

Modulation an einem Beispiel der heterogenen Katalyse

Kohlenstoffmonoxid-Oxidation am Platin-Kontakt

M. Eiswirth und R. J. Schwankner

1 Einführung

Seit der Entwicklung der Nichtgleichgewichtsthermodynamik [1, 2] erfuhr die Erforschung chemischer Oszillationen, d. h. Reaktionen mit periodischer Änderung der Umsatzrate, einen wahren Boom. Die dabei auftretenden Phänomene der spontanen Ausbildung zeitlicher und räumlicher Strukturen (Selbstorganisation) wurden anhand zahlreicher Prozesse aus den unterschiedlichsten Gebieten untersucht, allen voran an homogenen Systemen, z. B. der *Belousov-Zhabotinskii*-Reaktion (Bromierung von Malonsäure), aber auch in der Biochemie (Glykolyse) und bei heterogen-katalysierten Reaktionen [3, 17].

Die Auswirkungen externer periodischer Störungen auf autonome oszillierende chemische Systeme wurden in den letzten Jahren zunehmend studiert [4]. Dazu wurde meist in einem Durchflußreaktor (CSTR)¹⁾ mit kontinuierlicher Zuführung der Reaktanden und Entfernung der Produkte die Zuflußrate eines Edukts periodisch (beispielsweise sinusförmig) moduliert. Es zeigte sich, daß sich bei unterschiedlichsten Reaktionstypen weitgehend analoges *Antwortverhalten* in bezug auf periodische Störungen einstellt, d. h. daß einige grundlegende Phänomene (in leicht abgewandelter Ausprägung) immer wiederkehren und z. T. bereits seit langem in der chemischen Reaktionstechnik bekannt sind und beim Betrieb von entsprechenden Reaktoren Probleme bereiten können. Das große Interesse an periodisch gestörten Reaktionen erklärt sich außer aus der Möglichkeit, indirekt Rückschlüsse auf den Mechanismus zu ziehen, daraus, daß periodische Störungen auch als vereinfachtes Modell für gekoppelte Oszillatoren dienen können (wobei die Kopplung nur in eine Richtung stattfindet). In der Biologie sind sowohl Wechselwirkungen (z. B. Synchronisation) zwischen inneren Oszillatoren („Rhythmen“) als auch deren Kopplung an äußere Einflüsse (z. B. Tag und Nacht) von großer Bedeutung. Die Ausbildung komplexer raumzeitlicher Strukturen kann häufig auf das Zusammenspiel zahlreicher gekoppelter Oszillatoren zurückgeführt werden [5]. Wegen der Kompliziertheit der zugrunde liegenden Phänomene sind bislang nur wenige biochemische Prozesse gut untersucht und im Detail verstanden (etwa die Glykolyse, vgl. [6]).

Im folgenden werden anhand einer einfachen heterogen-katalysierten Reaktion, der *Oxidation von Kohlenstoffmonoxid am Platin-Kontakt*, die wichtigsten Effekte erläutert, die durch periodische Störungen (Modulation, Systemreizung) hervorgerufen werden können: Response.

2 Oszillatorische Kohlenstoffmonoxid-Oxidation an Platin-Einkristallflächen

Um die Einhaltung definierter exakt einstellbarer Bedingungen zu gewährleisten, wurden die Messungen an gesputterten²⁾ Einkristalloberflächen in einer Ultrahochvakuum-Kammer durchgeführt (Abb. 1). Die Beschränkung auf niedrige Drücke (etwa 10^{-4} bis 10^{-7} mbar) erlaubt die Anwendung moderner oberflächensensitiver Methoden [7, 8].

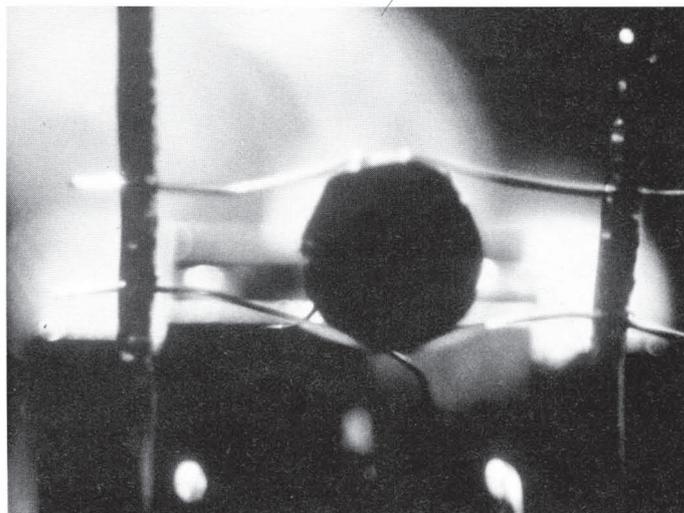


Abb. 1: Platineinkristall (Katalysatorprobe) in einer UHV-Kammer, eingespannt zwischen Drähten der Widerstandsheizung

Die einfachste Möglichkeit zur Untersuchung der Oszillationen besteht in der kontinuierlichen Aufzeichnung der Elektronen-Austrittsarbeit ($\Delta\Phi$) der Oberfläche. Dazu wird diese vor eine Meßsonde (Schwingkondensator) gebracht, die das *integrale* Verhalten der Katalysatorfläche registriert. Hohe Austrittsarbeit entspricht dabei einer überwiegenderen Sauerstoffbedeckung mit hoher Reaktionsrate, niedrige bedeutet eine CO-bedeckte Fläche, die niedrigere Reaktionsrate (CO_2 -Bildung) aufweist.

Durch Beugung langsamer Elektronen (LEED: Low energy electron diffraction) kann die Ausbildung von Oberflächenstrukturen lokal (etwa über einen Bereich von 1 mm^2) dynamisch aufgezeichnet werden. Durch Scannen³⁾ des primären Elektronenstrahles $E_p \sim 30 \dots 70 \text{ eV}$ können außerdem räumlich aufgelöste Bilder erhalten werden (vgl. [8]).

²⁾ von to sputter (engl. = spritzen, abtragen); hier: Reinigen von Oberflächen durch Beschuß mit Edelgas-Ionen (z. B. Ar^+)

³⁾ von to scan (engl. = abrastern); hier: um laterale Auflösung zu erzielen

¹⁾ continuous stirring tank reactor

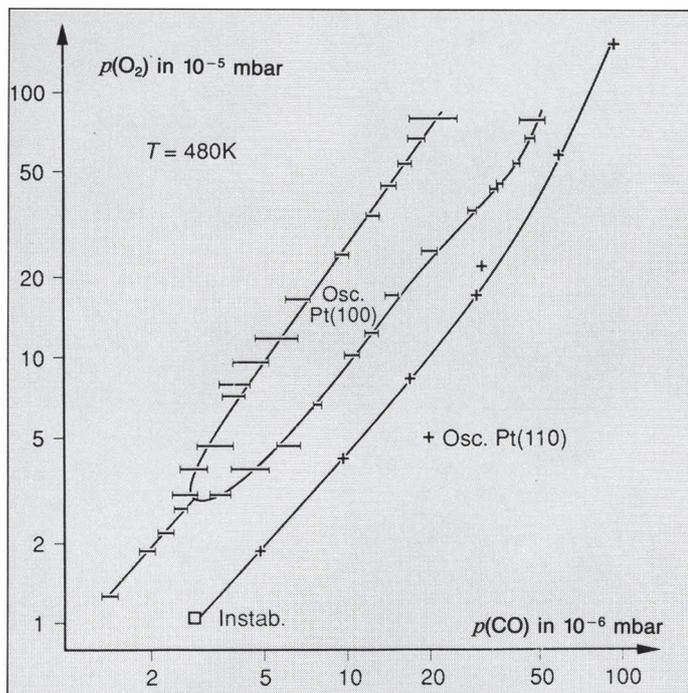


Abb. 2: Existenzbereich von autonomem oszillatorischen Verhalten bei der CO-Oxidation in der Parameterebene der Edukte ($p(\text{CO})$ und $p(\text{O}_2)$) bei konstanter Kristalltemperatur für Pt(100) und Pt(110)

nooxid aufgehoben. Die Oszillationen gehen jeweils mit ausgeprägten Strukturänderungen der Oberfläche einher. Dabei „läuft“ die rekonstruierte Fläche mit Kohlenstoffmonooxid voll, wodurch die Rekonstruktion aufgehoben wird [8]. Die somit entstehenden 1×1 -Flächen weisen in beiden Fällen nun eine höhere Geschwindigkeit bezüglich der Sauerstoffadsorption auf. Dies hat reaktive Entfernung des adsorbierten Kohlenstoffmonooxids zur Folge (Abreaktion zu Kohlenstoffdioxid), worauf die Oberfläche an Adsorbat verarmt und wieder jeweils in die in *bedeckungsarmen* Zustand stabilere rekonstruierte Form übergeht (5×20 -hex bzw. 1×2 -missing row), womit ein Oszillationszyklus durchlaufen ist [11]. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Flächen besteht nun darin, daß die Sauerstoffadsorption bei der Pt(100)-Fläche auf der hex-Phase⁵⁾ vernachlässigbar klein ist, die Strukturumwandlung somit wie ein Schalter der katalytischen Aktivität (alles oder nichts) wirkt, während bei der (110)-Fläche die bereits hohe Adsorptionsgeschwindigkeit der 1×2 bei Entstehung der 1×1 nur leicht beschleunigt ist.

Dies hat zur Folge, daß unter sonst gleichen Bedingungen auf der Pt(110)-Fläche ein höherer Kohlenstoffmonooxid-Partialdruck nötig ist, um Oszillationen zu erhalten (da die Reaktionsrate im Mittel höher ist), somit der *Existenzbereich oszillatorischen Verhaltens in der Parameterebene der Edukte*

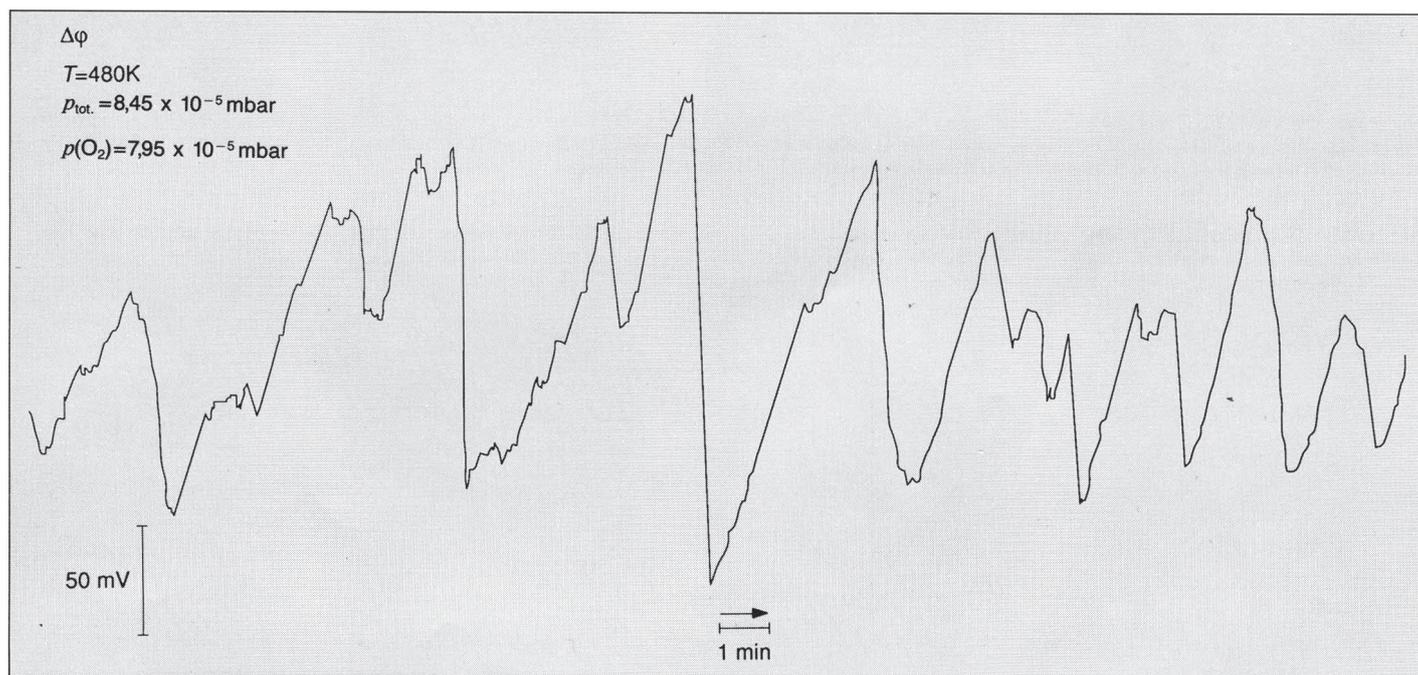


Abb. 3: Unregelmäßige Oszillationen der Austrittsarbeit ($\Delta\Phi$) einer Pt(100)-Oberfläche

($p(\text{CO})$, $p(\text{O}_2)$, $T = \text{konst.}$) wesentlich enger ausfällt als bei Pt(100) (Abb. 2) [9, 10].

3 Ausbildung dynamischer räumlicher Strukturen

Es kamen zwei verschieden orientierte Platineinkristalle mit (100) und (110)-Oberfläche (Millersche Indizierung⁴⁾ zum Einsatz. (Auf der dicht gepackten (111)-Fläche konnten keine Oszillationen erhalten werden.) Beide Flächen sind in reinem Zustand rekonstruiert, d. h. die oberste Atomlage weist eine vom Inneren des Kristalls (bulk) abweichende Anordnung auf (und zwar „ 5×20 -hex“ im Falle von (100), „ 1×2 -missing row“ bei der (110); nichtrekonstruierte Flächen werden jeweils mit „ 1×1 “ bezeichnet). Die Rekonstruktion wird in beiden Fällen durch Adsorption von Kohlenstoffmo-

Das autonome Oszillationsverhalten an Pt(100) ist überwiegend unregelmäßig (Abb. 3). Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß es zur spontanen Ausbildung dynamischer räumlicher Strukturen in Form chemischer Wellen kommt. Diese starten häufig vom Kristallrand, können aber in unregelmäßigen Abständen und an verschiedenen Stellen entstehen, so daß das integrierte Verhalten unregelmäßig wird [8,

⁴⁾ im Falle von Pt(100) zeigt der fcc-Gitterschnitt, d. h. Ebene im kubisch-flächenzentrierten Gitter, eine quadratische Anordnung der Platin-Atome (vgl. auch [18])

⁵⁾ dichteste Kugelpackung der obersten Atomschicht, jedes Pt-Atom ist von sechs nächsten Nachbarn in der Ebene umgeben.

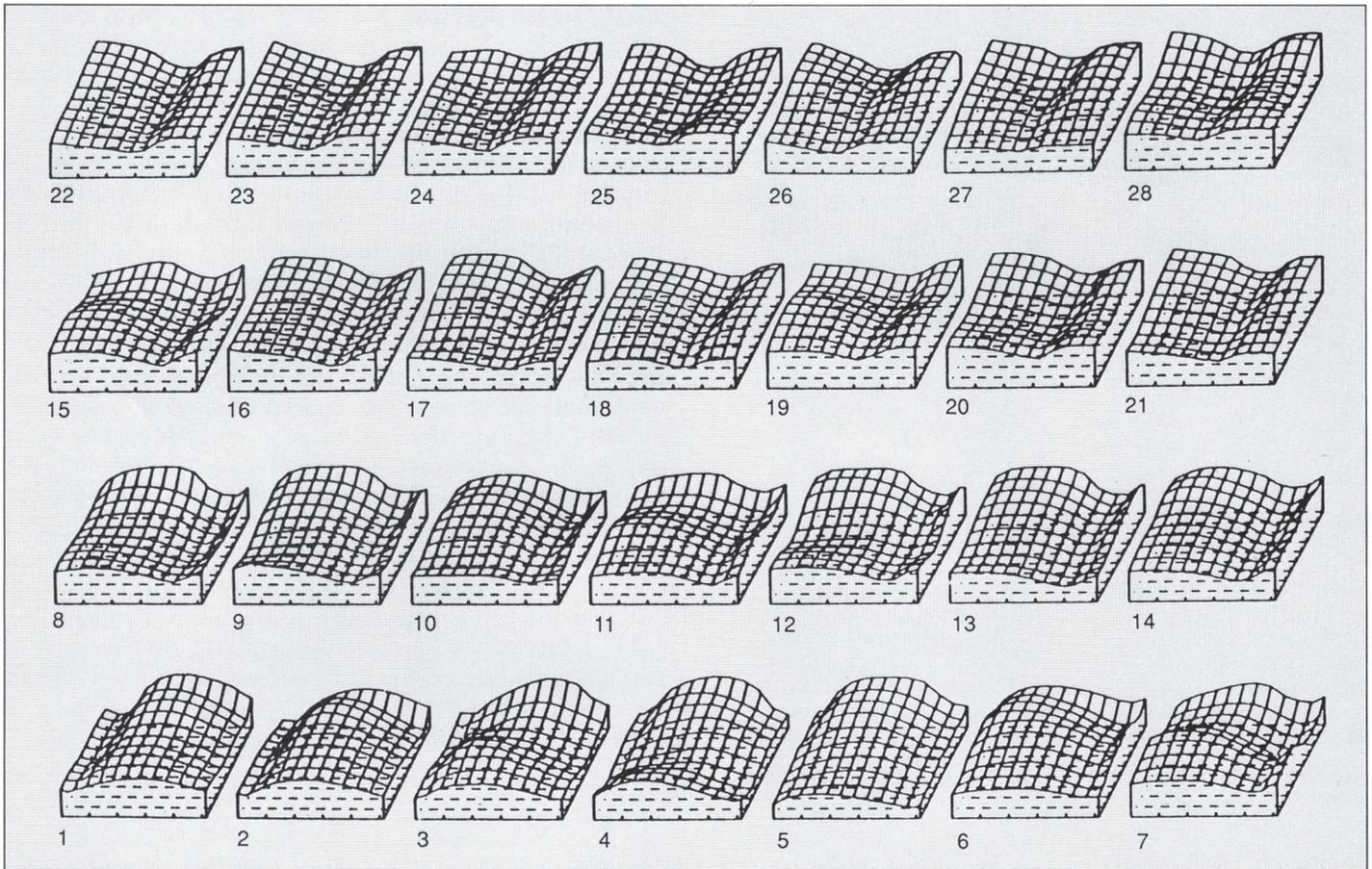
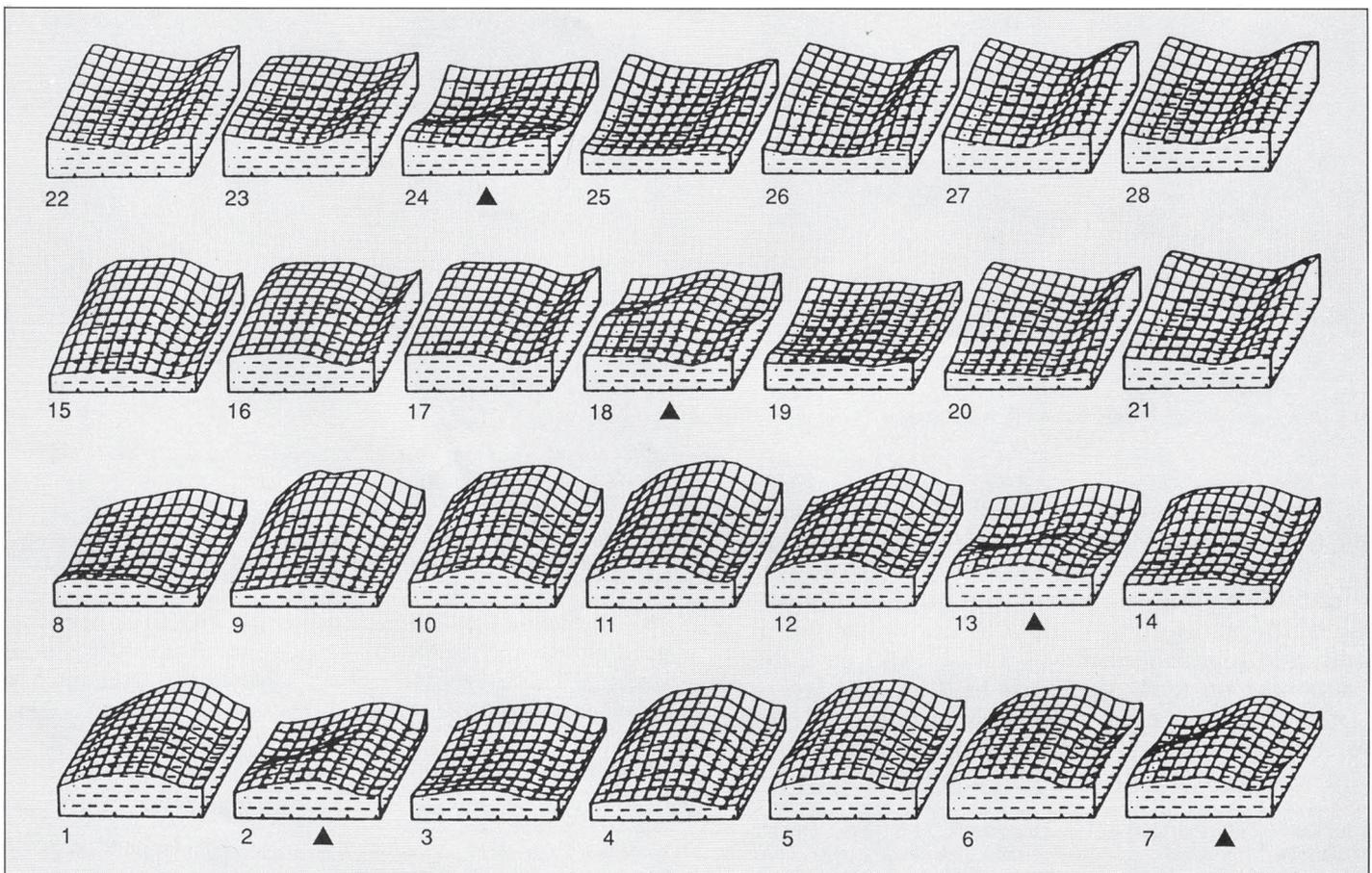


Abb. 4: Räumlich aufgelöste LEED-Messung autonomer Oszillationen an Pt(100). Dargestellt ist die CO-Bedeckung in Form der $c(2 \times 2)$ -Struktur in zeitlichen Abständen von 10,4s: Scan-Periode³). (Kristallausschnitt: $6,5 \times 6,5 \text{ nm}^2$)

Abb. 5: Räumlich aufgelöste LEED-Messung periodisch modulierter Oszillationen (Sauerstoff-Modulation) an Pt(100). Das Maximum von $p(\text{O}_2)$ ist jeweils durch Dreiecke markiert



11, 14]. So zeigt Abb. 4 eine räumlich aufgelöste LEED-Messung [8, 15] autonomer Oszillationen, die ausgeprägte räumliche Inhomogenitäten erkennen läßt. Diese werden bei Zuschalten einer sinusförmigen Modulation des Sauerstoffdruckes weitgehend unterdrückt [14, 15]. Lediglich der Abbau der Kohlenstoffmonooxid-Bedeckung, der zeitlich jeweils im Sauerstoff-Druck-Maximum beginnt, verläuft noch wellenförmig (Abb. 5). Im integrierenden Verhalten der Messung der Austrittsarbeit äußert sich dies in einem Über-

dabei unterschiedliches Verhalten beobachtet. Steht die Frequenz der Störung (Modulation) ν_{mod} annähernd in einem einfachen Zahlenverhältnis zur natürlichen Frequenz der Oszillationen ν_0

$$\nu_{\text{mod}} \approx \frac{l}{k} \nu_0$$

so erfolgt Synchronisation (Entrainment), d. h. das System paßt sich der Störung an und schwingt mit einer Frequenz ν_r , die exakt mit der Störfrequenz synchronisiert ist:

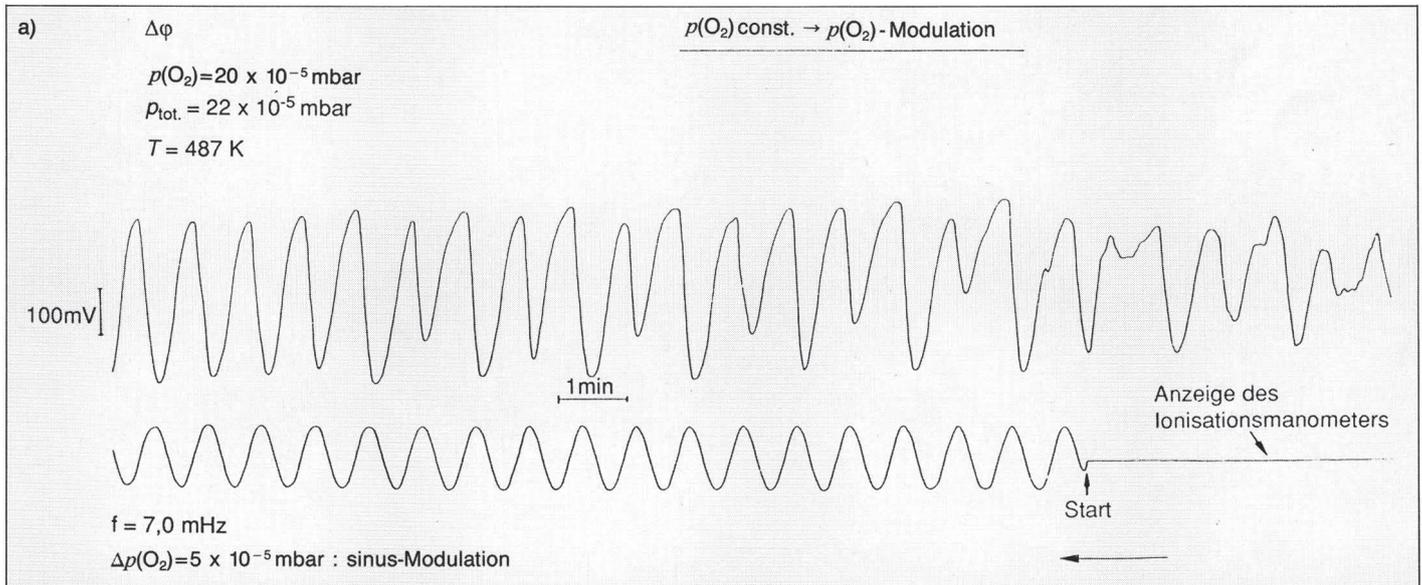
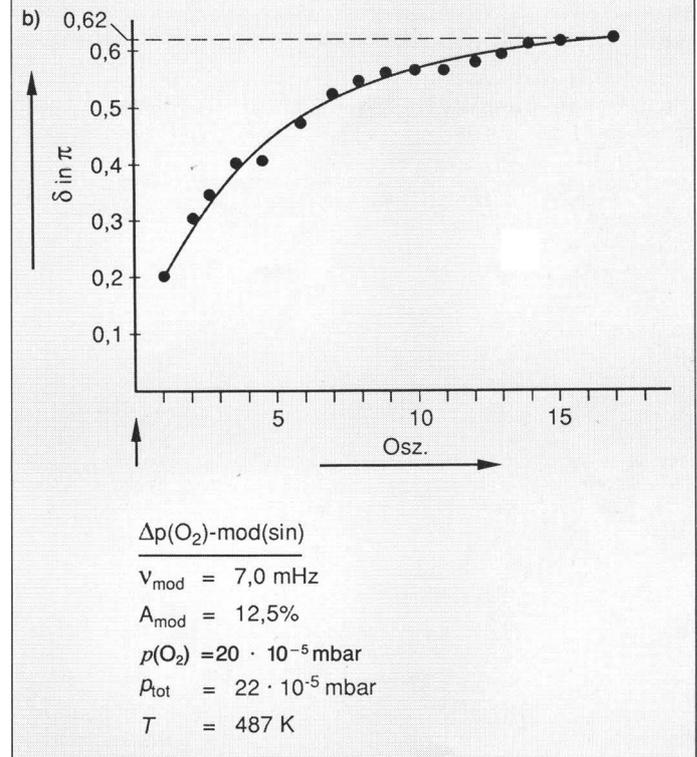


Abb. 6a): Übergang von unregelmäßigem zu periodischem Verhalten an Pt(100) bei Zuschalten der Sauerstoff-Modulation. b): Die Phasendifferenz zwischen System-Reizung und -Antwort strebt nach 17 Schwingungen einem festen Wert zu: phase-locking

gang (Transient) zu regelmäßigem Verhalten (Abb. 6a, b), wobei sich eine konstante Phasenbeziehung: Systemreizung/Systemantwort nach ca. 17 Zyklen einstellt. Die gesamte Oberfläche ist nun an die Druckänderung von Sauerstoff in der Gasphase gekoppelt, was die Ausbildung größerer räumlicher Inhomogenitäten verhindert [14, 15].



4 Synchronisation und Quasiperiodizität

Im Unterschied zu Pt(100) reagieren Oszillationen auf der (110)-Fläche sehr empfindlich auf kleinste Druckänderungen der Edukte. Daher genügen gegebenenfalls bereits die kleinen Druckunterschiede, die sich infolge der zeitlichen Änderung der Reaktionsrate ergeben, um möglicherweise durch eine Rückkopplung über die Gasphase zu bewirken, daß die gesamte katalytisch aktive Oberfläche (bei nicht zu niedriger Temperatur) überwiegend in Phase schwingt [11, 16]. Es können, besonders bei niedriger Temperatur, vorübergehend räumliche Inhomogenitäten auftreten. Dabei kann ein Ausschnitt der Oberfläche „aus der Reihe tanzen“. Die vom restlichen Teil bewirkte Druckänderung wirkt jedoch auf ihn zurück, was schließlich die Oszillation wieder in Phase bringt. Aus diesem Grund werden an Pt(110) bei Temperaturen über 500K sehr regelmäßige und phänotypisch reproduzierbare autonome Oszillationen erhalten. Periodische Störungen des Druckes zeitigen schon bei Amplituden unter 2% bei beiden Kristallflächen einen merklichen Effekt. Je nach Frequenzverhältnissen wird

$$\nu_r = \frac{k}{l} \nu_{\text{mod}}$$

Für $k = l = 1$ liegt harmonisches Entrainment vor. Bei $l/k > 1$ spricht man von sub-, bei $l/k < 1$ von superharmonischem Verhalten. Abb. 7 zeigt ein Beispiel von $1/2$ -subharmonischem Entrainment. Die Frequenz der Störung ist etwa doppelt so hoch wie die natürliche Oszillationsfrequenz. Es stellt sich ein Zustand ein, in dem gerade eine $\Delta\Phi$ -Oszilla-

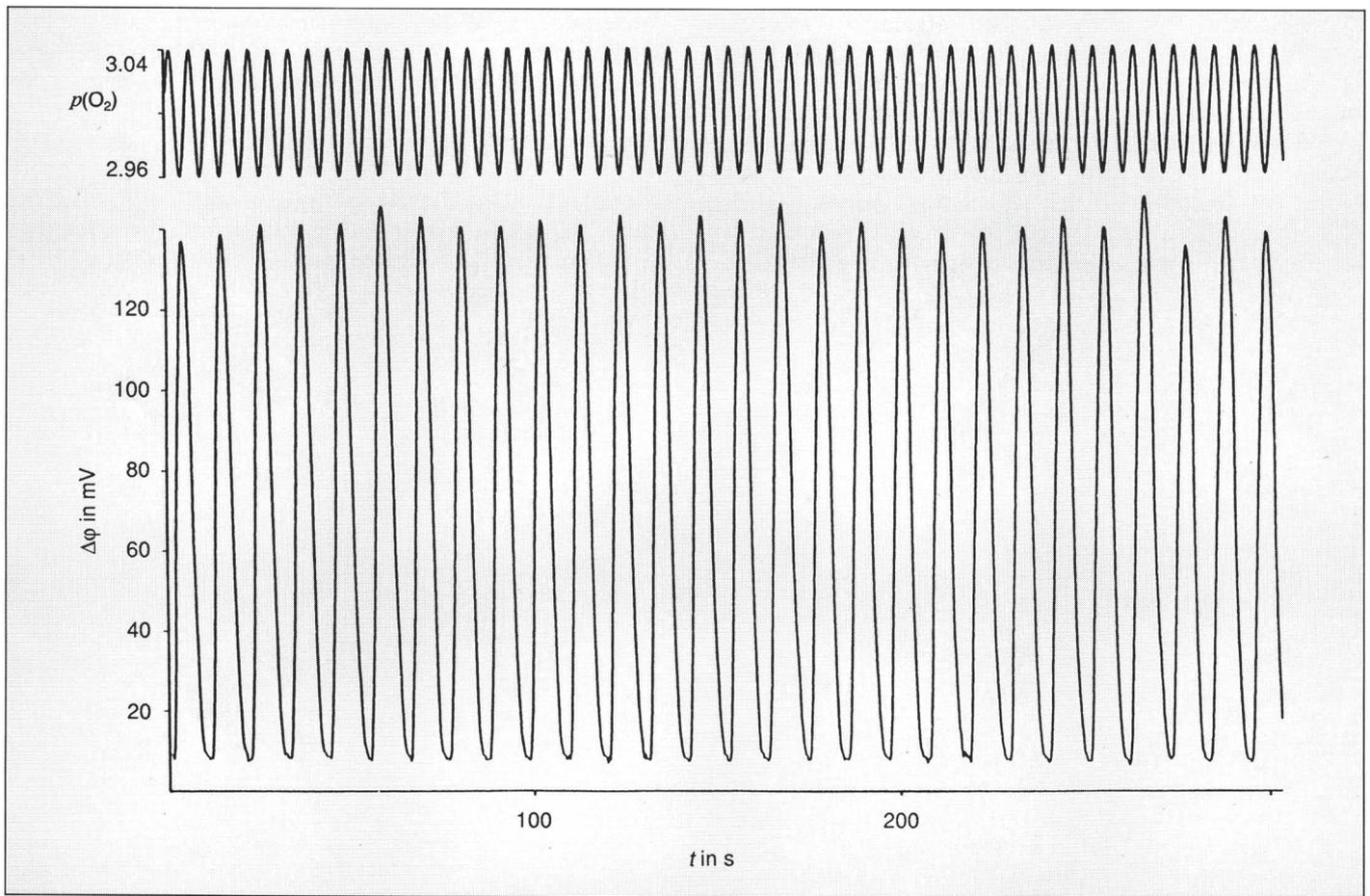
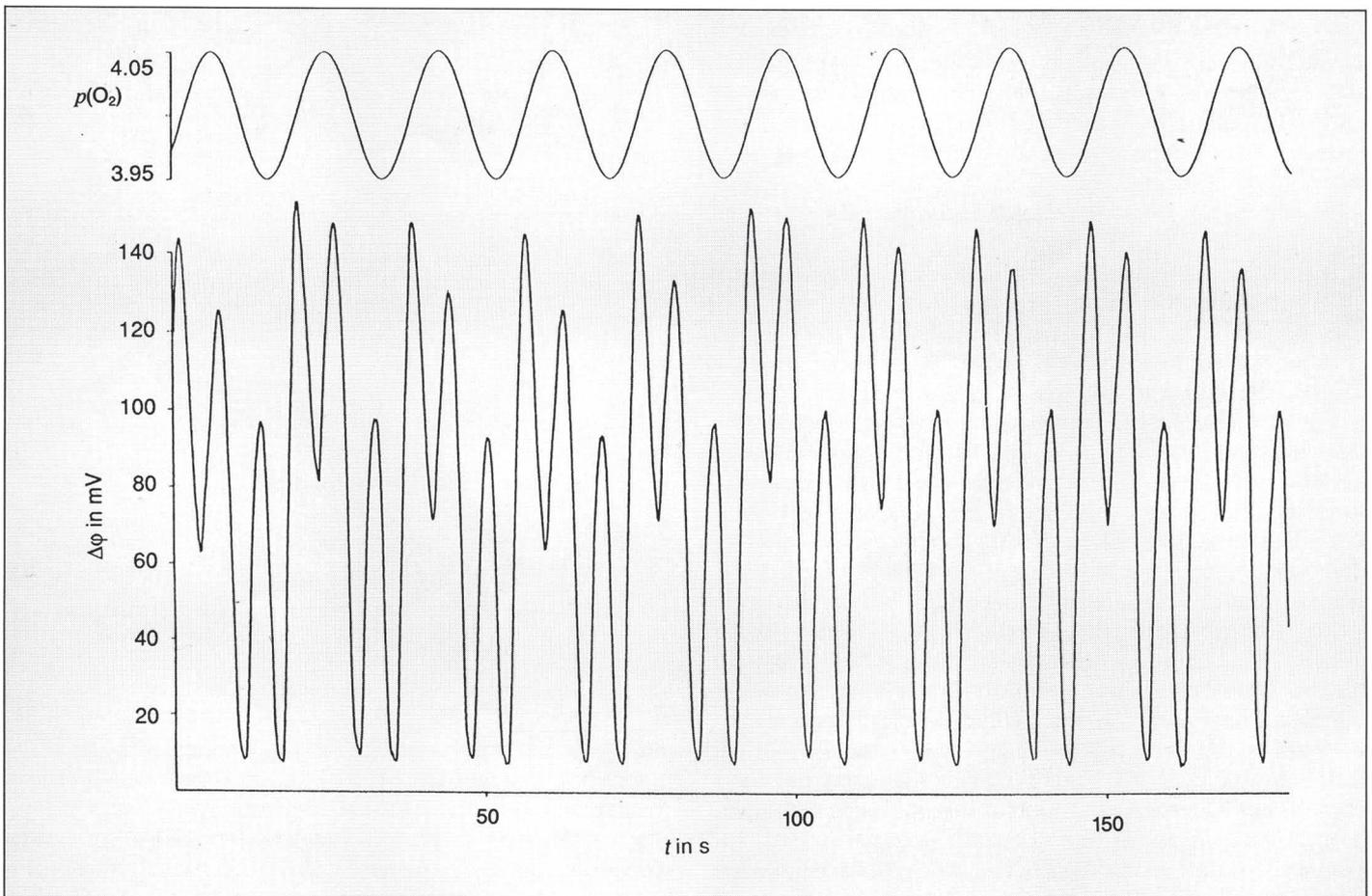


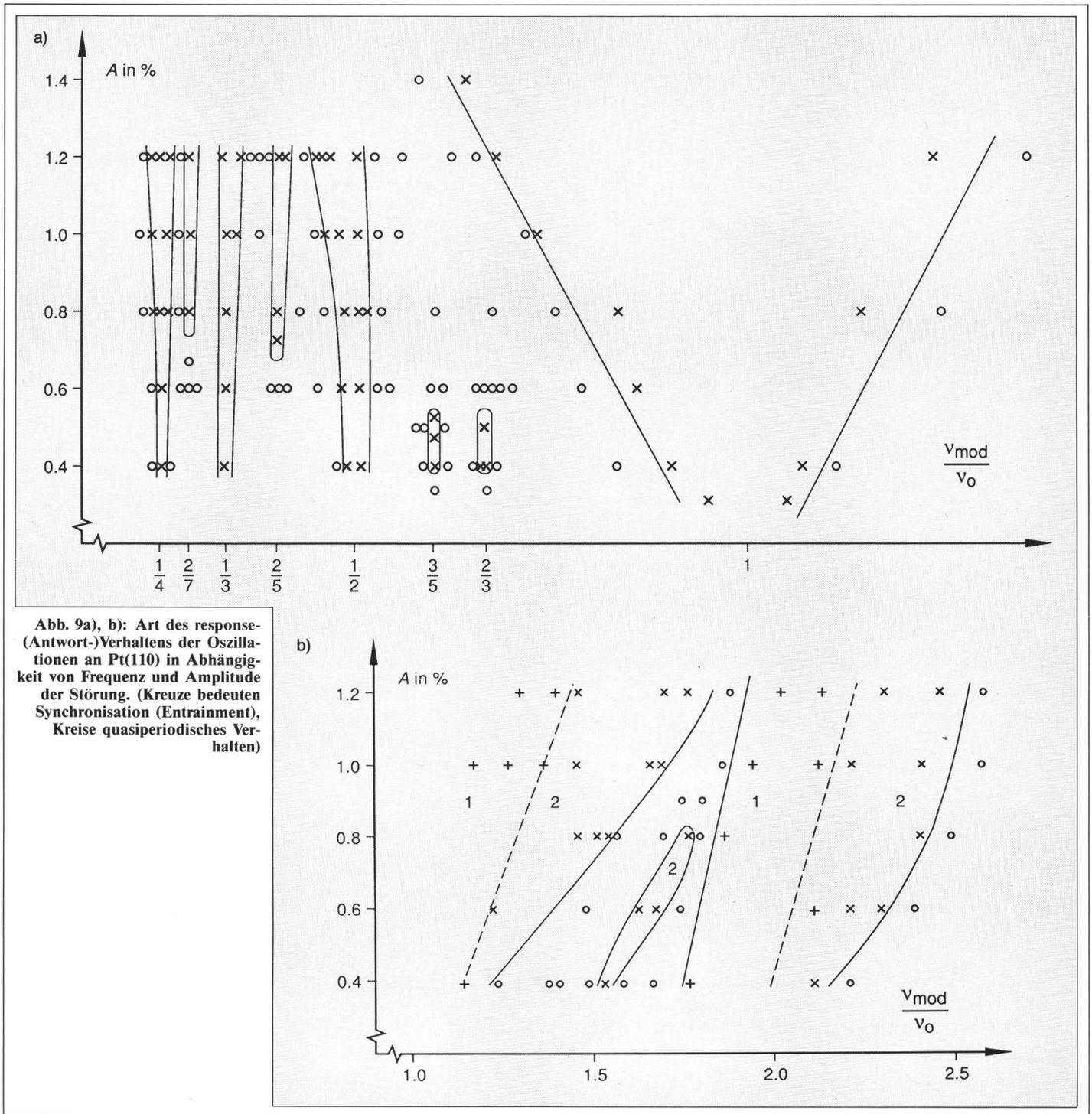
Abb. 7: $1/2$ -subharmonisches Verhalten bei der Sauerstoff-Modulation an Pt(110)

Abb. 8: 3:1-superharmonisches Verhalten bei der Sauerstoff-Modulation an Pt(110)



tion mit zwei Perioden der Modulation zusammenfällt. Superharmonisches Entrainment ist am Beispiel eines 3:1-Verhältnisses in Abb. 8 dargestellt. Super- und subharmonisches Antwortverhalten wurde bei beiden Kristallflächen aufgefunden. Durch systematische Änderung von Frequenz und Ampli-

Zwischen den Synchronisationsbereichen vermag das System der äußeren Störung nicht mehr zu folgen. Es bildet sich keine feste Phasenbeziehung aus. Vielmehr erhält man sog. quasiperiodisches Verhalten. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß sich die Phasendifferenz zwischen Modulation und Oszillation nach jeder



tude der Modulation kann das Verhalten in einem Phasendiagramm klassifiziert werden. Wie aus Abb. 9a), b) ersichtlich, wurden im superharmonischen Bereich eine Reihe sogenannter Entrainment-Banden identifiziert. Diese verbreitern sich erwartungsgemäß mit zunehmender Amplitude der Modulation. Eine Ausnahme stellen die nach oben geschlossenen 5:3- und 3:2-Bereiche dar, die von dem dominierenden harmonischen (1:1)-Entrainment überdeckt werden [16].

Periode etwas verschiebt, aber den Ausgangswert nie mehr exakt erreicht („inkommensurables Frequenzverhältnis“). Ein Beispiel an der niederfrequenten 2:1-Entrainmentkante ist in Abb. 10 dargestellt [16]. Die $\Delta\Phi$ -Oszillation besteht im wesentlichen aus einer großen und einer kleinen Schwingung. Infolge der sich langsam verschiebenden Phasenlage nimmt die Amplitude der größeren ab, die der kleineren zu, bis sich die Verhältnisse gerade umkehren. Das erhaltene

Oszillationsmuster weist somit eine niederfrequente „Einhüllende“ auf, die durch die systematische Änderung von Amplitude und Phasenlage zustande kommt. Man bezeichnet die Frequenz dieser Einhüllenden als *Beatfrequenz*. Sie entspricht der Differenz zwischen Modulationsfrequenz und Hauptfrequenz der quasiperiodischen Oszillation.

- [8] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Umschau, Heft 8, 471 (1985)
 [9] M. Eiswirth, R. J. Schwankner und G. Ertl, Z. phys. Chem. NF **144**, 59 (1985)
 [10] M. Eiswirth und G. Ertl, Surf. Sci. **177**, 90 (1986)
 [11] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Praxis (Physik) **36**, 30 (1987)
 [12] M. Dolnik, I. Schreiber und M. Marek, Physica **21D**, 78 (1986)
 [13] P. Lamba und J. L. Hudson, Chem. Eng. Sci. **42**, 1 (1987)
 [14] R. J. Schwankner, Existenzbereich und Modulation einer oszillierenden

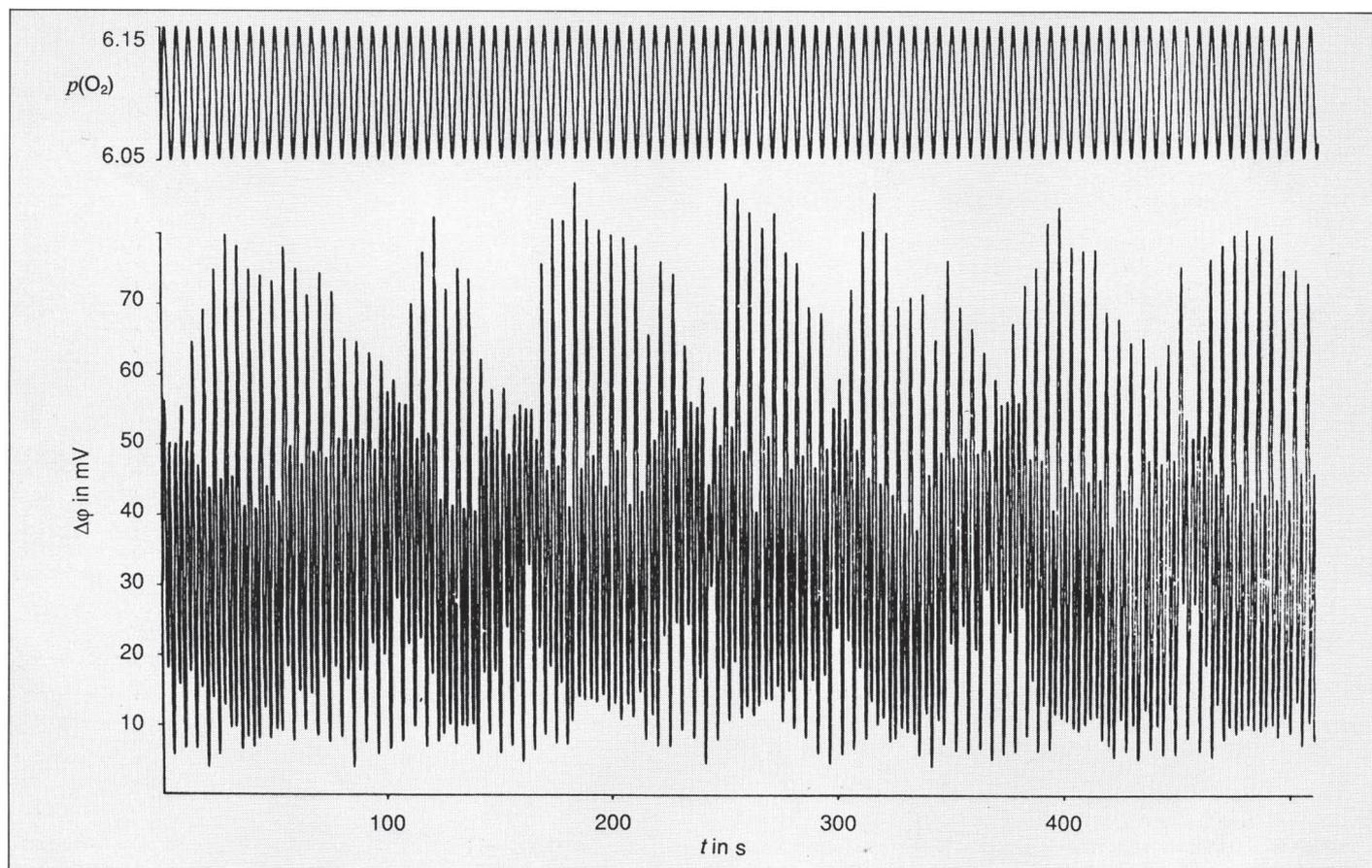


Abb. 10: Quasiperiodisches Verhalten von Pt(110) in der Nähe des 2:1-superharmonischen Entrainments

Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß bei einigen chemischen Oszillatoren bei Anwendung *großer* periodischer Störungen ein Übergang zu chaotischem Verhalten beobachtet wurde [12, 13]. Bei der Kohlenstoffmonooxid-Oxidation an Pt(110) konnten jedoch nur *kleine* Störungen zur Anwendung kommen, da sonst der enge Oszillationsbereich verlassen würde, eine diesbezügliche Analyse der Pt(100)-Daten ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Wir hoffen gezeigt zu haben, daß das Studium von Modellkatalysatoren mit Hilfe des Instrumentariums der oberflächensensitiven Methoden (Auger, LEED) Einblicke in die Phänomene der Selbstorganisation der heterogenen Katalyse ermöglicht.

Literatur

- [1] I. Prigogine, Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. Wiley Interscience, New York—London—Sydney, 3. Aufl. 1967
 [2] I. Prigogine, Nobelvortrag. Angew. Chem. **90**, 74 (1978)
 [3] O. Gurel und D. Gurel, Oscillations in Chemical Reactions. Springer, Berlin—Heidelberg—New York—Tokyo 1982
 [4] F. W. Schneider, Ann. Rev. Phys. Chem. **36**, 347 (1985)
 [5] Y. Kuramoto, Chemical Oscillations, Waves and Turbulence. Springer, Berlin—Heidelberg—New York—Tokyo 1984
 [6] B. Hess und M. Markus, in: A. Dress, H. Hendrichs und G. Küppers (Hrsg.), Selbstorganisation. Piper, München 1986
 [7] G. Ertl und J. Küppers, Low Energy, Electrons and Surface Chemistry. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985

- Reaktion — CO-Oxidation am Pt(100)-Kontakt. Diss. Univ. München 1986
 [15] R. J. Schwankner, M. Eiswirth, G. Ertl, P. Müller und K. Wetzel, J. Chem. Phys. **87**, 747 (1987)
 [16] M. Eiswirth, Phänomene der Selbstorganisation bei der Oxidation von CO an Pt(110). Diss. Univ. München 1987
 [17] H. Brandl, Oszillierende chemische Reaktionen und Strukturbildungsprozesse (Praxis Schriftenreihe Chemie, Bd. 46). Aulis Verlag, Köln 1987
 [18] M. J. Buerger, Kristallographie. Berlin—New York 1977

Anschriften der Verfasser:

Dr. Markus Eiswirth, z. Zt. Chemistry Department, Stanford University, CA; Prof. Dr. Robert J. Schwankner, FH München, Lothstr. 34, 8000 München 2