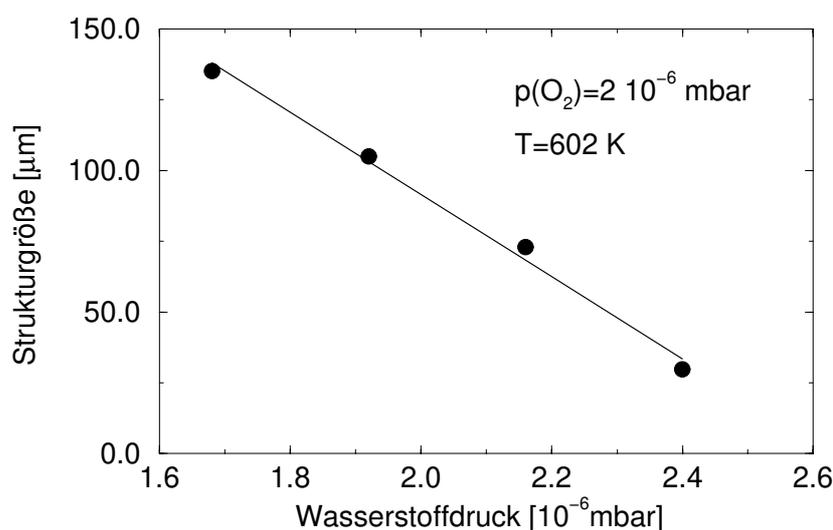


Abbildung 18.5: Abhängigkeit der Größe der stationären Muster in einem $200 \times 200 \mu\text{m}$ -Quadrates im Existenzbereich T_1 vom Wasserstoffdruck

so daß in wachsendem Maße die Sauerstoffbedeckung in das Zentrum der Pt-Domänen zurückgedrängt wird. Eine große Diffusionslänge von atomarem Wasserstoff auf Rhodiumoberflächen ist aus der Literatur bekannt. Janssen *et al.* berichten von einer langreichweitigen Wasserstoffdiffusion während der $\text{NO}+\text{H}_2$ Reaktion auf Rh(111) [194, 195].

Gestützt wird die Vermutung, daß die Diffusion von H_{ad} über die Domänengrenze an der Musterbildung beteiligt ist, durch die Strukturen, die im Existenzbereich T_2 (vgl. Abb. 18.3) gefunden werden. Charakteristisch für diesen Existenzbereich ist der Zustand der die Pt-Domänen umgebenden Rh(110)-Fläche, die im Parameterbereich T_2 sauerstoffbedeckt ist. Eine Adsorption von Wasserstoff ist daher inhibiert, und es ist folglich anzunehmen, daß die Rh(110)-Fläche im Parameterbereich T_2 eine Senke für auf der Pt-Oberfläche diffundierenden Wasserstoff darstellt, und so die Richtung des diffusiven Flusses von Wasserstoff über die Domänengrenze umgekehrt wird. Dieses erlaubt den Aufbau einer hohen Sauerstoffbedeckung am Rand der Domänen. Tatsächlich findet man im Parameterbereich T_2 auch helle Sauerstoffstrukturen am Rand der Pt-Domänen. Nicht erklärt werden kann durch dieses einfache Bild jedoch, warum im Bereich T_2 neben den Sauerstoff-Strukturen am Pt/Rh-Rand auch helle Bereiche im Zentrum der Pt-Domänen zu finden sind. Ferner liegt zunächst keineswegs auf der Hand, welcher Mechanismus dazu führt, daß eine Abhängigkeit der Strukturbildung von der Domänengröße gefunden wird. Denn wie in Abbildung 18.2 zu beobachten ist, finden sich keine oder anders geartete Muster in den $100 \times 100 \mu\text{m}$ -Quadraten bzw. $100 \mu\text{m}$ \odot -Kreisen, während gleichzeitig in den Domänen doppelter Ausdehnung ($200 \mu\text{m}$) charakteristische Muster auftreten. Eine Antwort auf diese Fragen zu geben, wird Gegenstand von Kapitel 18.4 sein, in dem ein Vorschlag für den Mechanismus der Bildung von Konzentrationsmustern dieser Art gegeben wird. Zuvor müssen jedoch SPEM-Messungen vorgestellt werden, die Informationen über die chemische Natur der auf der Katalysatoroberfläche vorliegenden Spezies liefern, über die das PEEM keine direkten Hinweise geben kann. Es wird sich zeigen, daß bei dieser Musterbildung Prozesse im Spiel sind, auf die aus den PEEM-Daten allein nicht geschlossen worden wäre.

18.3 Stationäre Muster: SPEM-Messungen

In diesem Kapitel werden chemisch und räumlich auflösende Messungen mittels SPEM an den Konzentrationsmustern vorgestellt. Wie in Kapitel 3.3.2 erläutert, erlaubt das SPEM, *in situ*, d. h. unter Reaktionsbedingungen, die Oberfläche sowohl mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie auf einem ausgewählten Mikrosport zu charakterisieren als auch deren zweidimensionale elementare Zusammensetzung zu bestimmen. Aus apparativen Gründen werden in den SPEM-Experimenten im Vergleich zu den PEEM-Messungen um eine Größenordnung geringere Partialdrücke gewählt. Es zeigt sich, daß unter diesen Bedingungen die Musterbildung in gleicher Weise zu beobachten ist wie bei höheren Drücken. Während der SPEM-Experimente betrug der Sauerstoffpartialdruck durchgehend $p(\text{O}_2)=2 \cdot 10^{-7}$ mbar, die Proben temperatur $T=600$ K. Der Wasserstoffpartialdruck wurde zwischen drei Werten variiert: einem unterhalb des Existenzbereiches T_1 ($p(\text{H}_2)\approx 0$ mbar), einem zweiten innerhalb des Musterbildungsbereiches ($p(\text{H}_2)=1.7 \cdot 10^{-7}$ mbar) und einem oberhalb ($p(\text{H}_2)=4.8 \cdot 10^{-7}$ mbar).

2-D Wiedergaben der Pt-, Rh- und O-Verteilungen sind in Abb. 18.6 gezeigt. Diese Bilder wurden aufgezeichnet, indem der Elektronenanalysator jeweils auf die kinetische Energie der Pt $4f_{7/2}$, Rh $3d_{5/2}$ und O $1s$ Photoelektronen justiert wurde. Sie zeigen ein Segment eines $90 \times 90 \mu\text{m}$ Pt-Quadrates unter Reaktionsbedingungen, ähnlich denen bei den stationären Mustern in Abb. 18.2a. Es zeigt sich, daß das Zentrum des Pt-Quadrates im Gegensatz zu dessen Rand sauerstoffbedeckt ist, wie es aus den PEEM-Experimenten zu erwarten war. Unerwartet dagegen ist, daß neben Sauerstoff auch Rh im Zentrum des Pt-Quadrates angereichert ist. Offensichtlich muß das Rh aus dem 300 \AA dicken Pt-Film, der durch vertikale Vermischung mit dem unterliegenden Rh(110)-Substrat etwas Rh enthält, an die Oberfläche segregiert sein.

Dieser Segregationsprozeß wird im Folgenden anhand von SPEM-Experimenten weiter charakterisiert. Bei der Kalibrierung der Rh-Segregation an die Oberfläche des Pt-Films bei Sauerstoffadsorption muß dabei ein Modell für die Anordnung der Rh-Atome in der Pt-Matrix gewählt werden, da die Photoelektronenspektroskopie nicht ohne weiteres Informationen über das Tiefenprofil der Legierung

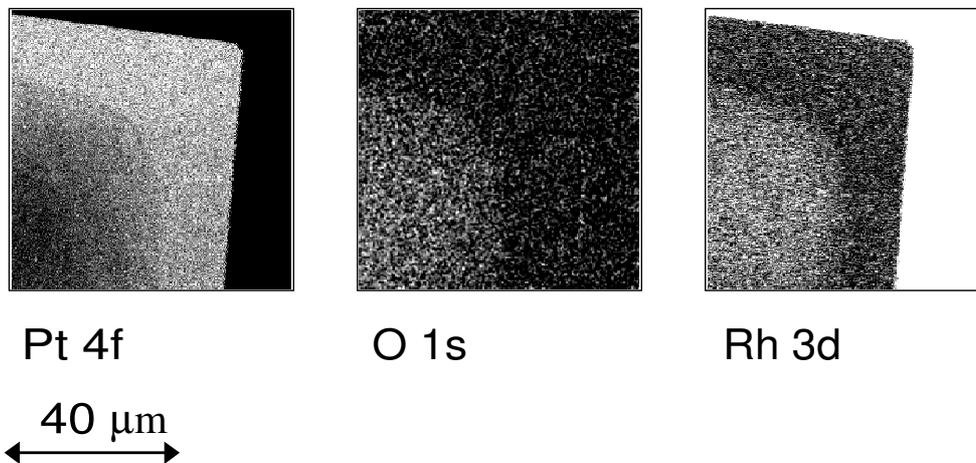


Abbildung 18.6: SPEM-2D-Abbildungen der Verteilung der Elemente Pt, Rh und O in einem stationären Muster wie es in Abb. 18.2a gezeigt ist. Bindungsenergie der einzelnen Niveaus: O 1s: 529.7 eV, Rh 3d: 307.4 eV, Pt 4f: 71.3 eV. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{O}_2)=2 \cdot 10^{-7}$ mbar, $p(\text{H}_2)=1.7 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T=600$ K, Photonenenergie 617 eV

liefert. Hier wird davon ausgegangen, daß sich die Rh-Atome durch die adsorbat-induzierte Segregation ausschließlich in der obersten Atomlage befinden. Diese Annahme ist aus zweierlei Gründen gerechtfertigt. Zum einen zeigt eine Vielzahl Untersuchungen, daß Sauerstoff eine Rh-Anreicherung an der Oberfläche einer Legierung bewirkt (vgl. Kap. 18.1) und Adsorbate auch zu einer Rh-Verarmung der zweiten Lage führen können [210]. Zum anderen zeigt der hier verwendete Spektrometereaufbau ohnehin eine starke Präferenz für die Detektion von Photoelektronen aus der ersten Atomlage des Substrats. Für die Details der Analyse der XPS-Daten dieses Segregationsmodells sei hier auf Kapitel 4 verwiesen. Als Referenzsignal für die segregierten Rh-Atome wurde der Rh $3d_{5/2}$ Peak der freien Rh(110)-Fläche herangezogen, die in direkter Nachbarschaft zu den Pt-Domänen auf der Kristalloberfläche zu finden ist.

In Abb. 18.7 sind Spektren des Rh 3d-Signals von drei Positionen der Rh(110)/Pt-Mikrostruktur gezeigt. Die Spektren wurden unter Reaktionsbedingungen aufgezeichnet, bei denen stationäre Muster wie die in Abb. 18.6 auftreten. Aus einem Vergleich der XPS-Intensitäten des Rh 3d-Signals aus dem Zentrum des Pt-Quadrates mit dem der freien Rh(110)-Fläche ergibt sich eine Rh-Bedeckung

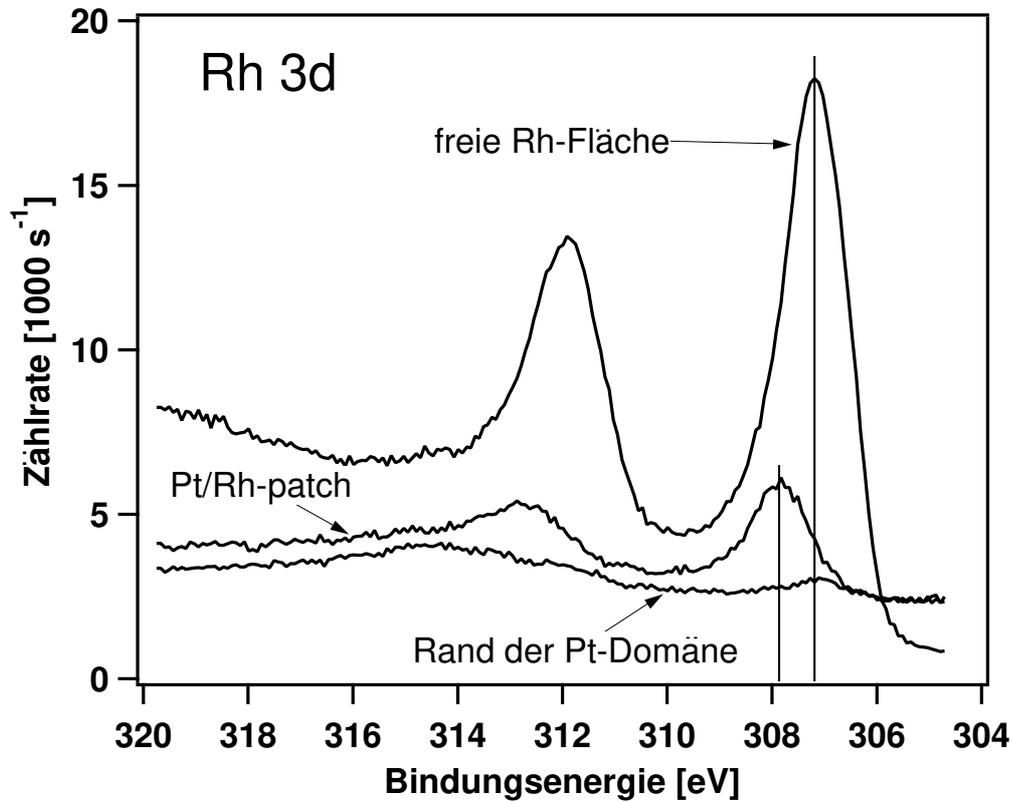


Abbildung 18.7: Rh 3d-Spektren auf der freien Rh-Fläche, in den stationären Strukturen (*patch*), und am Rande der Pt-Domänen. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{O}_2)=2 \cdot 10^{-7}$ mbar, $p(\text{H}_2)=1.7 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T = 600$ K

von $\theta_{\text{Rh}} = 0.29$ ML. Am Rande der Pt-Fläche wird lediglich eine Rh-Bedeckung von $\theta_{\text{Rh}} = 0.04$ ML gefunden.

Die Anreicherung von Rh auf der Pt-Oberfläche ist reversibel und an die Sauerstoffbedeckung der Pt-Oberfläche gekoppelt: Die zeitliche Entwicklung der Rh-Bedeckung im Zentrum des Pt-Quadrates bei Veränderungen der Gasphasenzusammensetzung ist als Konzentrations-Zeit-Profil in Abb. 18.8 gezeigt. Erhöht man bei konstantem Sauerstoffdruck den Wasserstoffpartialdruck soweit, daß der Parameterbereich, in dem stationäre Konzentrationsmuster auftreten, verlassen wird, so sinkt die Rh-Oberflächenkonzentration ab (vgl. Abb. 18.8d). Direkt nach Erhöhung von $p(\text{H}_2)$ erfolgt zwischen zwei Meßwerten ($\Delta t=43$ s) ein schneller Abfall von θ_{Rh} auf 0.18 ML. Anschließend sinkt die Rh-Bedeckung mit einer deutlich

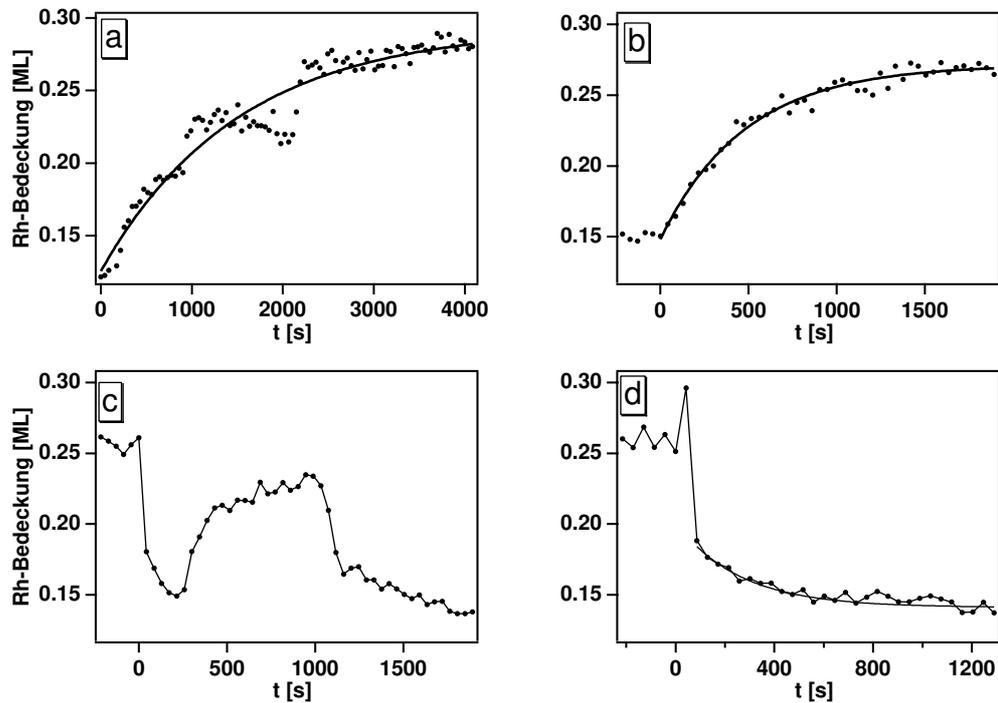


Abbildung 18.8: Konzentrations-Zeit-Profile der Rh-Oberflächenbedeckung im Zentrum des $90 \times 90 \mu\text{m}$ Pt-Quadrates während des Segregationsprozesses. Die Bedeckungsgrade wurden aus Rh $3d_{5/2}$ -Photoemissionsspektren bestimmt, wobei als Referenzsignal der Rh $3d_{5/2}$ -Peak der freien Rh(110)-Fläche herangezogen wurde. Die Segregation wurde jeweils durch eine sprunghafte Änderung des Wasserstoffdruckes ($t = 0$ s) bei konstantem Sauerstoffpartialdruck ($p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar) eingeleitet.

- a) $p(\text{H}_2) = 4.8 \cdot 10^{-7}$ mbar \searrow $p(\text{H}_2) = 1.7 \cdot 10^{-7}$ mbar
- b) $p(\text{H}_2) = 4.8 \cdot 10^{-7}$ mbar \searrow $p(\text{H}_2) \approx 0$ mbar
- c) $p(\text{H}_2) \approx 0$ mbar \nearrow $p(\text{H}_2) = 4.8 \cdot 10^{-7}$ mbar
- d) $p(\text{H}_2) = 1.7 \cdot 10^{-7}$ mbar \nearrow $p(\text{H}_2) = 4.8 \cdot 10^{-7}$ mbar

langsameren Geschwindigkeit. Wird der Wasserstoffpartialdruck im Anschluß auf einen Wert abgesenkt, der innerhalb oder unterhalb des Musterbildungsbereiches liegt, segregiert Rh wieder an die Oberfläche (vgl. Abb. 18.8a und b). In beiden Fällen verläuft die Rh-Segregation mit etwa der gleichen Geschwindigkeit. Wird der Wasserstoffpartialdruck sprunghaft von $p(\text{H}_2) = 0$ mbar auf einen Wert oberhalb des Parameterbereichs stationärer Muster erhöht (vgl. Abb. 18.8c), sinkt die Rh-Bedeckung zunächst ab, wächst dann wieder für $t \approx 600$ s an, um schließlich wieder abzufallen. Dieser Prozeß kann den transient auftretenden Mustern aus

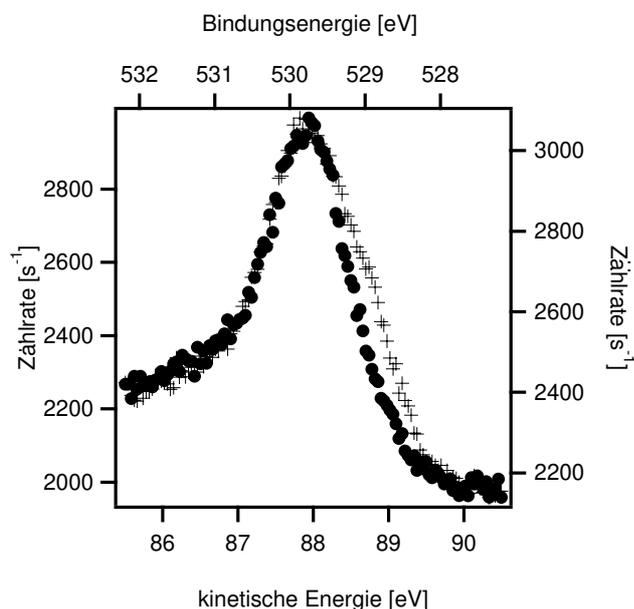


Abbildung 18.9: O 1s-Spektren des Zentrums des Pt-Quadrates unter zwei Gasphasenzusammensetzungen. ●: $p(\text{H}_2)=0$ mbar, +: $p(\text{H}_2)=1.7 \cdot 10^{-7}$ mbar. $p(\text{O}_2)=2 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T = 600$ K.

Abb. 18.4 zugeordnet werden.

Bei allen diskutierten Fällen gilt, daß eine Rh-Segregation an die Oberfläche der Pt-Matrix mit einem Anwachsen der Sauerstoffbedeckung einhergeht. Sinkt die Rh-Bedeckung ab, so ist keine Sauerstoffbedeckung der Oberfläche zu beobachten. Es ist zu betonen, daß die Rh-Segregation auch bei Wasserstoffdrücken gefunden wird, die unterhalb des Existenzbereiches der stationären Muster liegen. Die Gegenwart von Rh auf der Pt-Oberfläche kann also nicht allein verantwortlich für die hellen Strukturen in den PEEM-Bildern (Abb. 18.2) sein.

Die Sauerstoffspektren jedoch zeigen im Musterbildungsbereich Charakteristiken, die unterhalb des Existenzbereiches der stationären Muster nicht beobachtet werden. In Abbildung 18.9 sind O 1s-Photoemissionsspektren vom Zentrum der Pt-Domänen unter zwei Gasphasenzusammensetzungen wiedergegeben. Deutlich zu beobachten ist das unterschiedliche Peakprofil des O 1s-Signals unter einer reinen Sauerstoffatmosphäre (●, $p(\text{O}_2)=2 \cdot 10^{-7}$ mbar) im Vergleich zu dem Profil, das

unter Reaktionsbedingungen im Musterbildungsbereich aufgenommen wurde (+, $p(\text{O}_2)=2 \cdot 10^{-7}$ mbar, $p(\text{H}_2)=1.7 \cdot 10^{-7}$ mbar). Die Peakform des O 1s-Signals weist in Gegenwart von Sauerstoff eine Schulter auf der Seite geringerer Bindungsenergie auf. Dieses O 1s-Signal kann nicht in befriedigender Weise durch eine Doniach-Šunjić-Funktion [77] (vgl. Kap. 4) numerisch angepaßt werden. Dieses läßt vermuten, daß unter Musterbildungsbedingungen eine zusätzliche Sauerstoffspezies auf dem Pt-Substrat vorliegt. Diese zweite Spezies kann in höherer Oberflächen-Konzentration für einen begrenzten Zeitraum von $\Delta t \approx 8$ min präpariert werden, wenn der Wasserstoffdruck bei konstantem Sauerstoffpartialdruck sprunghaft von $p(\text{H}_2) \approx 0$ mbar auf $4.8 \cdot 10^{-7}$ mbar erhöht wird (vgl. Abb. 18.8c). Das O 1s-Spektrum dieser kurzlebigen intermediären Sauerstoffbedeckung ist in Abbildung 18.10 wiedergegeben. In dieses hochasymmetrische Spektrum können zwei Sauerstoffspezies numerisch eingepaßt werden. Die Spezies mit höherer Bindungsenergie ($\text{BE}=529.7$ eV) tritt auch unter einer reinen Sauerstoffatmosphäre auf, während die Spezies mit $\text{BE}=528.84$ eV nur unter Musterbildungsbedingungen in signifikant großen Konzentrationen angetroffen wird.

Die Kalium-Verunreinigung auf den Pt-Domänen zeigt keinerlei Präferenz für die stationären Muster. In Abb. 18.11 sind Spektren des K 2p-Niveaus von zwei Positionen im Inneren des Pt-Quadrates gezeigt. Man beobachtet keine Anreicherung von Kalium am Pt-Domänenrand (+) oder innerhalb der Konzentrationsmuster (•).

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die O 1s-Spezies geringerer Bindungsenergie ($\text{BE}=528.84$ eV) charakteristisch für die stationären Muster ist. Da chemisorbierter Sauerstoff eine Pt- oder Rh-Oberfläche dunkel im PEEM erscheinen läßt, muß vermutet werden, daß diese Spezies unterhalb der Oberfläche angesiedelt ist. Von solch einer *subsurface oxygen*-Spezies auf Pt- und Rh-Oberflächen wird in der Literatur berichtet [127, 195, 228]. Da das Oberflächendipolmoment verglichen mit einer chemisorbierten Spezies umgekehrt ist, erscheint *subsurface oxygen* im PEEM hell, wie es auch bei den hier vorgestellten Experimenten beobachtet wird. Daß die Kalium-Verunreinigung der Pt-Domänen an der Bildung der *subsurface*-Spezies beteiligt ist, muß freilich angenommen werden. XPS-Messungen der Sauerstoffadsorption an kaliumbedeckten Pt(111)-Flächen

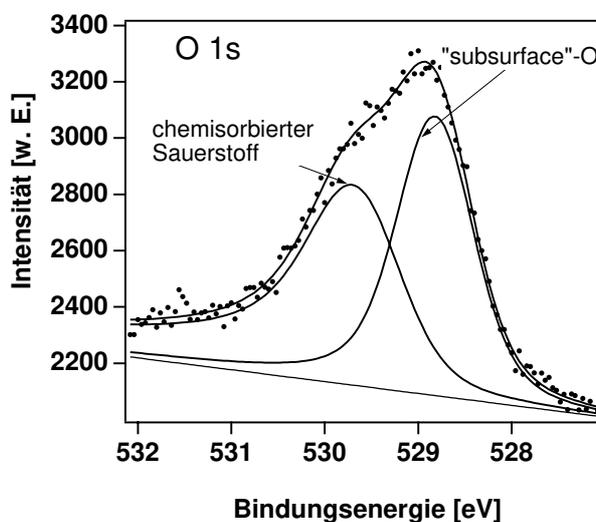


Abbildung 18.10: O 1s-Photoelektronenspektrum einer Sauerstoffbedeckung, die für $t \approx 8$ min präpariert wurde, indem der Wasserstoffpartialdruck sprunghaft von $p(\text{H}_2) \approx 0$ mbar auf $4.8 \cdot 10^{-7}$ mbar erhöht wurde. Das Spektrum weist zwei Sauerstoffspezies auf, die numerisch an die experimentellen Daten angepasst wurden. Experimentelle Bedingungen: $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T = 600$ K.

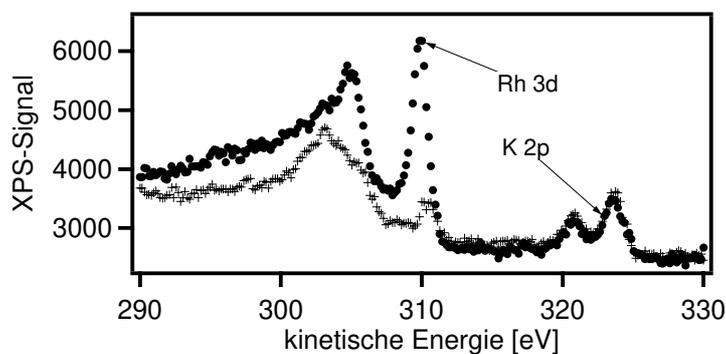


Abbildung 18.11: K 2p-Spektren vom Pt-Domänenrand und vom Zentrum. Exp. Bed. : $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar, $p(\text{H}_2) = 1.7 \cdot 10^{-7}$ mbar, $T = 600$ s.

zeigen eine O 1s-Spezies bei einer Bindungsenergie $\text{BE} = 528.9 \text{ eV} - 529.5 \text{ eV}$, die ebenfalls einer *subsurface oxygen*-Spezies zugeordnet wird, während das O 1s-Niveau einer K-freien Pt(111)-Fläche bei höherer Bindungsenergie ($\text{BE} = 530.2 \text{ eV}$) zu finden ist [229].

18.4 Mechanismus der Bildung stationärer Konzentrationsmuster

Mit den Informationen aus den XPS- und PEEM-Messungen kann nun ein einfaches mechanistisches Bild für die Bildung der stationären Konzentrationsmuster skizziert werden. Die sauerstoffinduzierte Segregation von Rh in dem legierten Pt-Film nimmt dabei die Schlüsselstellung ein, da durch die Veränderungen der Oberflächenszusammensetzung des Substrates das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Reaktanden empfindlich beeinflusst wird. Es muß daher zunächst diskutiert werden, wie die Ad- und Desorptionsparameter, insbesondere die Haftkoeffizienten, von Sauerstoff und Wasserstoff verändert werden, wenn Rh im Segregationsprozeß an der Oberfläche der Pt-Schicht angereichert wird. Als Wegweiser dienen dabei die experimentellen Befunde für die niedrigindizierten Einkristallobereflächen von Pt und Rh (Tab. 18.2).

Ogleich die unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen jeweils eines Metalls zum Teil deutlich verschiedenes Verhalten zeigen und auch adsorbatinduzierte Rekonstruktionen im Spiel sind, ist ein Trend doch offensichtlich: Der Haftkoeffizient von Sauerstoff an Rh ist deutlich größer als auf Pt-Oberflächen, so daß dieses auch für legierte Oberflächen angenommen werden kann. Dieses führt auf einen wichtigen Punkt. Sauerstoff „zieht“ Rh aus dem Pt-Film, der durch vertikale Vermischung etwas Rh enthält, heraus. Diese Anreicherung von Rh erhöht den Haftkoeffizienten und verstärkt die weitere Sauerstoffadsorption. Folglich existiert eine positive Rückkopplung zwischen Sauerstoffadsorption und Rh-Anreicherung. Ein Antagonist dieses Prozesses ist adsorbierter Wasserstoff, da er adsorbiertes O abreagieren kann. Betrachtet man die Haftkoeffizienten von Wasserstoff auf Pt- und Rh-Einkristallobereflächen, findet man, daß auch dieses Gas besser auf Rh als auf Pt haftet. Der wichtigste Unterschied beider Adsorbate ist, daß H_{ad} auf beiden Metallen verglichen mit O_{ad} wesentlich schwächer gebunden ist. Folglich spielt Wasserstoff bei der adsorbatinduzierten Segregation keine Rolle und hat außerdem eine besonders hohe Mobilität auf der Oberfläche. Wasserstoff übernimmt so die Rolle eines schnell diffundierenden Inhibitors, die adsorbatinduzierte Segregation von Rh die des Aktivators.

Oberfläche	Rekonstruktion	S_{O_2}	Referenz	S_{H_2}	Referenz
Pt(100)	hex ↔ 1 × 1	0.17	[230]	0.06 - 0.21	[231]
		$4 \cdot 10^{-4}$	[120]	0.07	[232]
		$3 \cdot 10^{-4} - 5.5 \cdot 10^{-3}$	[121, 122]		
		10^{-3}	[123]		
		10^{-3}	[124]		
Pt(110)	1 × 1 ↔ 1 × 2	0.17	[233]	0.1	[234]
		0.5	[235]	0.33	[232]
		0.3	[236]		
		0.4	[237]		
Pt(111)	—	0.1-0.3	[238]	0.016	[232]
Pt(poly)	—	0.05	[239]	0.12	[240]
		0.36	[241]		
		0.25	[240]		
Rh(100)					
Rh(110)	1 × 1 ↔ 1 × 2	0.7	[197]	0.97 ± 0.10	[201]
		0.62 ± 0.01	[199]		
Rh(111)	—			0.65	[242]
Rh(poly)	—			0.4 ± 0.03	[243]

Tabelle 18.2: Haftkoeffizienten und Adsorptionsenergien für Sauerstoff und Wasserstoff auf den niedrigindizierten Einkristallobereflächen von Rhodium und Platin. Ein Vergleich mit Werten für polykristallines Material ist nur bedingt möglich, da hier die Daten stark von der Präparation abhängen

Dieses ist das Szenario, daß zu einer Turing-Instabilität führen kann (vgl. Kap. 2.2). Schematisch sind die Konzentrationsprofile in Abb. 18.12 gezeigt. Die Schlüsselschritte sind die autokatalytische, lokale „Produktion“ des Aktivators Rh und die „Produktion“ des Inhibitors H_{ad} durch den Aktivator (Rh verstärkt die Wasserstoffadsorption). Den Beweis zu führen, daß tatsächlich eine Turing-Instabilität vorliegt, wird Gegenstand von zukünftigen Experimenten sein müssen. Denn eine wichtige Eigenschaft der Turing-Strukturen konnte auf

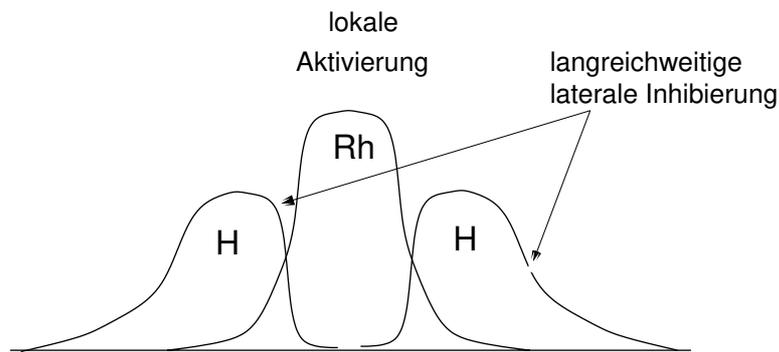


Abbildung 18.12: Schematische Wiedergabe des im Text beschriebenen Aktivator-Inhibitor-Systems, das zu einer Turing-Instabilität führen kann.

der mikrostrukturierten Oberfläche nicht überprüft werden. Turing Strukturen haben eine für das Reaktions-Diffusions-System charakteristische Wellenlänge, die nicht von der Geometrie des Systems abhängt, sofern das System groß gegen eine kritische Wellenlänge ist (vgl. Kap. 2.2). Daher sind teilweise legierte, ausgedehnte Pt/Rh-Flächen geeignete Kandidaten dafür, diese Eigenschaften der stationären Muster zu überprüfen.

19 Zusammenfassung - Teil IV

Die katalytische Reduktion von NO und O₂ durch H₂ wurde im 10⁻⁶ mbar- und 10⁻⁵ mbar-Bereich an mikrostrukturierten Pt(100)/Rh- und Rh(110)/Pt-Einkristalloberflächen untersucht. Als räumlich auflösende Methoden wurden das Photoelektronen Emissionsmikroskop (PEEM) und das Raster-Röntgen-Photoemissions-Mikroskop (SPEM) verwendet. Während das PEEM lokale Unterschiede der Austrittsarbeit abbildet und daher keine direkten Informationen über die chemische Identität der Adsorbate liefert, ermöglicht das SPEM eine chemisch aufgelöste *in situ* Oberflächencharakterisierung.

Bei den katalytischen Reaktionen NO+H₂ und O₂+H₂ an den mikrostrukturierten Pt/Rh-Oberflächen zeigt sich eine starke Kopplung zwischen benachbarten Pt- und Rh-Domänen auf der Oberfläche:

Messungen an einem Rh(110)/Pt-Einkristall während der O₂+H₂-Reaktion zeigen, daß die lokale Reaktivität auf Rh(110)-Domänen von ihrer Ausdehnung abhängt. Rh(110)-Domänen geringer Breite zeigen bei identischen experimentellen Bedingungen eine höhere Aktivität in der bistabilen O₂+H₂-Reaktion als ausgedehnte Domänen. Das Verhalten kann auf sehr schnell diffundierenden, atomaren Wasserstoff zurückgeführt werden. Während bei Rhodium-Flächen großer Dimension eine Reaktion behindert ist, da die Wasserstoffadsorption durch eine hohe O-Bedeckung inhibiert ist, kann auf kleinen Rh-Domänen die Oberflächendiffusion von H_{ad} aus der Pt-Umgebung für eine Abreaktion der inhibierenden O-Bedeckung sorgen.

Die Grenzlinie zwischen Rhodium- und Platinflächen weist eine erhöhte katalytische Aktivität auf: So wurde auf allen untersuchten Pt/Rh-Einkristallen beobachtet, daß Reaktionsfronten in der O₂+H₂- und NO+H₂-Reaktion vorzugsweise von der Grenze zwischen Pt- und Rh-Flächen ausgehen, d. h. über diesen Effekt läßt sich die Nukleation von chemischen Wellen kontrollieren. Chemische Wellen der NO+H₂-Reaktion auf einem Pt(100)/Rh-Einkristall wurden mittels SPEM abgebildet. Die Reaktionsfronten initiieren einen Übergang von dem inak-

tiven, sauerstoffbedeckten Zustand ($\theta_{\text{O}}=0.25$, $\theta_{\text{N}}=0$) und dem reaktiven, teilweise stickstoffbedeckten Zustand ($\theta_{\text{O}}=0$, $\theta_{\text{N}}=0.06$). Es zeigen sich auch synergetische Effekte in der Abreaktion von Kohlenstoff, der auf Pt in der Nachbarschaft zu Rh leichter entfernt wird.

Aus der nichtlinearen Dynamik ist bekannt, daß Reaktionssysteme mit einem schnell diffundierenden Inhibitor und einem langsam diffundierenden Aktivator stationäre Konzentrationsmuster ausbilden können, sogenannte „Turing-Strukturen“. In der O_2+H_2 -Reaktion an einer mit Pt bedampften mikrostrukturierten Rh(110)-Oberfläche wurden in einem in-situ Experiment stationäre Konzentrationsmuster in einer katalytischen Oberflächenreaktion beobachtet, deren Eigenschaften auf Turing-Strukturen hindeuten. Die O_2+H_2 -Reaktion ist auf beiden Metallen, Pt wie Rh, bistabil. Durch Kopplung mit schnell diffundierendem Wasserstoff entstehen stationäre Konzentrationsmuster, deren Ausbildung größen- und geometrieabhängig ist. Zusätzlich tritt durch die schnelle Diffusion entlang der $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung von Rh(110) eine Symmetriebrechung des Kreises auf. Die hellen Bereiche, die man in den Pt-Domänen sieht, kann man *Subsurface-Sauerstoff* zuordnen. SPEM-Messungen zeigten, daß die hohe Sauerstoffkonzentration in diesen Bereichen mit einer Anreicherung von Rh verbunden ist. Diese Anreicherung, die auf O-induzierter Segregation von Rh im Pt-Film beruht, ist reversibel, und sie ist entscheidend für die Ausbildung der Strukturen, die sich mechanistisch sehr einfach erklären läßt.

20 Abschließende Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, wie sich die nicht-linearen Charakteristiken heterogen katalysierter Reaktionen an Einkristalloberflächen ausnutzen lassen, um Ausbeute und Selektivität der Reaktionen zu steuern. Für diese Untersuchungen stellten sich die katalytische Reduktion von NO und O₂ durch CO oder H₂ an Pt- und Rh-Einkristalloberflächen unter mehreren Gesichtspunkten als ideale Systeme dar: Zu der Kinetik der verschiedenen Reaktionssysteme existierten bereits vor Beginn dieser Arbeiten detaillierte Untersuchungen, die eine Vielzahl nicht-linearer Phänomene beschreiben. Die dort gefundenen Effekte reichen von kinetischer Multistabilität über kinetische Oszillationen bis zu raumzeitlicher Musterbildung. Während die meisten dieser Arbeiten im Kontext der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Nichtlinearen-Dynamik zu sehen sind, haben die genannten Reaktionen doch eine große technologische Bedeutung bei der Abgasreinigung von den Umweltgiften CO und NO. Schließlich stehen in den Reaktionen NO+H₂ und NO+CO+O₂ verschiedene konkurrierende Reaktionskanäle offen, die zu unerwünschten oder erwünschten Produkten führen, und deren Beeinflussung angestrebt wird.

Zwei Wege wurden in dieser Arbeit eingeschlagen, Möglichkeiten für die Steuerung katalytischer Reaktionen zu finden. Zum einen bediente man sich einer nicht-stationären Reaktionsführung, bei der Versuchparameter wie die Partialdrücke der Reaktanden extern periodisch moduliert werden. Zum anderen wurde versucht, mittels einer räumlichen Modulation der Katalysatoroberfläche durch Aufdampfen von Metallfilmen mit bestimmten Mustern ein katalytisches Substrat im sub-Millimeterbereich räumlich zu strukturieren und dadurch die katalytische Reaktion zu beeinflussen.

Bei der periodischen Partialdruckmodulation des Reduktionsmittels in den katalytischen Reaktionen NO+CO, NO+H₂ und NO+CO+O₂ an Pt(100) konnte gezeigt werden, daß durch die Wahl der Modulationsfrequenz sowohl die Ausbeute als auch die Selektivität der Reaktionen gesteuert werden kann. Die integralen Reaktionsraten liegen bei geeigneter Wahl der Modulationsfrequenz erheblich über dem stationären Wert, der sich bei konstant gehaltenen Partialdrücken ein-

gestellt. Bei $p(\text{CO})$ -Modulation im Reaktionssystem $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$ kann über die Wahl der Modulationsfrequenz die Selektivität der CO-Oxidation über weite Bereiche eingestellt werden. Bei großer und sehr kleiner Modulationsfrequenz erfolgt die CO-Oxidation vorzugsweise durch NO, bei dazwischenliegenden Frequenzen wird CO fast ausschließlich mit O_2 umgesetzt.

Die Schlüsselstellung bei den genannten Effekten nimmt der strukturelle Phasenübergang des Pt(100)-Substrates von der 1×1 Volumengeometrie zu einer quasi-hexagonalen (hex-)Oberfläche ein. Die mittlere Reaktionsrate während der periodischen Partialdruckmodulation kann mit der Anzahl der Defekte korreliert werden, die im Zuge der strukturellen Umwandlung entstehen.

Mit den *in situ* Techniken Photoemissions Elektronenmikroskopie (PEEM) und Raster-Röntgen-Photoemissionsmikroskopie (SPEM) wurden die katalytischen Reaktionen $\text{NO} + \text{H}_2$ und $\text{O}_2 + \text{H}_2$ an mikrostrukturierten Pt/Rh-Einkristalloberflächen untersucht. Die Experimente zeigen, daß eine diffusive Kopplung und Effekte der Pt/Rh-Grenze signifikant das dynamische Verhalten dieser Katalysatoren beeinflussen. Eine herausragende katalytische Aktivität zeigt die Pt/Rh-Grenzlinie: Die Nachbarschaft von Rh-Domänen verhindert eine Kohlenstoffvergiftung auf angrenzenden Pt-Flächen. Reaktionsfronten nukleieren vorzugsweise an den Domänengrenzen. Mesoskopische Größeneffekte werden bei der lokalen Reaktivität der Oberfläche gefunden, die auf einen diffusiven Austausch von atomarem Wasserstoff mit benachbarten Domänen zurückgeführt werden können. So wird bei der bistabilen $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion an Rh(110)/Pt-Mikrostrukturen das Reaktionsverhalten durch die Größe der Rh-Domänen gesteuert.

Die stationären Konzentrationsmuster bei der $\text{O}_2 + \text{H}_2$ -Reaktion auf den Pt-Domänen von Rh(110)/Pt-Mikrostrukturen belegen, daß das katalytisch aktive Substrat bei katalytischen Reaktionen keinesfalls als statisch angesehen werden kann. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verändert sich die Oberflächensammensetzung der Pt-Flächen aufgrund einer sauerstoffinduzierten Rh-Segregation. Eine einfache mechanistische Überlegung legt nahe, daß diese Instabilität der Oberfläche, gekoppelt mit schnell diffundierendem atomarem

Wasserstoff, die stationären Konzentrationsmuster verursacht.

Es ist demonstriert worden, daß eine kontrollierte Nukleation von Reaktionsfronten sowie eine Beeinflussung der lokalen katalytischen Aktivität durch die Umgebung durch mikrostrukturierte Katalysatoroberflächen erzielt werden kann. Da diese Effekte größenabhängig sind, können sie potentiell über eine geeignet strukturierte Oberfläche gesteuert werden. Insbesondere schnell diffundierender Wasserstoff weist den Weg in Richtung einer rationalen Katalysatorentwicklung, bei der Oberflächen mit Quellen und Senken für Wasserstoff entworfen werden können. Wenngleich die Realisierung eines solchen Konzeptes in größerem Maßstab nicht abzusehen ist, so bietet die UHV-Technik schon heute die Möglichkeit, diese dynamischen Effekte in der heterogenen Katalyse systematisch zu untersuchen.

TEIL V

ANHANG

Liste der verwendeten Abkürzungen

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
A/F	Air to Fuel Ratio
IM	Ionisationsmanometer
L	Einheit: Langmuir, $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
ML	Monolage
OSA	Order Selecting Aperture
PEEM	Photoelektronen-Emissions-Mikroskop
QMS	Quadropol-Massenspektrometer
SAES	Scanning-Auger-Elektron-Spektroskopie
SPEM	Scanning-Photoelectron-Microscopy
STM	Scanning-Tunnelling-Microscopy
TPR	Temperature-Programmed Reaction
TDS	Thermo-Desorptionsspektroskopie
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
XPS	X-ray-Photoelectron-Spectroscopy
ZP	Zonenplatte

Literaturverzeichnis

- [1] D. Goetz (Hrsg.), *Selbstorganisation chemischer Strukturen; Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 272*, Akademische Verlagsges., Leipzig, 1987.
- [2] R. J. Field und F. W. Schneider, *Oszillierende chemische Reaktionen und nichtlineare Dynamik*, Chemie in unserer Zeit **22**, 17 – 29 (1988).
- [3] G. Gerisch und B. Hess, *Cyclic-AMP-Controlled Oscillations in Suspended Dictyostelium Cells: Their Relation to Morphogenetic Cell Interactions*, Proc. Nat. Acad. Sci. (Wash.) **71**, 2118 – 2122 (1974).
- [4] H. Haken, *A Nonlinear Theory of Laser Noise and Coherence. I*, Z. Phys. **181**, 96 – 124 (1964).
- [5] R. Imbihl und G. Ertl, *Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis*, Chem. Rev. **95**, 697 – 733 (1995).
- [6] P. Hugo, *Stabilität und Zeitverhalten von Durchfluß-Kreislauf-Reaktoren*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **74**, 121 – 127 (1970).
- [7] H. Beusch, P. Fieguth und E. Wicke, *Thermisch und kinetisch verursachte Instabilitäten im Reaktionsverhalten einzelner Katalysatorkörner*, Chem. Ing. Tech. **44**, 445 – 496 (1972).
- [8] E. Wicke, *Instabile Reaktionszustände bei der heterogen Katalyse*, Chem. Ing. Tech. **46**, 365 – 404 (1974).
- [9] F. Schüth, B. E. Henry und L. D. Schmidt, *Oscillatory Reactions in Heterogeneous Catalysis*, Adv. Catal. **39**, 51 – 127 (1993).
- [10] G. Ertl, *Oscillatory Catalytic Reactions at Single-Crystal Surfaces*, Adv. Catal. **37**, 213 – 277 (1990).
- [11] L. F. Razón und R. A. Schmitz, *Intrinsically Unstable Behavior during the Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum*, Catal. Rev. -Sci. Eng. **28**, 89 – 164 (1986).
- [12] R. Imbihl, *Oscillatory Reactions on Single Crystal Surfaces*, Prog. Surf. Sci. **44**, 185 – 343 (1993).
- [13] I. Kevrekidis, L. D. Schmidt und R. Aris, *Rate multiplicity and oscillations in single species surface reactions*, Surf. Sci. **137**, 151 – 166 (1984).
- [14] G. Ertl, *Oscillatory Kinetics and Spatio-Temporal Self-Organization in Reactions at Solid Surfaces*, Science **254**, 1750 – 1755 (1991).

- [15] M. Eiswirth und G. Ertl, in *Chemical Waves and Patterns*, R. Kapral und K. Showalter, Ed., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1995, Chap. 14.
- [16] H. H. Rotermund, W. Engel, S. Jakubith, A. von Oertzen und G. Ertl, *Methods and application of UV photoelectron microscopy in heterogeneous catalysis*, *Ultramicrosc.* **36**, 164 – 172 (1991).
- [17] H. H. Rotermund, S. Jakubith, A. von Oertzen und G. Ertl, *Solitons in a Surface Reaction*, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3083 – 3086 (1991).
- [18] S. Jakubith, H. H. Rotermund, W. Engel, A. von Oertzen und G. Ertl, *Spatiotemporal Concentration Patterns in a Surface Reaction: Propagating and Standing Waves, Rotating Spirals, and Turbulence*, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3013 – 3016 (1990).
- [19] F. Mertens und R. Imbihl, *Square chemical waves in the catalytic reaction $NO + H_2$ on a rhodium(110) surface*, *Nature* **370**, 124 – 126 (1994).
- [20] M. Jakubith, *Chemische Verfahrenstechnik*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991.
- [21] Y. S. Matros, *Mathematische Modellierung chemischer Reaktoren — Entwicklung und Einbindung neuer Technologien*, *Angew. Chem.* **102**, 1274 – 1285 (1990).
- [22] A. A. Adesina, R. R. Hudgins und P. L. Silveston, *Fischer-Tropsch synthesis under periodic operation*, *Catal. Today* **25**, 127 – 144 (1995).
- [23] K. Klusáček und Stuchlý, *Increasing of carbon monoxide methanation rate by forced feed composition cycling*, *Catal. Today* **25**, 169,174 (1995).
- [24] M. C. Bjorklund und R. W. Carr, *The simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor: a catalytic and separative reactor*, *Catal. Today* **25**, 159 – 168 (1995).
- [25] H. Amariglio, P. Paréja und A. Amariglio, *Periodic operation of a catalyst as a means of overcoming a thermodynamic constraint. The case of methane homologation on metals*, *Catal. Today* **25**, 113 – 125 (1995).
- [26] P. Silveston, R. R. Hudgins und A. Renken, *Periodic operation of catalytic reactors — introduction and overview*, *Catal. Today* **25**, 91 – 112 (1995).
- [27] K. C. Taylor, *Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems*, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **35**, 457 – 481 (1993).
- [28] A. Cybulski und J. A. Moulijn, *Monoliths in Heterogeneous Catalysis*, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **36**, 179 – 270 (1994).

- [29] M. Shelef und G. W. Graham, *Why Rhodium in Automotive Three-Way Catalysts*, Catal. Rev. -Sci. Eng. **36**, 433 – 457 (1994).
- [30] J. M. Gohndrone und R. I. Masel, *A TPD Study of Nitric Oxide Decomposition on Pt(100), Pt(411) and Pt(211)*, Surf. Sci. **209**, 44 – 56 (1989).
- [31] R. J. Gorte, L. D. Schmidt und L. Gland, *Binding States and Decomposition of NO on Single Crystal Planes of Pt*, Surf. Sci. **109**, 367 – 380 (1981).
- [32] R. J. Gorte und L. Gland, *Nitric oxide adsorption on the Pt(110) surface*, Surf. Sci. **102**, 348 – 358 (1981).
- [33] Gland. J. L. und B. A. Sexton., *Nitric Oxide Adsorption on the Pt(111) Surface*, Surf. Sci. **94**, 355 – 368 (1980).
- [34] A. S. Mikhailov, *Foundation of Synergetics I — Distributed Active Systems*, Springer, Berlin, 1990.
- [35] A. M. Turing, *The Chemical Basis of Morphogenesis*, Phil. Trans. R. Soc. **237**, 37 – 72 (1952).
- [36] J. D. Murray, *Mathematical Biology*, Springer, Berlin, 1990.
- [37] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade und P. De Kepper, *Experimental Evidence of a Sustained Standing Turing-Type Nonequilibrium Chemical Pattern*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2953 – 2955 (1990).
- [38] Q. Ouyang und H. L. Swinney, *Transition from a uniform state to hexagonal and stripped Turing patterns*, Nature **352**, 610 – 612 (1991).
- [39] I. Lengyel und I. R. Epstein, *Modeling of Turing Structures in the Chlorite-Iodid-Malonic Acid-Starch Reaction System*, Science **251**, 650 – 652 (1990).
- [40] R. Imbihl, *Turing structures in catalytic surface reactions: The faceting of Pt(110) in CO+O₂*, Mod. Phys. Lett. B **6**, 493 – 505 (1992).
- [41] R. Imbihl, A. E. Reynolds und D. Kaletta, *Model for the Formation of a Microscopic Turing Structure: The Faceting of Pt(110) during Catalytic Oxidation of CO*, Phys. Rev. Lett. **67**, 275 – 278 (1991).
- [42] J. Falta, R. Imbihl und M. Henzler, *Spatial Pattern Formation in a Catalytic Surface Reaction: The Faceting of Pt(110) in CO+O₂*, Phys. Rev. Lett. **64**, 1409 – 1412 (1990).
- [43] S. Ladas, R. Imbihl und G. Ertl, *Microfacetting of a Pt(110) Surface During Catalytic CO Oxidation*, Surf. Sci. **197**, 153 – 182 (1988).
- [44] S. Ladas, R. Imbihl und G. Ertl, *Kinetic oscillations and faceting during the catalytic CO oxidation on Pt(110)*, Surf. Sci. **198**, 42 – 68 (1988).

- [45] J. Boissonade, E. Dulos und P. de Kepper, in *Chemical Waves and Patterns*, R. Kapral und K. Showalter, Ed., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1995, Chap. 7.
- [46] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Publisher, Weinheim, 1985.
- [47] M. Henzler und Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [48] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Steinkopf/Springer, Darmstadt/Berlin, 1991.
- [49] H. Herz, H. Conrad und Küppers, *Thermocouple-controlled temperature programmer for flash desorption spectroscopy*, J. Phys. Sci. Instrum. **12**, 369 – 271 (1979).
- [50] W. Świąch, B. Rausenberger, W. Engel, A. M. Bradshaw und E. Zeitler, *In-situ studies of heterogeneous reactions using mirror electron microscopy*, Surf. Sci. **294**, 297 – 307 (1993).
- [51] H. H. Rotermund, *Imaging of dynamic processes on surfaces by light*, Surf. Sci. Rep. **29**, 265 – 366 (1997).
- [52] V. Gorodetskii, J. H. Block, W. Drachsel und M. Ehsasi, *Oscillations in the carbon monoxideoxidation on platinum surfaces observed by field electron microscopy*, Appl. Surf. Sci. **67**, 198 – 205 (1993).
- [53] V. K. Medvedev, Yu. Suchorski und J. H. Block, *Oscillations of the CO oxidation on Rh induced by field-controlled Li coadsorption*, Surf. Sci. **343**, 169 – 175 (1995).
- [54] H. H. Rotermund, G. Haas, R. U. Franz, R. M. Tromp und G. Ertl, *Imaging Pattern Formation in Surface Reactions from Ultrahigh Vacuum up to Atmospheric Pressures*, Science **270**, 608 – 610 (1995).
- [55] G. Haas, U. Franz, H. H. Rotermund, R. M. Tromp und G. Ertl, *Imaging surface reactions with light*, Surf. Sci. **352/354**, 1003 – 1006 (1995).
- [56] W. Engel, M. E. Kordesch, H. H. Rotermund, S. Kubala und A. v. Oertzen, *A UHV-compatible photoelectron emission microscope for applications in surface science*, Ultramicroscopy **36**, 148 – 153 (1991).
- [57] O. H. Griffith und W. Engel, *Historical perspective and current trends in emission microscopy, mirror electron microscopy and low-energy electron microscopy*, Ultramicroscopy **36**, 1 – 28 (1991).

- [58] L. Casalis, W. Jark, M. Kiskinova, D. Lonza, P. Melpignano, D. Morris, R. Rosei, A. Savoia, A. Abrami, C. Fava, P. Furlan, R. Pugliese, D. Vivoda, G. Sandrin, F.-Q. Wei, S. Contarini, L. DeAngelis, C. Gariazzo, P. Nataletti und G. R. Morrison, *ESCA microscopy beamline at ELLETRA*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 4870 – 4875 (1995).
- [59] M. Marsi, L. Casalis, L. Gregoratti, S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac, D. Lonza und M. Kiskinova, *ESCA Microscopy at ELETTRA: what it is like to perform spectromicroscopy experiments on a third generation synchrotron radiation source*, Journ. El. Spect. and rel. Phenom. **84**, 73 – 83 (1997).
- [60] S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac und M. Kiskinova, *Artefact Formation in Scanning Photoelectron Emission Microscopy*, Ultramicroscopy **75**, 35 – 51 (1998).
- [61] C. Gerthsen, H. O. Kneser und H. Vogel, *Physik*, Springer, Berlin, 1986.
- [62] N. Hartmann, Dissertation, Freie Universität Berlin (1997).
- [63] R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton und G. Ertl, *The interaction of CO and Pt(100). I. Mechanism of adsorption and Pt phase transition*, J. Chem. Phys. **78**, 7437 – 7447 (1983).
- [64] F. Mertens, Dissertation, Freie Universität Berlin (1995).
- [65] M. P. Seah, *The Quantitative Analysis of Surfaces by XPS: A Review*, Surf. Interface Anal. **2**, 222 – 239 (1980).
- [66] M. P. Seah und W. A. Dench, *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces*, Surf. Interface Anal. **1**, 2 – 11 (1979).
- [67] J. J. Yeh und I. Lindau, *Atomic Subshell Photoionisation Cross Sections and Asymmetry Parameters: $1 \leq Z \leq 103$* , Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**, 1 – 155 (1985).
- [68] *Practical Surface Analysis*, M. P. Seah und D. Briggs, Ed., Wiley, Chichester, 1990.
- [69] G. K. Wertheim und S. B. Diczenco, *Least-Squares Analysis of Photoemission Data*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **37**, 57 – 67 (1985).
- [70] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Phys. Rev. B **5**, 4709 – 4714 (1972).
- [71] H. E. Bishop, *Practical Peak Area Measurements in X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Surf. Interface Anal. **3**, 272 – 274 (1981).

- [72] B. L. Maschhoff, K. R. Zavadil, K. W. Nebesny und N. R. Armstrong, *Quantitative surface electron spectroscopies: Application to the study of corrosion of metals and glasses*, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 907 – 913 (1988).
- [73] G. K. Wertheim, *Shape of core-electron photoemission spectra from metals*, Phys. Rev. B **25**, 1987 – 1989 (1982).
- [74] S. Hüfner und G. K. Wertheim, *Core-line asymmetries in the x-ray photoemission spectra of metals*, Phys. Rev. B **11**, 678 – 683 (1975).
- [75] G. K. Wertheim und P. H. Citrin, in *Photoemission in Solids, Vol. I, Topics in Applied Physics, No. 26*, M Cardona und L Ley, Ed., p. 197, Springer-Verlag, Berlin, 1978, Chap. 5.
- [76] P. Steiner, H. Höchst und S. Hüfner, in *Photoemission in Solids, Vol. II, Topics in Applied Physics, No. 27*, M Cardona und L Ley, Ed., p. 349, Springer-Verlag, Berlin, 1979, Chap. 7.
- [77] S. Doniach und Šunjić, *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*, J. Phys. C **3**, 285 – 291 (1970).
- [78] J. J. Joyce, M. Del Giudice und J. H. Weaver, *Quantitative Analysis of Synchrotron Radiation Photoemission Core Level Data*, J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena **49**, 31 – 45 (1989).
- [79] P. J. Crutzen, *Mein Leben mit O₃, NO_x und anderen YZO_x-Verbindungen (Nobel-Vortrag)*, Angew. Chem. **108**, 1879 – 1898 (1996).
- [80] J. H. Seinfeld, *Urban Air Pollution: State of the Science*, Science **243**, 745 – 752 (1989).
- [81] J. Lelieveld und P. J. Crutzen, *Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone*, Nature **343**, 227 – 233 (1990).
- [82] M. B. McElroy und R. J. Salawitch, *Changing Composition of the Global Stratosphere*, Science **243**, 763 – 770 (1989).
- [83] S. E. Schwartz, *Acid Deposition: Unraveling a Regional Phenomenon*, Science **243**, 753 – 763 (1989).
- [84] H. Bosch und F. Janssen, *Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides: A Review on the Fundamentals and Technology*, Catal. Today **2**, 369 – 532 (1988).
- [85] J. A. Miller und C. T. Bowman, *Mechanism and Modelling of Nitrogen Chemistry in Combustion*, Prog. Energy Combust. Sci **15**, 287 – 338 (1989).
- [86] J. Zeldovich, *The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions*, Acta Physicochim. URSS **21**, 577 – 628 (1946).

- [87] R. K. Hanson und S. Salimian, in *Combustion Chemistry*, W. C. Gardner (Jr.), Ed., Springer, Berlin, 1984, Chap. 6.
- [88] C. P. Fenimore, in *Thirteenth Symposium (International) on Combustion*, 373, The Combustion Institut, Pittsburgh, 1971, Vol. 13.
- [89] R. K. Lyon, *Method for Reduction of the Concentration of NO in Combustion Effluents using Ammonia*, U.S. Patent 3, **900**, 554 (1975).
- [90] R. A. Perry, *NO Reduction using Sublimation of Cyanuric Acid*, U.S. Patent 4, **731**, 231 (1988).
- [91] C. Orsenigo, A. Beretta, P. Forzatti, J. Svachula, E. Tronconi, F. Bregani und A. Baldacci, *Theoretical and experimental study of the interaction between NO_x reduction and SO₂ oxidation over DeNO_x-SCR catalysts*, Catal. Today **96**, 15 – 21 (1996).
- [92] J. Blanco, P. Avila, Bahamonde A., M. Yates, J. L. Belinchòn, E. Medina und A. Cuevas, *Influence of the operation time on the performance of a new SCR monolithic catalyst*, Catal. Today **27**, 9 – 13 (1996).
- [93] C. J. G. Grift, A. F. Woldhuis und O. L. Maaskant, *The Shell DENOX system for low temperature NO_x removal*, Catal. Today **27**, 23 – 27 (1996).
- [94] E. Hums, M. Joisten, R. Müller, R. Sigling und H. Spielmann, *Innovative lines of SCR catalysis: NO_x reduction for stationary diesel engine exhaust gas and dioxin abatement for waste incineration facilities*, Catal. Today **27**, 29 – 34 (1996).
- [95] I. Binder-Begsteiger, *Improved emission control due to a new generation of high-void-fraction SCR-DeNO_x catalysts*, Catal. Today **27**, 3 – 8 (1996).
- [96] J. C. Schlatter, R. M. Sinkevitch und P. J. Mitchell, *Laboratory Reactor System for Three-Way Automotive Catalyst Evaluation*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **22**, 51 – 56 (1983).
- [97] Umweltbundesamt, *Daten zur Umwelt — Der Zustand der Umwelt in Deutschland (Ausgabe 1997)*, Erich Schmidt Verlag & Co., Berlin, 1997.
- [98] P. L. Silveston, *Automotive exhaust catalysis under periodic operation*, Catal. Today **25**, 175 – 195 (1995).
- [99] K. C. Taylor, *Automobile Catalytic Converters*, Springer, Berlin, 1984.
- [100] Y. Uchida, R. Imbihl und G. Lehmpfuhl, *Surface topographical changes on Pt(100) and Pt(111) in the NO + CO reaction: a reflection electron microscopy study*, Surf. Sci. **275**, 253 – 264 (1992).

- [101] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton und G. Ertl, *Mechanism of an Adsorbate-Induced Surface Phase Transition: CO on Pt(100)*, Surf. Sci. **121**, L553 – L560 (1982).
- [102] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton und G. Ertl, *The interaction of CO and Pt(100). II. Energetic and kinetic parameters*, J. Chem. Phys. **78**, 7448 – 7458 (1983).
- [103] A. Hopkinson und D. A. King, *Surface restructuring dynamics in CO adsorption, desorption, and reaction with NO on Pt{100}*, Chem. Phys. **177**, 433 – 452 (1993).
- [104] A. Hopkinson, J. M. Bradley, X.-C. Guo und D. A. King, *Nonlinear Island Growth Dynamics in Adsorbate-Induced Restructuring of Quasihexagonal Reconstructed Pt(100) by CO*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1597 – 1600 (1993).
- [105] T. E. Jackman, J. A. Griffiths, K. Davies und P. R. Norton, *Absolute coverages and hysteresis phenomena associated with the CO-induced Pt(100) $hex \rightleftharpoons (1 \times 1)$ phase transition*, J. Chem. Phys. **79**, 3529 – 3533 (1983).
- [106] A. Hopkinson, X.-C. Guo, M. Bradley und D. A. King, *A molecular beam study of the CO-induced surface phase transition on Pt(100)*, J. Chem. Phys. **99**, 8262 – 8278 (1993).
- [107] D. A. King, *From supersonic beams and single crystal microcalorimetry to the control of catalytic reactions*, Stud. Surf. Sci. Catal. **109**, 79 – 89 (1997).
- [108] A. Borg, A.-M. Hilmen und E. Bergene, *STM studies of clean, CO- and O₂-exposed Pt(100)-hex-R0.7°*, Surf. Sci. **306**, 10 – 20 (1994).
- [109] Th. Fink, J.-P. Dath, M. R. Basset, R. Imbihl und G. Ertl, *The mechanism of the „explosive“ NO + CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling*, Surf. Sci. **245**, 96 – 110 (1991).
- [110] X.-C. Guo und D. A. King, *Measuring the absolute sticking probability at desorption temperatures*, Surf. Sci. **302**, L251 – L255 (1994).
- [111] P. Gardner, M. Tüshaus, R. Martin und A. M. Bradshaw, *The lifting of the Pt(100) surface reconstruction by NO adsorption*, Vacuum **41**, 304 – 306 (1990).
- [112] K. Mase und Y. Murata, *LEED study of NO adsorption-induced restructuring of a single-domain Pt(001) \times (20 \times 5) surface at 80 - 410 K*, Surf. Sci. **277**, 97 – 108 (1992).
- [113] E. Ritter, R. J. Behm, G. Pötschke und J. Winterlin, *Direct observation of a nucleation and growth process on an atomic scale*, Surf. Sci. **181**, 403 – 411 (1987).

- [114] Th. Fink, J.-P. Dath, R. Imbihl und G. Ertl, *Kinetic oscillations in the NO + CO reaction on Pt(100): Experiments and mathematical modeling*, J. Chem. Phys. **95**, 2109 – 2126 (1991).
- [115] H. P. Bonzel, G. Brodén und G. Pirug, *Structure Sensitivity of NO Adsorption on a Smooth and Stepped Pt(100) Surface*, J. Catal. **53**, 96 – 105 (1978).
- [116] G. Pirug, H. P. Bonzel, H. Hopster und H. Ibach, *Vibrational spectra of nitric oxide chemisorbed on Pt(100)*, J. Chem. Phys. **71**, 593 – 598 (1979).
- [117] S. Sugai, K. Takeuchi, T. Ban, H. Miki, K. Kawasaki und T. Kioka, *Adsorption and dissociation of NO on Pt(100) and (310) studied by AES, UPS, XPS*, Surf. Sci. **282**, 67 – 75 (1993).
- [118] T. Fink, Dissertation, Freie Universität Berlin (1990).
- [119] W. F. Banholzer, Y. O. Park, K. M. Mak und R. I. Masel, *A Model for the Plane to Plane Variations in Catalytic Activity seen during Nitric Oxide Decomposition on Platinum*, Surf. Sci. **128**, 176 – 190 (1983).
- [120] G. Kneringer und F. P. Netzer, *Adsorption Studies of Oxygen and Carbon Monoxide on a Pt(100) Surface*, Surf. Sci. **49**, 125 – 142 (1975).
- [121] X.-C. Guo, J. M. Bradley, A. Hopkinson und D. A. King, *O₂ interaction with Pt(100)-hex-R0.7°: scattering, sticking and saturation*, Surf. Sci. **310**, 163 – 182 (1994).
- [122] X.-C. Guo, J. M. Bradley, A. Hopkinson und D. A. King, *Dynamics of O₂ on Pt(100)-hex-R0.7°: activated adsorption with a strong surface temperature enhancement*, Surf. Sci. **292**, L786 – L790 (1993).
- [123] M. A. Barteau, E. I. Ko und R. J. Madix, *The Adsorption of CO, O₂, and H₂ on Pt(100)-(5×20)*, Surf. Sci. **102**, 99 – 117 (1981).
- [124] P. R. Norton, Griffiths und P. E. Binder, *Interaction of O₂ with Pt(100)*, Surf. Sci. **138**, 125 – 147 (1984).
- [125] R. Imbihl, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (1984).
- [126] K. Griffiths, T. E. Jackman, J. A. Davies und P. R. Norton, *Interaction of O₂ with Pt(100)*, Surf. Sci. **138**, 113 – 124 (1984).
- [127] J. Lauterbach, K. Asakura und H. H. Rotermund, *Subsurface oxygen on Pt(100): kinetics of the transition from chemisorbed to subsurface state and its reaction with CO, H₂ and O₂*, Surf. Sci. **313**, 52 – 63 (1994).

- [128] W. Adloch und H.-G. Lintz, *Instabilität und Oszillation der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion von CO mit NO an Platin im Knudsen-Gebiet*, Z. Phys. Chem. Neue Folge **103**, 207 – 211 (1976).
- [129] W. Adloch und H.-G. Lintz, *Die Kinetik der Reaktion zwischen NO und CO an polykristallinem Platin bei niedrigen Drucken. I. Messmethode und experimenteller Befund*, Surf. Sci. **78**, 58 – 68 (1978).
- [130] W. Adloch und H.-G. Lintz, *Die Kinetik der Reaktion zwischen NO und CO an polykristallinem Platin bei niedrigen Drucken. II. Deutung und Aufstellung einer Elementarreaktionensequenz*, Surf. Sci. **78**, 69 – 78 (1978).
- [131] W. Adloch, H.-G. Lintz und T. Weisker, *Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion von NO mit CO an Platin im Knudsengebiet*, Surf. Sci. **103**, 576 – 585 (1981).
- [132] S. P. Singh-Boparai und D. A. King, in *Proc. eth Int. Congr. Surf Sci.*, 403, Cannes, 1980.
- [133] M. W. Lesley und L. D. Schmidt, *Chemical Autocatalysis in the NO + CO Reaction on Pt(100)*, Chem. Phys. Lett. **102**, 459 – 463 (1983).
- [134] M. W. Lesley und L. D. Schmidt, *The NO + CO Reaction on Pt(100)*, Surf. Sci. **155**, 215 – 240 (1985).
- [135] S. B. Schwartz und L. D. Schmidt, *Is There a Single Mechanism of Catalytic Rate Oscillations on Pt?*, Surf. Sci. **183**, L269 – L278 (1987).
- [136] S. B. Schwartz und L. D. Schmidt, *The NO+CO reaction on clean Pt(100): Multiple steady states and oscillations*, Surf. Sci. **206**, 169 – 186 (1988).
- [137] Th. Fink, J.-P. Dath, M. R. Bassett, R. Imbihl und G. Ertl, *A new model for the ‘explosive’ NO + CO reaction on Pt(100)*, Vacuum **41**, 301 – 303 (1990).
- [138] Th. Fink, J.-P. Dath, R. Imbihl und G. Ertl, *The mechanism of kinetic oscillations in the NO+CO reaction on Pt(100)*, Surf. Sci. **251/252**, 985 – 989 (1991).
- [139] J.-P. Dath, R. Fink, Th. Imbihl und G. Ertl, *Periodic and random perturbation of a system exhibiting damped kinetic oscillations — Pt(100)/NO + CO*, J. Chem. Phys. **96**, 1582 – 1589 (1992).
- [140] R. Imbihl, T. Fink und K. Krischer, *Bifurcation analysis of the three-variable model for the NO+CO reaction on Pt surfaces*, J. Chem. Phys. **96**, 6236 – 6248 (1992).

- [141] J. W. Evans, H. H. Madden und R. Imbihl, *Modelling spatiotemporal behavior of the NO+CO reaction on Pt*, J. Chem. Phys. **96**, 4805 – 4807 (1992).
- [142] G. Vesper und R. Imbihl, *Spatial pattern formation in the catalytic NO + CO reaction on a cylindrical Pt single crystal*, Surf. Sci. **269,270**, 465 – 470 (1992).
- [143] G. Vesper und R. Imbihl, *Spatial pattern formation in the oscillatory NO+CO reaction on a Pt(100) surface and its vicinal orientations*, J. Chem. Phys. **96**, 7155 – 7163 (1992).
- [144] G. Vesper, F. Mertens, A. S. Mikhailov und R. Imbihl, *Global Coupling in the Presence of Defects: Synchronization in an Oscillatory Surface Reaction*, Phys. Rev. Lett. **71**, 935 – 938 (1993).
- [145] G. Vesper, P. A. Thiel und R. Imbihl, *Homogeneous and Heterogeneous Front Nucleation in a Bistable Surface Reaction: The NO + CO Reaction on a Cylindrical Pt Crystal*, J. Phys. Chem. **98**, 2148 – 2151 (1994).
- [146] R. Imbihl und G. Vesper, *Synchronization in oscillatory surface reactions on single crystal surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 2170 – 2175 (1994).
- [147] G. Vesper und R. Imbihl, *Synchronisation and spatiotemporal self-organisation in the NO+CO reaction on Pt(100). II. Synchronized oscillations on the hex-substrate*, J. Chem. Phys. **100**, 8492 – 8500 (1994).
- [148] G. Vesper und R. Imbihl, *Synchronisation and spatiotemporal self-organisation in the NO + CO reaction on Pt(100). I. Unsynchronized oscillations on the 1×1 substrate*, J. Chem. Phys. **100**, 8483 – 8491 (1994).
- [149] W. F. Banholzer und R. I. Masel, *A Reflection-Absorption Infrared Study of Carbon Monoxide and Nitric Oxide Adsorption on Platinum (100)*, Surf. Sci. **137**, 339 – 360 (1984).
- [150] W. Hösler, E. Ritter und R. J. Behm, *Topological Aspects of the (1×1) ⇌ “Hexagonal” Phase Transition on Pt(100)*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90**, 205 – 208 (1986).
- [151] R. J. Behm, W. Hösler, E. Ritter und G. Binnig, *Correlation between Domain Boundaries and Surface Steps: A Scanning-Tunneling-Microscopic Study on Reconstructed Pt(100)*, Phys. Rev. Lett. **56**, 228 – 231 (1986).
- [152] A. E. Reynolds, D. Kaletta, G. Ertl und R. J. Behm, *Computer Simulation of the Adsorbate-Induced Structural Transformation of Pt(100)*, Surf. Sci. **218**, 452 – 466 (1989).

- [153] J. L. Gland, *Adsorption and Decomposition of Nitric Oxide on a Stepped Platinum Single Crystal Surface*, Surf. Sci. **71**, 327 – 350 (1978).
- [154] H. Hopster, H. Ibach und G. Comsa, *Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Stepped Platinum(111) Surfaces*, J. Catal. **46**, 37 – 48 (1977).
- [155] N. P. Magtoto und H. H. Richardson, *Infrared Reflection-Adsorption Spectroscopy of Adsorbates during the Pt(100)-Mediated Reduction of NO with Coadsorption of CO*, J. Phys. Chem. **100**, 8482 – 8486 (1996).
- [156] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller und W. Brenig, *Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Theory*, J. Chem. Phys. **83**, 1578 – 1587 (1995).
- [157] M. Gruyters, T. Ali und D. A. King, *Modelling temporal kinetic oscillations for CO oxidation on Pt(100). The (1×1)-CO island growth rate power law model*, Chem. Phys. Lett. **232**, 1 – 6 (1995).
- [158] A. Hopkinson und D. A. King, *Modelling the CO-induced Surface Phase Transition on Pt{100}: Implications for Kinetic Oscillations*, Farady Discuss. **96**, 255 – 264 (1993).
- [159] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner, *A molecular beam study of the catalytic oxidation of CO on a Pt(111) surface*, J. Chem. Phys. **73**, 5862 – 5873 (1980).
- [160] K. Heinz, E. Lang, K. Strauss und K. Müller, *Observation of the structural transition Pt(100) 1×1 → hex by LEED intensities*, Appl. Surf. Sci. **11/12**, 611 – 624 (1982).
- [161] A. T. Pasteur, X.-C. Guo, T. Ali, M. Gruyters und D. A. King, *Characterisation and O₂ titration of CO islands on Pt(100): helium atom scattering and reactive sticking probability measurements*, Surf. Sci. **366**, 564 – 578 (1996).
- [162] A. Renken, *Instationäre Prozeßführung kontinuierlicher Reaktoren*, Chem. Ing. Tech. **54**, 571 – 580 (1982).
- [163] Yu. Sh. Matros und G. A. Bunimovich, *Reverse-Flow Operation in Fixed Bed Catalytic Reactors*, Catal. Rev. -Sci. Eng. **38**, 1 – 68 (1996).
- [164] C. Howitt, V. Pitchon, F. Garin und G. Mire, *How a Three-Way Catalyst is Affected Under Transient Conditions: A Study of Pt-Rh/Al₂O₃ Catalyst*, Stud. Surf. Sci. Catal. **96**, 149 – 161 (1995).
- [165] H. Muraki, K. Yokota und Y. Fujitani, *Nitric Oxide Reduktion Performance of Automotive Palladium Catalysts*, Angew. Chem. **48**, 93 – 105 (1989).

- [166] L. L. Hegedus, C. C. Chang, D. J. McEwen und E. M. Sloan, *Response of Catalyst Surface Concentrations to Forced Concentration Oscillations in the Gas Phase. The NO, CO, O₂ System over Pt-Alumina*, Ind. Eng. Chem. Fundam. **19**, 367 – 373 (19980).
- [167] H. k. Abdul-Kareem, A. K. Jain, P. L. Silveston und R. R. Hudgins, *Harmonic behaviour of the rate of catalytic oxidation of CO under cycling conditions*, Chem. Eng. Sci. **35**, 273 – 282 (1980).
- [168] G. Vaporciyan, A. Annapragada und E. Gulari, *Rate enhancement and quasi-periodic dynamics during forced concentration cycling of CO and O₂ over supported Pt-SnO₂*, Chem. Eng. Sci. **43**, 2957 – 2966 (1988).
- [169] S. H. Oh, K. Baron, J. C. Cavendish und L. L. Hegedus, in *ACS Symposium Series - Chemical Reaction Engineering*, 460, Weekman Jr., V. W. and Luss, D., Houston, 1978, Vol. 65.
- [170] A. K. Jain, R. R. Hudgins und P. L. Silveston, *Adsorption/Desorption Models: How Useful For Predicting Reaction Rates Under Cyclic Operation*, Can. J. Chem. Eng. **61**, 46 – 49 (1983).
- [171] M. B. Cutlip, C. J. Hawkins, D. Mukesh, W. Morton und C. N. Kenney, *Modelling of forced periodic oscillations of carbon monoxide oxidation over platinum catalyst*, Chem. Eng. Commun. **22**, 329 – 344 (1983).
- [172] E. Gulari, X. Zhou und C. Sze, *Catalytic oxidation of carbon monoxide under periodic and transient operation*, Catal. Today **25**, 145 – 157 (1995).
- [173] M. A. McKarnin, L. D. Schmidt und R. Aris, *Forced oscillations of a self-oscillating bimolecular surface reaction model*, Proc. R. Soc. Lond. A **417**, 363 – 388 (1988).
- [174] H. Kasai, T. Yamamoto und A. Okiji, *On the nonlinear Dynamics in the oxidation of CO on Pt(100) and Pt(110) surfaces: Forced oscillations*, Surf. Sci. **220**, L709 – L713 (1989).
- [175] M. Eiswirth und G. Möller, P. Ertl, *Periodic forcing of the oscillatory CO oxidation on Pt single-crystal surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1882 – 1884 (1989).
- [176] M. Eiswirth, P. Möller und G. Ertl, *Periodic Perturbations of the oscillatory CO oxidation on Pt(110)*, Surf. Sci. **208**, 13 – 33 (1989).
- [177] K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund und G. Ertl, *Modification of spatiotemporal pattern formation in an excitable medium by continuous variation of its intrinsic parameters: CO oxidation on Pt(110)*, Phys. Rev. B **50**, 8043 – 8046 (1994).

- [178] K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund und G. Ertl, *Spatiotemporal concentration patterns associated with the catalytic oxidation of CO and Au covered Pt(110) surfaces*, J. Chem. Phys. **102**, 8175 – 8184 (1995).
- [179] K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund und G. Ertl, *Spatio-temporal pattern formation during catalytic CO oxidation on a Pt(100) surface modified with submonolayers of Au*, Surf. Sci. **374**, 125 – 141 (1997).
- [180] M. D. Graham, M. Bär und I. G. Kevrekidis, *Catalysis on microstructured surfaces: Pattern formation during CO oxidation in complex Pt domains*, Phys. Rev. E **52**, 76 – 93 (1995).
- [181] G. Haas, M. Bär, I. G. Kevrekidis, P. B. Rasmussen, H.-H. Rotermund und G. Ertl, *Observation of Front Bifurcations in Controlled Geometries: From One to Two Dimensions*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3560 – 3563 (1995).
- [182] M. D. Graham, I. G. Kevrekidis, K. Asakura, J. Lauterbach, K. Krischer, H.-H. Rotermund und G. Ertl, *Effects of Boundaries on Pattern Formation: Catalytic Oxidation of CO on Platinum*, Science **264**, 80 – 82 (1994).
- [183] M. Bär, A. K. Bangia, I. G. Kevrekidis, G. Haas, H.-H. Rotermund und G. Ertl, *Composite Catalyst Surfaces: Effekt of Inert and Active Heterogeneities on Pattern Formation*, J. Phys. Chem. **100**, 19106 – 19117 (1996).
- [184] N. Hartmann, M. Bär, I. G. Kevrekidis, K. Krischer und R. Imbihl, *Rotating Chemical Waves in Small Circular Domains*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1384 – 1387 (1996).
- [185] J. Lauterbach, K. Asakura, H. H. Rasmussen, P. B. and Rotermund, M. Bär, M. D. Graham, I. G. Kevrekidis und G. Ertl (unveröffentlicht).
- [186] M. Kolodziejczyk, R. E. R. Colen, M. Berdau, B. Delmon und J. H. Block, *CO oxidation on a copper-modified Pt(111) surface*, Surf. Sci. **375**, 235 – 249 (1997).
- [187] J. Lauterbach, G. Haas, H. H. Rotermund und G. Ertl, *Spatio-temporal pattern formation on polycrystalline platinum surfaces during catalytic CO oxidation*, Surf. Sci. **294**, 116 – 130 (1993).
- [188] V. Gorodetskii, J. Lauterbach, H. H. Rotermund, J. H. Block und G. Ertl, *Reaction-diffusion waves from coupling between adjacent crystal planes in heterogeneous catalysis*, Nature **370**, 276 – 279 (1994).
- [189] J. Lauterbach, Dissertation, Freie Universität Berlin (1994).
- [190] A. K. Bangia, M. Bär, I. G. Kevrekidis, M. D. Graham, H.-H. Rotermund und G. Ertl, *Catalysis on Microcomposite Surfaces*, Chem. Eng. Sci. **51**, 1757 – 1765 (1996).

- [191] M. Bär, I. G. Kevrekidis, H.-H. Rotermund und G. Ertl, *Pattern formation in composite excitable media*, Phys. Rev. E **52**, 5739 – 5742 (1995).
- [192] P. W. Jacobs, F. H. Ribeiro und G. A. Somorjai, *New model catalysts: uniform platinum cluster arrays produced by electron beam lithography*, Catal. Lett. **37**, 131 – 136 (1996).
- [193] M. X. Yang, P. W. Jacobs, C. Yoon, L. Muray, E. Anderson, D. Attwood und G. A. Somorjai, *Thermal stability of uniform silver clusters prepared on oxidized silicon and aluminium surfaces by electron beam lithography in oxidizing and reducing ambients*, Catal. Lett. **45**, 5 – 13 (1997).
- [194] N. M. H. Janssen, Dissertation, Rijksuniversiteit te Leiden (1996).
- [195] N. M. H. Janssen, A. Schaak, B. E. Nieuwenhuys und R. Imbihl, *Unusual behaviour of chemical waves in the $NO+H_2$ reaction over $Rh(111)$: long range diffusion and formation of patches with reduced work funktion*, Surf. Sci. **364**, L555 – L562 (1996).
- [196] H. Wohlgemuth, Dissertation, Freie Universität Berlin (1994).
- [197] G. Comelli, V. R. Dhanak, M. Kiskinova, N. Pangher, G. Paolucci, K. C. Prince und R. Rosei, *Adsorption of oxygen on $Rh(110)$: a LEED, Auger electron spectroscopy and thermal desorption study*, Surf. Sci. **260**, 7 – 13 (1992).
- [198] G. Comelli, V. R. Dhanak, M. Kiskinova, G. Paolucci, K. C. Prince und R. Rosei, *Adsorption of oxygen on $Rh(110)$ and reactivity of different overlayer structures*, Surf. Sci. **269/270**, 360 – 364 (1992).
- [199] M. Bowker, Q. Guo und R. Joyner, *CO and O_2 adsorption on $Rh(110)$* , Surf. Sci. **253**, 33 – 43 (1991).
- [200] K. Christmann, M. Ehsasi, W. Hirschwald und J. H. Block, *Hydrogen on Rhodium (110): The Formation of a High-Density Chemisorbed Phase*, Chem. Phys. Lett. **131**, 192 – 196 (1986).
- [201] M. Ehsasi und K. Christmann, *The Interaction of Hydrogen with a Rhodium (110) Surface*, Surf. Sci. **194**, 172 – 198 (1988).
- [202] K. Christmann, *Interaction of Hydrogen with Solid Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **9**, 1 – 163 (1988).
- [203] F. Mertens und R. Imbihl, *Parameter-dependent anisotropy of front propagation in the H_2+O_2 reaction on $Rh(110)$* , Chem. Phys. Lett. **242**, 221 – 227 (1995).
- [204] A. K. Niessen, F. R. de Boer, R. Boom, P. F. Châtel, W. C. M. Mattens und A. R. Miedema, *Calphad* **7**, 51 (1983).

- [205] B. E. Nieuwenhuys, *Chemistry on Single Crystal Surfaces of Pt and Pd Alloys*, Surf. Rev. Lett. **3**, 1869 – 1888 (1996).
- [206] A. D. van Langeveld und J. W. Niemantsverdriet, *Surface composition of Pt-Rh alloys: The role of lattice vibrational entropy*, Surf. Sci. **178**, 880 – 887 (1986).
- [207] F. C. M. J. M. van Delft, A. D. van Langeveld und B. E. Nieuwenhuys, *The temperature dependence of the surface composition of Pt-Rh alloys*, Surf. Sci. **189/190**, 1129 – 1134 (1987).
- [208] F. C. M. J. M. van Delft und B. E. Nieuwenhuys, *Surface composition determination of binary alloys by AES without reference spectra of the constituent components*, Surf. Sci. **162**, 538 – 543 (1985).
- [209] F. C. M. J. M. van Delft, J. Siera und B. E. Nieuwenhuys, *The transient Behaviour of Pt-Rh(410) Alloy Surfaces upon Interaction with O₂, NO and CO*, Surf. Sci. **208**, 365 – 382 (1989).
- [210] T. T. Tsong, D. M. Ren und M. Ahmad, *Atomic-layer by atomic-layer compositional depth profiling: Surface segregation and impurity cosegregation of Pt-Rh and Pt-Ru alloys*, Phys. Rev. B **38**, 7428 – 7435 (1988).
- [211] D. Ren und T. T. Tsong, *Composition depth profiles of PtRh alloys in surface segregation, and cosegregation with sulfur impurities*, Surf. Sci. **184**, L439 – L444 (1987).
- [212] W. Athenstaedt und M. Leisch, *The segregation behaviour of a Pt₉₀Rh₁₀ alloy studied with a three-dimensional atom-probe*, Appl. Surf. Sci. **94/95**, 403 – 408 (1996).
- [213] M. Ahmad und T. T. Tsong, J. Chem. Phys. **83**, 388 (1985).
- [214] M. Kh. Karapetyants und M. K. Karapetyants, in *Handbook of Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds*, Ann Arbor-Humphrey Science, Ann Arbor, 1970.
- [215] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, in *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- [216] G. H. Vurens, F. C. M. J. M. van Delft und B. E. Nieuwenhuys, *The Influence of Ordering on the Surface Composition and Surface Site Distribution of Binary Alloys as Studied with the Monte Carlo Method*, Surf. Sci. **192**, 438 – 456 (1987).
- [217] B. Legrand und Trégliat, *Surface Segregation in PtRh alloys revisited in the framework of the tight-binding Ising model*, Surf. Sci. **236**, 398 – 408 (1990).

- [218] A. M. Schoeb, T. J. Raeker, L. Yang, X. Wu, T. S. King und A. E. DePristo, *Surf. Sci. Lett.* **278**, L125 – L130 (1992).
- [219] I. Toyoshima und G. A. Somorjai, *Catalysis Rev. Sci. Eng.* **19**, 105 (1979).
- [220] A. Sasahara, H. Tamura und K.-I. Tanaka, *Catalytic Activity of Pt-Deposited Rh(110) Bimetallic Surface for NO+H₂ Reaction*, *J. Chem. Phys.* **101**, 1186 – 1189 (1997).
- [221] M. Taniguchi, E. K. Kuzembaev und K. I. Tanaka, *A mimic model of Pt-Rh catalyst prepared by electrochemical deposition of Rh on the Pt(100) surface*, *Surf. Sci. Lett.* **290**, L711 – L717 (1993).
- [222] H. Tamura, A. Sasahara und K. I. Tanaka, *Activation of the Pt deposited Rh(100) bimetallic surface by chemical ordering*, *Surf. Sci. Lett.* **303**, L379 – L384 (1994).
- [223] H. Tamura, A. Sasahara und K. I. Tanaka, *Mechanism of Chemical Activation of Pt-Rh Alloy and Pt/Rh Bimetallic Single Crystal Surfaces*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **96**, 229 – 236 (1995).
- [224] Y. Matsumoto, Y. Aibara, K. Mukai, K. Moriwaki, Y. Okawa, B. E. Nieuwenhuys und K. Tanaka, *STM studies of oxygen-induced reconstruction on a Pt-Rh(100) alloy surface*, *Surf. Sci.* **377 - 379**, 32 – 37 (1997).
- [225] H. Tamura und K.-I. Tanaka, *Activation of Pt-Rh(100) Alloy and Pt/Rh(100) and Rh/Pt(100) Bimetallic Surfaces by Chemical Reconstruction*, *Langmuir* **10**, 4530 – 4533 (1994).
- [226] K. Tanaka, Y. Okawa, A. Sasahara und Y. Matsumoto, *Structure and Catalysis of Rh-Pt(100), Rh-Pt(110), Pt-Rh(100), and Pt-Rh(110)*, *ACS Symp. Ser.* **656**, 245 – 273 (1997).
- [227] H. Hirano, T. Hamada, K. I. Tanaka, J. Siera und B. E. Nieuwenhuys, *Dynamical behaviour of Pt-Rh(100) alloy surface during dissociative adsorption of NO and reaction of NO with H₂*, *Surf. Sci.* **222**, L804 – L808 (1989).
- [228] A. von Oertzen, A. Mikhailov, H. H. Rotermund und G. Ertl, *Subsurface oxygen formation on the Pt(110) surface: Experiments and mathematical modelling*, *Surf. Sci.* **350**, 259 – 270 (1996).
- [229] G. Brodén, G. Pirug und H. P. Bonzel, *Adsorption of Oxygen on Potassium-Covered Pt(111) and Fe(110)*, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 506 – 509 (1980).
- [230] F. P. Netzer und G. Kneringer, *The adsorption of hydrogen and the reaction of hydrogen with oxygen on Pt(100)*, *Surf. Sci.* **51**, 526 – 538 (1975).

- [231] St. J. Dixon-Warren, A.T. Pasteur und D. A. King, *Nonlinear effects in the hydrogen/deuterium exchange reaction over Pt(100)*, J. Chem. Phys. **103**, 2261 – 2271 (1995).
- [232] K. E. Lu und R. R. Rye, *Flash Desorption and Equilibration of H₂ and D₂ on Single Crystal Surfaces of Platinum*, Surf. Sci. **45**, 677 – 695 (1974).
- [233] M. Wilf und P. T. Dawson, *The Adsorption and Desorption of Oxygen on the Pt(110) Surface: A Thermal Desorption and LEED/AES Study*, Surf. Sci. **65**, 399 – 418 (1977).
- [234] R. W. McCabe und L. D. Schmidt, *Binding States of CO and H₂ on Clean and Oxidized (111)Pt*, Surf. Sci. **65**, 189 – 209 (1977).
- [235] V. S. Sundaram und P. H. Dawson, *Oxygen on Pt(110): Thermal Enhancement of Electron Stimulated Desorption*, Surf. Sci. **146**, L593 – L600 (1984).
- [236] N. Freyer, M. Kiskonova, G. Pirug und H. P. Bonzel, *Oxygen Adsorption on Pt(110)-(1×2) and Pt(110)-(1×1)*, Surf. Sci. **166**, 206 – 220 (1986).
- [237] R. Ducros und R. P. Merrill, *The Interaction of Oxygen with Pt(110)*, Surf. Sci. **55**, 227 – 245 (1976).
- [238] A. C. Luntz, M. D. Williams und D. S. Bethune, *The sticking of O₂ on a Pt(111) surface*, J. Chem. Phys. **89**, 4381 – 4395 (1988).
- [239] D. M. Collins, J. B. Lee und W. E. Spicer, *A Photoemission and Thermal Desorption Study of Carbon Monoxide and Oxygen Adsorbed on Platinum*, Surf. Sci. **55**, 389 – 402 (1976).
- [240] Y. Nishiyama und H. Wise, *Surface Interactions Between Chemisorbed Species on Platinum: Carbon Monoxide Hydrogen, Oxygen, and Methanol*, J. Catal. **32**, 50 – 62 (1974).
- [241] T. Matsushima, D. B. Almy und J. M. White, *The Reactivity and Auger Chemical Shift of Oxygen Adsorbed on Platinum*, Surf. Sci. **67**, 89 – 108 (1977).
- [242] J. T. Yates Jr., P. A. Thiel und W. H. Weinberg, *The Chemisorption of Hydrogen on Rh(111)*, Surf. Sci. **84**, 427 – 439 (1979).
- [243] S. M. Edwards, R. P. H. Gasses, D. P. Green, D. S. Hawkins und A. J. Stevens, *The Interaction of Hydrogen with Rhodium*, Surf. Sci. **72**, 213 – 218 (1978).

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Publikationen erschienen oder zur Veröffentlichung eingereicht worden

1. E. Schütz, C. Rezny, N. Hartmann, A. Schaak, I. G. Kevrekidis and R. Imbihl: *Controlling pattern formation in catalytic reactions: The NO+H₂-reaction on microstructured surfaces*, In: Self-Organization in Activator - Inhibitor Systems: Semiconductors, Gas-Dicharge and Chemical Active Media, Contributions to the 157. WE-Heraeus seminar on activator-inhibitor systems, eds. H. Engel a. o., Wissenschaft & Technik Verlag, Berlin 1996
2. E. Schütz, N. Hartmann, I. G. Kevrekidis and R. Imbihl: *Catalysis on microstructured surfaces*, Faraday Disc. **105** (1996) 47.
3. F. Esch, S. Günther, E. Schütz, A. Schaak, I. G. Kevrekidis, M. Marsi, M. Kiskinova, and R. Imbihl: *Chemically resolved dynamical imaging of catalytic reactions on composite surfaces*, Catal. Lett. **52**, 85 - 90 (1998)
4. E. Schütz, N. Hartmann, I. G. Kevrekidis, R. Imbihl: *Microchemical engineering of catalytic reactions*, Catal. Lett. **54**, 181 - 186 (1998)
5. E. Schütz, F. Esch, S. Günther, A. Schaak, M. Marsi, M. Kiskinova, and R. Imbihl: *Spatially modulated composition of binary catalysts due to Turing instabilities*, Phys. Rev. Lett., eingereicht
6. F. Esch, S. Günther, E. Schütz, M. Marsi, M. Kiskinova, Y. Kevrekidis, and R. Imbihl: *Chemical waves and segregation effects on composite Rh/Pt(100) surfaces*, Surf. Sci., eingereicht
7. E. Schütz and R. Imbihl: *Periodic forcing of NO reduction on Pt(100) in binary and ternary gas mixtures*, Surf. Sci., in Vorbereitung

Lebenslauf

23. Juli 1969 Geburt in Oldenburg (Oldb.)
Eltern: Gisela Schütz, geb. Meyer, Dr. Wolfgang Schütz

Schule

1975 - 1979 Grundschule Staakenweg, Oldenburg
1979 - 1981 Orientierungsstufe Marschweg, Oldenburg
1981 - 1988 Altes Gymnasium Oldenburg, Oldenburg
18. Mai 1988 Abitur

1988 - 1989 Grundwehrdienst

Studium

1989 - 1991 Grundstudium der Chemie an der Universität Freiburg
4. Sept. 1991 Vordiplom
1991 - 1992 Auslandsstudium an der University of Sussex, Brighton, UK
1992 - 1994 Hauptstudium der Chemie an der Universität Göttingen
1993 - 1994 Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung
Göttingen, Abt. Reaktionskinetik (Ltg. Prof. Dr. H. Gg. Wagner)
Thema: Untersuchungen der Reaktionen von HCOOH mit Cl,
OH und F mit Hilfe der Laser-Magnetischen-Resonanz
28. Okt.1994 Diplom

Jan. 1995 Beginn der Arbeiten zur Dissertation am Fritz-Haber-Institut
der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem unter der Anlei-
tung von Prof. Dr. R. Imbihl

seit Juli 1995 Fortführung der Arbeiten zur Dissertation am Institut für Phy-
sikalische Chemie und Elektrochemie, Universität Hannover