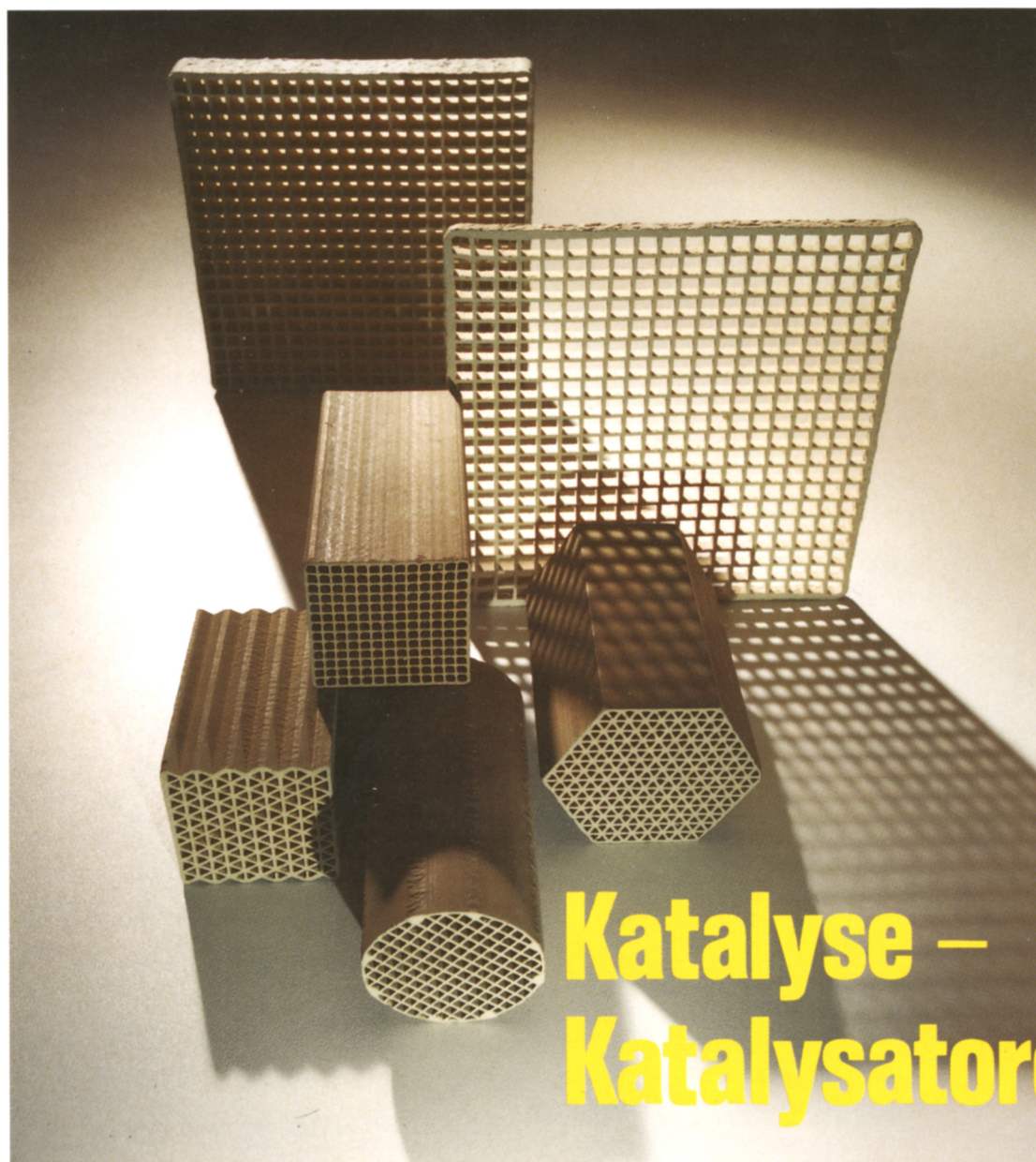


Praxis der Naturwissenschaften

Chemie

Aulis Verlag Deubner & Co KG · Köln



Selbstorganisation bei der katalytischen CO-Oxidation

Von Markus Eiswirth und Robert J. Schwankner

1 Einleitung

Heterogen katalysierte Prozesse verlaufen unter Einbeziehung der obersten Atomlage des Katalysators, wobei der gesamte Vorgang sich in die Elementarschritte

- Adsorption der Edukte
- Oberflächenmigration, sowie Ausbildung zweidimensionaler Adsorbatstrukturen
- Reaktive Wechselwirkungen
- Produktdesorption

zerlegen läßt (Abb. 1 [1, 2]).

Grundsätzlich befinden sich Oberflächenatome (z. B. eines Metall-Einkristalls) in einem anderen Zustand als Atome im Kristallvolumen (bulk), da sie nicht-abgesättigte Valenzen aufweisen.

2 Rekonstruktion von Platin-Einkristallflächen

Reinste Platin-Einkristallflächen, wie sie z. B. durch Beschuß mit Edelgasen (Argon-Sputtern) im Ultrahochvakuum erhalten werden können, neigen mit Ausnahme der dicht gepackten (111)-Fläche¹⁾ dazu, sich zu besser gepackten, energetisch favorisierten Oberflächenstrukturen umzuordnen (Tab. 1).

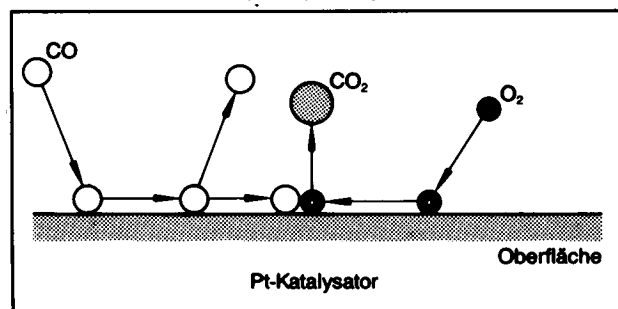
Tab. 1 Zusammenhang zwischen Oberflächenrekonstruktion und oszillatorischem Verhalten bei niedrig indizierten Platineinkristallflächen

	Rekonstruktion	Oszillation	Literatur
Pt (111)	—	—	[8]
Pt (100)	+	+	[9]
Pt (110)	+	+	[10]

Dieses Phänomen der Platzwechselforgänge von Oberflächenatomen, welches im wesentlichen nur die oberste Atomlage betrifft, bezeichnet man als Rekonstruktion.

¹⁾ Millersche Indizierung

Abb. 1 Elementarschritte der heterogen katalysierten CO-Oxidation: CO-, O₂-Adsorption (= Edukte); Oberflächenmigration und -Strukturbildung; CO₂-Desorption (= Produkte)



Die Rekonstruktion reiner Einkristallflächen kann z. B. durch Adsorption von CO aus der Gasphase rückgängig gemacht werden, da der entstehende Adsorbatkomplex nunmehr gesättigte Valenzen aufweist.

Abb. 2 zeigt dies am Beispiel der obersten Lage von Metallatomen einer Pt(100)-Fläche, für welche zunächst eine quadratische Atomanordnung erwartet wird ((1x1)-Struktur: $1,3 \times 10^{15}$ Pt-Atome/cm²). Tatsächlich liegt die reine Fläche jedoch in der dicht gepackten Hex-Struktur ($1,6 \times 10^{15}$ Pt-Atome/cm²) vor. Die Rekonstruktion kann jedoch durch Adsorption von CO aufgehoben werden und damit die quadratische Grundgitterstruktur auch in der Anordnung der Oberflächenatome erzielt werden.

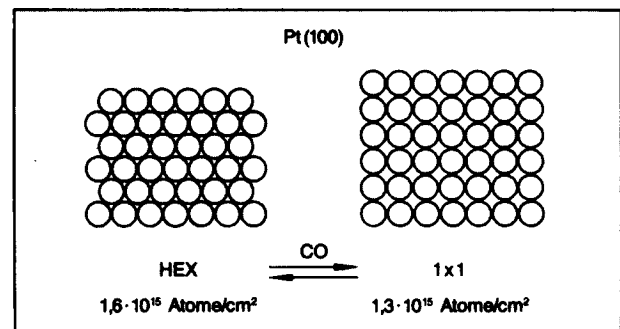


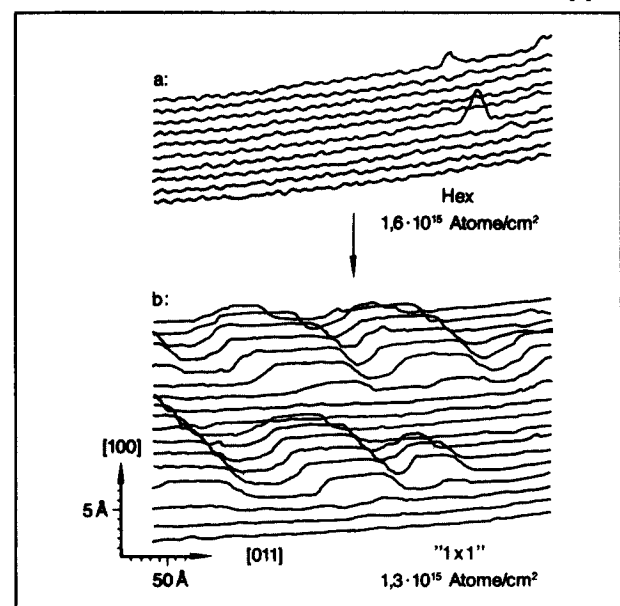
Abb. 2 Rekonstruktion einer Pt(100)-Oberfläche (Hex-Struktur) und deren Aufhebung durch CO-Adsorption ((1x1)=Volumenstruktur)

Abb. 3 Rastertunnelmikroskopischer Nachweis der Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion von Pt(100);

a: reine, rekonstruierte Fläche (Hex);

b: $p_{CO} = 5 \times 10^{-6}$ Torr, $T = 460$ K: (1x1)

Die überzähligen Platinatome finden sich bei der unrekonstruierten Fläche in monoatomaren Terrassen auf der Oberfläche [4]



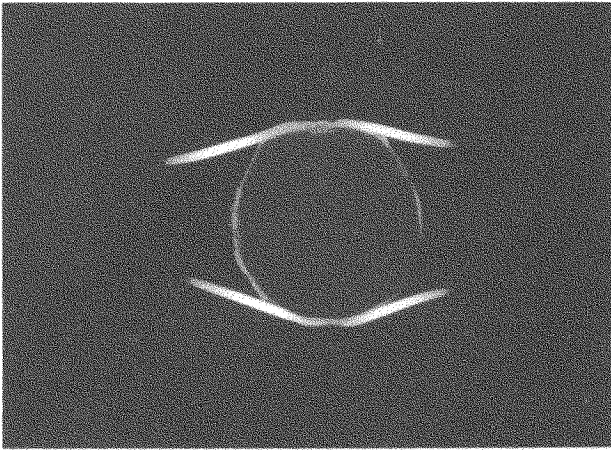


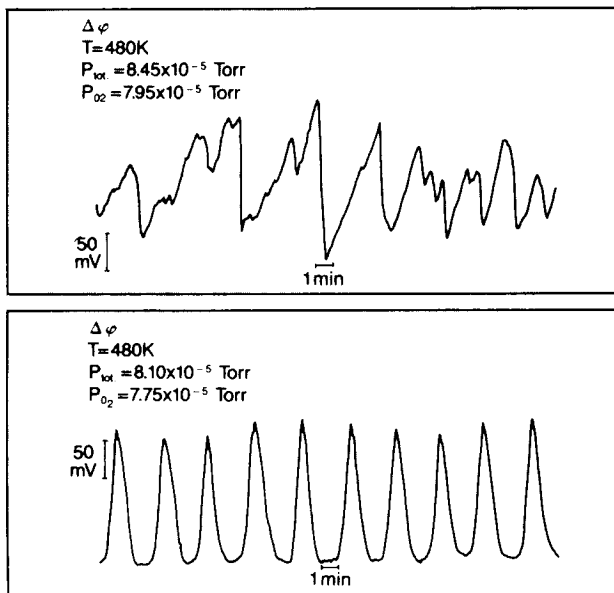
Abb. 4 Platineinkristall mit etwa $0,5\text{ cm}^2$ Oberfläche in der UHV-Kammer. Die Probe ist zwischen zwei Tantaldrähten eingepaßt, die als Stromzuführung dienen (Widerstandsheizung) und auf einem drehbaren Manipulator montiert. Die Katalysatortemperatur wird durch ein auf der Rückseite zentral angepunktetes Thermoelement überwacht. (IR-Photographie bei $T = 483,2\text{ K}$)

Beim Übergang von der rekonstruierten (Hex)- in die unrekonstruierte (1x1)-Struktur, z. B. in Folge der Erhöhung des CO -Partialdruckes (vgl. Abb. 3) ordnen sich aufgrund der unterschiedlichen Atomdichte beider Strukturen die überschüssigen Atome in monoatomaren Terrassen auf der Platin-Oberfläche an. Abb. 3 zeigt beide Oberflächenstrukturen einer Pt(100)-Fläche anhand von jüngsten Rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen (RTM) aus der Gruppe von R. J. Behm und W. Hösler [3, 4].

3 Oszillationen bei der CO-Oxidation

Kinetische Instabilitäten in Form von Oszillationen der Reaktionsrate wurden in einem stofflich durchströmten System (Durchflußreaktor) in der Arbeitsgruppe von E. Wicke erstmals beschrieben [5]. Zur Klärung des Mechanismus arbeitet man unter idealisierten Bedingungen bei möglichst niedrigem Gesamtdruck ($10^{-5} - 10^{-3}$ Torr) an Einkristallflächen (Abb. 4).

Abb. 5 Aufzeichnung der Oszillation der Austrittsarbeit ($\Delta\varphi$)/ CO_2 -Produktionsrate eines Pt(100)-Einkristalls; Autonomes aperiodisches und periodisches Verhalten

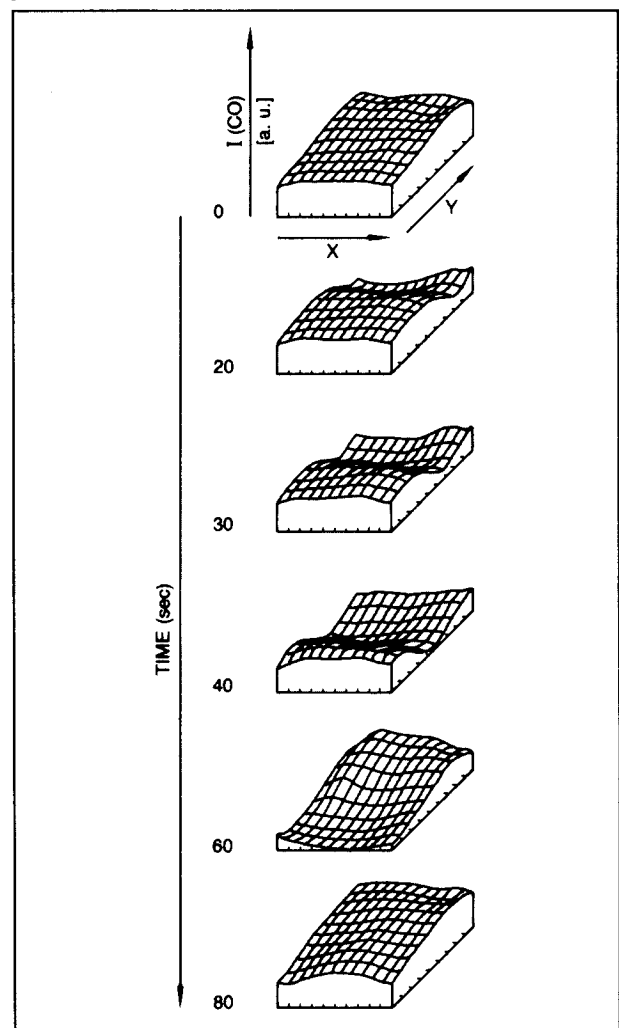


Dadurch wird das in den letzten Jahren entwickelte Instrumentarium oberflächensensitiver Methoden der „surface science“ [6, 7, 2] verfügbar: im vorliegenden Fall der CO-Oxidation an Platin-Einkristallen z. B. die Schwingkondensator-Methode nach Kelvin zur Überwachung der Elektronenaustrittsarbeit der Katalysatoroberfläche und deren bedeckungsabhängiger Variation ($\Delta\varphi$; Abb. 5), sowie die Beugung von Materiewellen (LEED: Low Energy Electron Diffraction) zur Untersuchung von Oberflächen- und Adsorbatstrukturen. Untersucht man verschiedene Einkristallflächen von Platin, so fällt auf, daß Oszillationsverhalten mit Strukturänderungen verbunden zu sein scheint, da es bisher nur an der dicht gepackten (111)-Fläche nicht beobachtet wurde (vgl. Tab. 1) [8–10].

3.1 Oszillationen am Pt(100)-Kontakt

Die einfachste Methode, kinetische Oszillationen an einem Einkristall-Katalysator festzustellen und zu verfolgen, ist die kontinuierliche Aufzeichnung der Elektronenaustrittsarbeit $\Delta\varphi$ [11]. Sie stellt einen Monitor für die Oberflächenstruktur und/oder -adsorbatbedeckung des Einkristalls dar. Bei allen bisher untersuchten Kristallflächen verlief die Änderung der Austrittsarbeit zeitlich in Phase mit der CO_2 -Produktionsrate. Zwei typische Zeitserien

Abb. 6 Scanning LEED-Aufzeichnung eines Oszillationszyklus. Die CO-Bedeckung wird auf der Katalysatoroberfläche wellenförmig abgebaut ($x, y = 5\text{ mm}$, $T = 480\text{ K}$, $P_{\text{O}_2} = 4,4 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{\text{CO}} = 3,1 \times 10^{-5}$ Torr, aus [13])



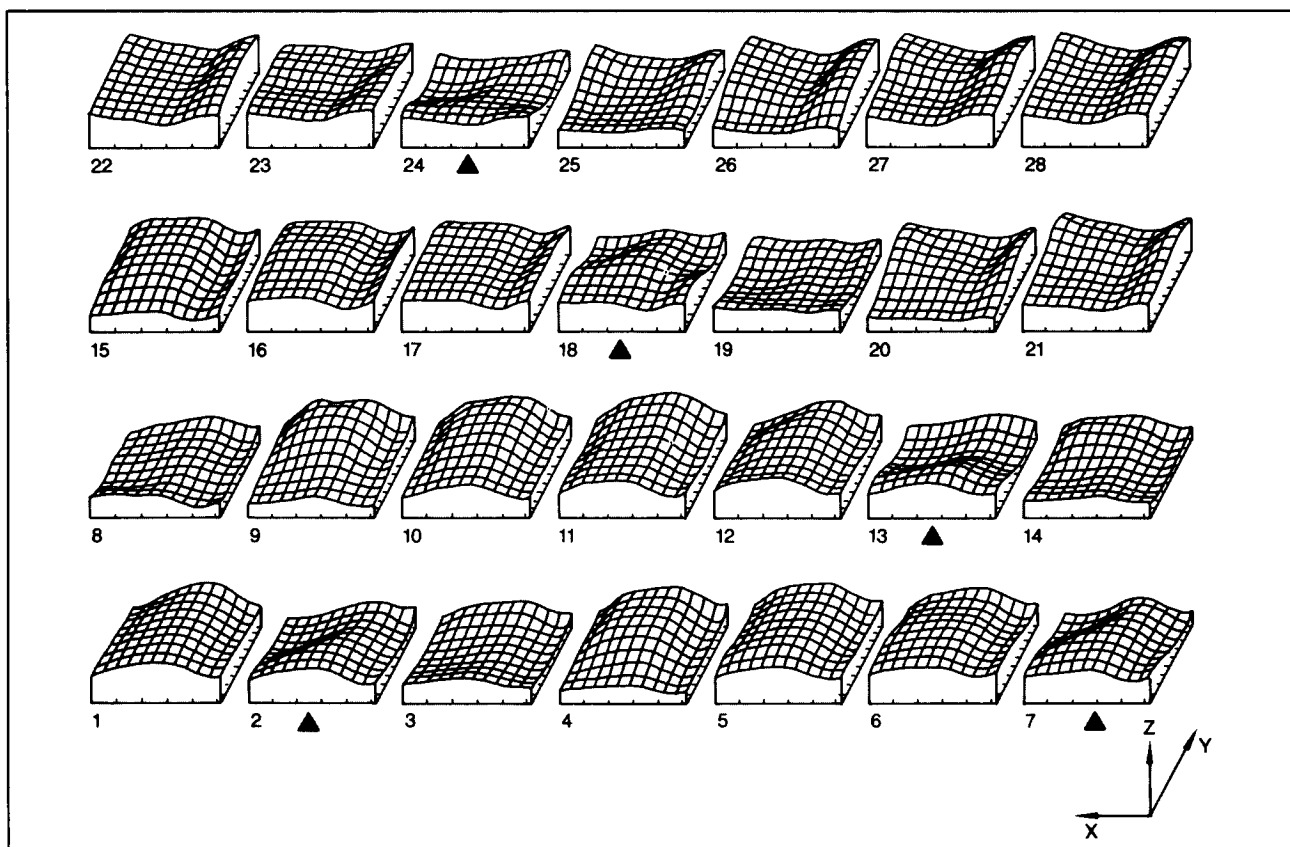


Abb. 7 Scanning LEED-Aufzeichnung von fünf forcierten Oszillationszyklen (aus [15, 16]). Die Dreiecke markieren Maxima der Sauerstoffmodulation, die jeweils eine Reaktionsfront auslösen, welche den Katalysatorkristall überquert. (Erfasster Kristallausschnitt $6,5 \times 6,5 \text{ mm}^2$, Aufnahmedauer für einen Rasterrahmen: $10,39 \text{ sec}$, $T = 514 \text{ K}$, $p_{\text{CO}} = 3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$, $f_{\text{mod}}(\sin) = 18,2 \text{ mHz}$, $A_{\text{mod}} = 8 \% p_{\text{O}_2}$)

der Oszillation der Austrittsarbeit eines Pt(100)-Kristalls sind in Abb. 5 dargestellt.

Im allgemeinen wird aperiodisches Verhalten beobachtet, in seltenen Fällen treten spontan periodische Muster auf, welche jedoch nicht über längere Zeiten stabil bleiben [12].

Während der Oszillation kann durch die Aufnahme der Beugungsinformation eines monoenergetischen Elektronenstrahls (LEED) bestimmt werden, welche Oberflächenstruktur (Hex, 1×1) im Strahlbereich $\varnothing 0,5 \text{ mm}$ gerade vorliegt und damit der Mechanismus aufgeklärt werden [9, 13]:

Auf der rekonstruierten Fläche (Hex) baut sich eine CO-Bedeckung auf, da keine Chance zur Abreaktion zu CO_2 besteht, weil die Sauerstoffadsorption auf dieser Fläche sehr langsam ist.

Überschreitet auf diese Weise die Bedeckung einen kritischen Wert, so wird die Rekonstruktion aufgehoben (Abb. 2). Die nunmehr vorliegende (1×1)-Phase zeichnet sich durch einen hohen Haftkoeffizienten für die Adsorption von Sauerstoff aus.

Letzterer baut die CO-Bedeckung durch Abreaktion zu CO_2 ab, welches unmittelbar desorbiert.

Die Oberfläche verarmt so an Adsorbat und wandelt sich langsam in die rekonstruierte Hex-Phase um, womit der Ausgangspunkt eines Oszillationszyklus wieder erreicht ist.

Es lösen also zeitliche Phasen katalytischer Aktivität (1×1) und Inaktivität (Hex) einander ab.

Rastert man den Elektronenstrahl zweidimensional über die Katalysatoroberfläche, so ergibt die Auswertung der Beugungsinformation, daß die Abreaktion nicht überall simultan erfolgt, sondern sich in wellenartigen Fronten ausbreitet (Abb. 6).

Derartige raum-zeitliche Musterbildung ist im Bereich der homogenen Katalyse (etwa Spiralwellen bei der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion) seit längerem bekannt.

Da der Start solcher Reaktionswellen räumlich und zeitlich spontan auf der CO-bedeckten Katalysatoroberfläche erfolgt, beobachtet man (vgl. Abb. 5) bei der Aufzeichnung der Austrittsarbeit/ CO_2 -Produktionsrate aperiodisches Verhalten.

Unter dem Einfluß einer externen Störung niedriger Amplitude (z. B. sinusförmige Modulation der Sauerstoffzufuhr) wird jedoch der Auslösepunkt der Wellen festgelegt; damit kann periodisches Verhalten beliebig lange aufrecht erhalten werden [15, 16].

Abb. 7 zeigt einen mit Hilfe von LEED gewonnenen „Film“ der Oberflächenreaktivität, welcher belegt, daß der Start der Reaktionsfront mit dem Erreichen des Maximalwertes der Sauerstoffmodulation in Verbindung steht [16].

3.2 Oszillation am Pt(110)-Kontakt

Auf der Pt(110)-Fläche kann oszillatorisches Verhalten bei der CO-Oxidation unter ähnlichen Bedingungen wie bei Pt(100) eingestellt werden [10, 17].

Der Existenzbereich oszillatorischen Verhaltens in der Parameterebene der Edukt-Partialdrücke (p_{CO} , p_{O_2}) ist jedoch deutlich enger (Abb. 8).

Räumliche Strukturen konnten während des oszillatorischen Geschehens auf der Katalysatoroberfläche bisher nicht nachgewiesen werden. Die gesamte Oberfläche oszilliert selbständig in Phase. Dies zeigt sich in dem in Abb. 9 wiedergegebenen Experiment, in welchem bei $t = 100 \text{ s}$ Oszillationsbedingungen einge-

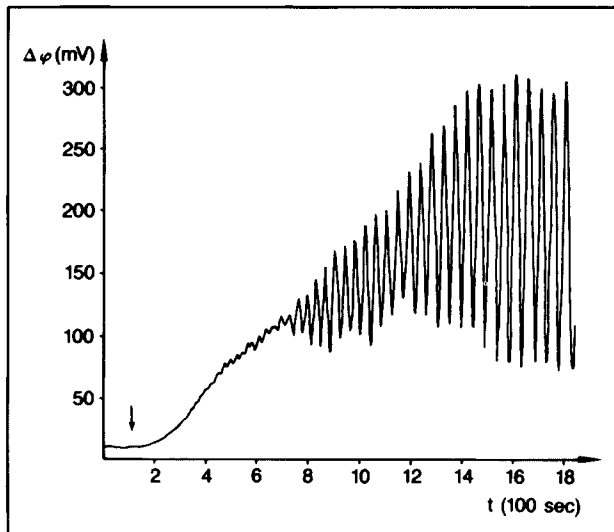


Abb. 9 Transientenverhalten nach dem Einstellen der Oszillationsbedingungen mit Pt(110) bei $t = 100$ s: $T = 470$ K, $p_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ Torr, $p_{CO} = 2,3 \times 10^{-5}$ Torr, sh. Text [10]

stellt wurden und das sich anschließende Transientenverhalten aufgezeichnet wurde: die maximale Amplitude und damit das kohärente Engagement der gesamten Katalysatoroberfläche ist erst nach ca. 20 min erreicht, zeichnet sich aber dann durch seine Periodizität aus.

Ein interessanter Effekt bei der Pt(110)-Katalysator-Oberfläche ist, daß definierte Übergänge von geordnetem periodischen zu chaotischem Verhalten — auf dem Wege der Periodenverdopplung — durch geringfügige Variation eines Parameters (p_{CO}) erhalten werden können (Abb. 10).

Wie obige Ausführungen belegen, können bereits sehr einfach anmutende chemische Reaktionen durch das Zusammenwirken vieler mikroskopischer Untersysteme und enge Kopplung zwischen Strukturänderungen der Oberfläche und katalytischen Reaktionsritten zu komplexen raum-zeitlichen Strukturen führen [18, 19].

Das Studium der Periodenverdopplung und Auftreten von Chaos bei autonomem oszillatorischen Verhalten

Abb. 8 Existenzbereich oszillatorischen Verhaltens für Pt(100) und (110) bei $T = 480$ K in der Parameterebene der Edukte [12, 17]

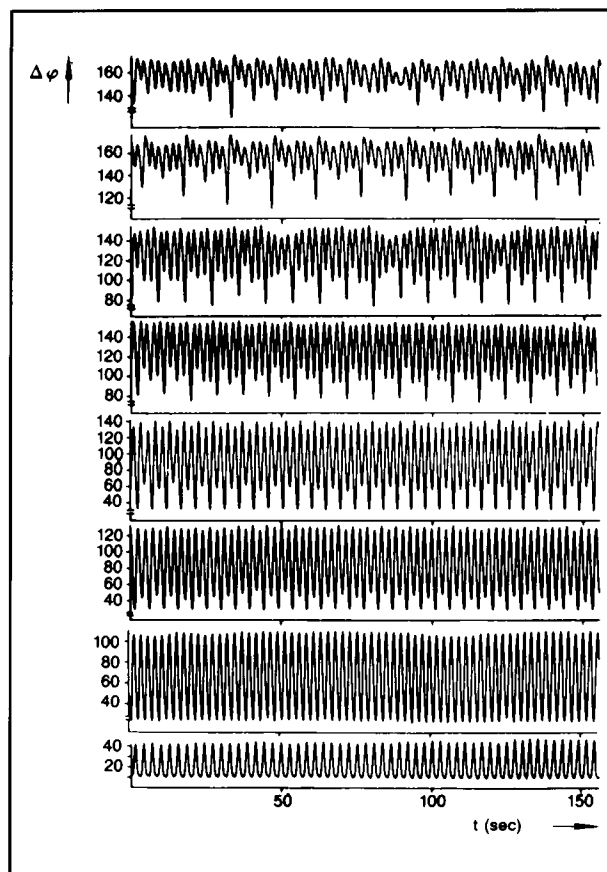
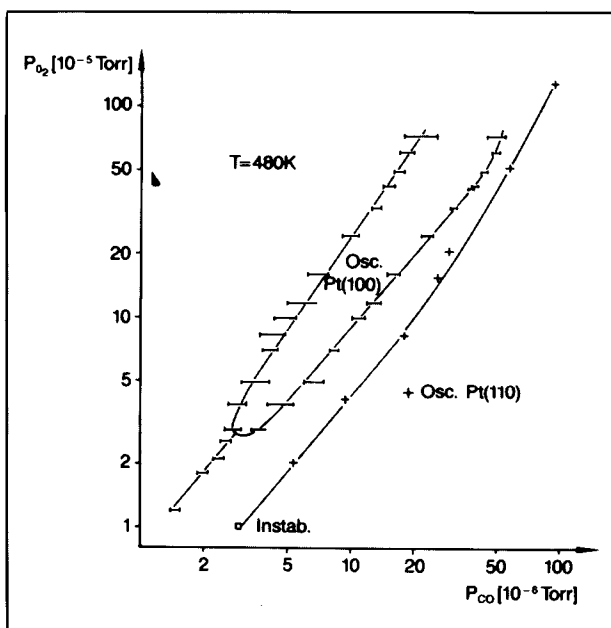


Abb. 10 Änderung des Oszillationsverhaltens bei $p_{O_2} = 7,5 \times 10^{-5}$ Torr und $T = 540$ K bei schrittweiser Reduktion des CO-Partialdruckes von 4×10^{-5} (unten) auf $3,6 \times 10^{-5}$ Torr (oben). Nach zwei Periodenverdopplungen wird das Verhalten aperiodisch

ist aktueller Gegenstand katalytischer Grundlagenforschung.

Literatur

- [1] Ertl, G., Chemistry and Physics of Solid Surfaces Vol. 3 (Hrsg. R. Vanselow, W. England) CRC Press, Boca Raton, Fa. 1982
- [2] Schwankner, R., M. Eiswirth, Umschau **85**, 471 (1985)
- [3] Behm, R. J., W. Höslner, E. Ritter, G. Binnig, Phys. Rev. Lett. **56**, 228 (1986)
- [4] Höslner, W., R. J. Behm, E. Ritter, IBM Journal of Research and Development **30**, 403 (1986)
- [5] Keil, W., E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84**, 377 (1980)
- [6] Ertl, G., J. Küppers, Low Energy Electron and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1973
- [7] Ertl, G., Angew. Chem. **88**, 423 (1976)
- [8] Möller, P., Diplomarbeit, Univ. München (1985)
- [9] Cox, M. P., G. Ertl, R. Imbihl, R. Rüstig, Surf. Sci. **134**, L527 (1983)
- [10] Eiswirth, M., G. Ertl, Surf. Sci. **177**, 90 (1986)
- [11] Ertl, G., P. R. Norton, J. Rüstig, Phys. Rev. Lett. **49**, 177 (1982)
- [12] Eiswirth, M., R. J. Schwankner, G. Ertl, Zschr. f. Phys. Chem., NF **144**, 59 (1985)
- [13] Cox, M. P., G. Ertl, R. Imbihl, Phys. Rev. Lett. **54**, 1725 (1985)
- [14] Noyes, R. M., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84**, 295 (1985); Müller, S. C., Th. Plessner, B. Hess, Science **230**, 661 (1985)
- [15] Schwankner, R. J., Diss. Univ. München (1986)
- [16] Schwankner, R. J., M. Eiswirth, G. Ertl, J. Chem. Phys. **87**, 742 (1987)
- [17] Eiswirth, M., Diss. Univ. München (1987)
- [18] Haken, H., Advanced Synergetics, Springer, Berlin 1983
- [19] Schuster, H. G., Deterministic Chaos, Physik-Verlag, Weinheim 1984
- [20] Feigenbaum, M. J., J. Statist. Phys. **19**, 25 (1978)

Anschriften der Verfasser:

Dipl. Chem. Markus Eiswirth, Institut für Physikalische Chemie der LMU, Sophienstr. 11, D-8000 München 2; Dr. Robert J. Schwankner, Konservator, Leiter der Abt. Chemie, Deutsches Museum, Museumsinsel 1, D-8000 München 22