

Gestufte Platineinkristalloberflächen als Modellsystem für die katalytische Ammoniakoxidation mit Sauerstoff

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genemigte Dissertation

von

Dipl. Phys. Axel Scheibe

geboren am 10.1.1969 in Hannover

2003

Referent: Prof. Dr. R. Imbihl

Koreferent: Prof. Dr. J. Caro

Tag der Promotion: 03. 02. 2004

Kurzzusammenfassung

Die Kinetik der Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff an den gestuften Platinoberflächen Pt(533) und Pt(443) wurde in einem UHV - System im Druckbereich von 10^{-7} mbar - 10^{-3} mbar untersucht. Als Produkt wurde auf beiden Flächen bei tieferen Temperaturen überwiegend N_2 und bei höheren Temperaturen überwiegend NO gefunden, die Temperaturen der jeweiligen Produktionsmaxima sind stark vom Partialdruckverhältnis der Reaktanden abhängig. N_2O konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Reaktivität der Platinoberflächen hängt von der Stufenorientierung ab. Die Pt(533) - Oberfläche mit (100) - orientierten Stufen zeigt eine größere Reaktivität als die Pt(443) - Oberfläche mit (111) - orientierten Stufen. Die Temperatur der maximalen Produktionsraten von N_2 und NO liegt auf Pt(533) deutlich tiefer als auf Pt(443).

Die Kinetik der Ammoniakoxidation wird mit einem vereinfachtem mathematischem Modell unter Verwendung experimentell ermittelter Werte für die Reaktionskonstanten numerisch simuliert. Qualitativ und bei Sauerstoffüberschuß auch quantitativ wird eine gute Reproduktion der experimentellen Daten erreicht.

Beide Oberflächen werden mittels LEED und STM untersucht, um reaktions - oder adsorbatinduzierte Strukturänderungen zu detektieren. Auf Pt(533) kommt es unter Reaktionsbedingungen bei zyklischer Variation der Temperatur oder des Sauerstoffdruckes zu einer deutlichen Hysterese in den Produktionsraten. Dieser Effekt ist verbunden mit einer Veränderung der Oberflächenstruktur von Pt(533), die als Verdopplung der ursprünglich einatomaren Stufen identifiziert wird. Mit Ausbildung der Doppelstufen verschiebt sich die Selektivität der Reaktion von dominierender N_2 - Produktion hin zu verstärkter NO - Produktion.

Die Stufenkanten von Pt(443) mäandern in Anwesenheit von adsorbiertem Ammoniak bei 300 K, auch ohne daß die $NH_3 + O_2$ - Reaktion stattfindet. Die Fernordnung der Oberfläche bleibt dabei erhalten. Das Stufenstruktur wird bei Ausbildung einer (2×2) - NH_3 - Überstruktur auf der Oberfläche 'eingefroren'.

Schlüsselwörter: gestufte Pt - Oberfläche, Ammoniakoxidation, Kinetik, Oberflächenrestrukturierung, Hysterese, STM, LEED, TPRS

Abstract

The kinetics of the oxidation of ammonia with oxygen on the stepped platinum surfaces Pt(533) and Pt(443) has been studied in an UHV system in the pressure range 10^{-7} mbar - 10^{-3} mbar. N_2 was the predominant product on both platinum surfaces at lower temperatures, while NO was the predominant product at higher temperatures. The temperatures of the rate maxima depend strongly on the ratio of the partial pressures of the reacting substances. N_2O could not be detected.

The reactivity of the Pt surfaces depends on the step orientation. The Pt(533) surface with a (100) step orientation shows a higher reactivity than the Pt(443) surface with a (111) step orientation. The temperatures of the rate maxima for N_2 and NO production are lower on Pt(533) than on Pt(443).

The kinetics of the oxidation of ammonia can be numerically simulated by means of a simplified mathematical model where experimentally determined values for the reaction constants are used. The experimental data can be reproduced qualitatively and in case of oxygen excess even quantitatively very well.

LEED and STM were used to detect structural changes induced by the reaction or by the adsorbed species. On Pt(533) strong hysteresis effects in the production rates occur under reaction conditions upon cyclic variations of either temperature or p_{O_2} . These effects are associated with structural changes of the Pt(533)-surface, which are identified as a doubling of the initially single-atomic steps. After the double steps are formed, the selectivity shifts from a predominant production of N_2 to an intensified production of NO.

In presence of adsorbed ammonia the step edges of Pt(443) meander at 300 K even without the $NH_3 + O_2$ - reaction taking place. The long range order of the surface is preserved during this process. The step structure 'freezes' when a (2×2) - NH_3 - structure is formed.

Keywords: stepped Pt surface, ammonia oxidation, kinetics, surface restructuring, hysteresis, STM, LEED, TPRS

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Das Reaktionssystem $\text{NH}_3 + \text{O}_2$	5
2.2	Rastertunnelmikroskopie	10
2.3	In - situ - Rastertunnelmikroskopie	15
2.4	LEED	18
2.5	XPS	22
3	Experimentelles	27
3.1	Die Ultrahochvakuumapparatur	27
3.2	Die Probenhalterung	31
3.3	Der Hochdruckbereich	32
3.4	Das Gaseinlaßsystem	34
3.5	Probenpräparation	35
3.6	Experimentelle Methoden	36
3.6.1	Massenspektroskopie	36
3.6.2	Kalibrierung des Massenspektrometers	38
3.6.3	Rastertunnelmikroskopie	40
3.7	Datenerfassung und Bildverarbeitung	41
4	Die Kinetik der Ammoniakoxidation auf Pt(533) und Pt(443)	43
4.1	Die Oberflächen Pt(111), Pt(533) und Pt(443)	43
4.1.1	Struktur der Oberflächen	43
4.1.2	Das System Platin + O_2	46
4.1.3	Das System Platin + NH_3	48

4.1.4	Das System Platin + NO	49
4.2	Temperaturabhängigkeit der Kinetik	51
4.2.1	Das System $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(533)$	53
4.2.2	Das System $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(443)$	61
4.2.3	Die reaktiven Haftkoeffizienten von NH_3 und O_2 auf $\text{Pt}(533)$ und $\text{Pt}(443)$	66
4.2.4	Vergleich der Oberflächen $\text{Pt}(533)$ und $\text{Pt}(443)$	73
4.3	Abhängigkeit der Kinetik vom Sauerstoffdruck	75
4.3.1	Das System $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(533)$	76
4.3.2	Das System $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(443)$	83
4.3.3	Vergleich der Oberflächen $\text{Pt}(533)$ und $\text{Pt}(443)$	89
4.4	Abhängigkeit der Kinetik vom Ammoniakdruck	90
4.4.1	Das System $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(533)$	91
4.4.2	Das System $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(443)$	93
4.4.3	Vergleich der Oberflächen $\text{Pt}(533)$ und $\text{Pt}(443)$	95
4.5	Hochdruckmessungen	96
5	Restrukturierung der Oberflächen	99
5.1	Reaktionsinduzierte Restrukturierung der $\text{Pt}(533)$ - Oberfläche	99
5.1.1	Strukturanalyse der restrukturierten Oberfläche	99
5.1.2	Die Kinetik der Ammoniakoxidation auf der restrukturierten Oberfläche	103
5.1.3	Diskussion der Ergebnisse	109
5.2	Adsorbatinduzierte Restrukturierung der $\text{Pt}(443)$ - Oberfläche	113
5.2.1	Experimenteller Befund	113
5.2.2	Diskussion	118
6	Numerische Modellierung der Ammoniakoxidation	123
6.1	Das mathematische Modell	124
6.1.1	Reaktionsgleichungen	124
6.1.2	Das Differentialgleichungssystem	127
6.2	$\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(533)$	133
6.2.1	Einfluß der Temperatur	134
6.2.2	Einfluß des Sauerstoffdruckes	138

6.2.3	Einfluß des Ammoniakdruckes	147
6.2.4	Einfluß der kinetischen Konstanten	151
6.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	152
6.3	$\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(443)$	153
6.3.1	Einfluß der Temperatur	155
6.3.2	Einfluß des Sauerstoffdruckes	158
7	Zusammenfassung	163

Kapitel 1

Einleitung

Die katalytische Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff auf Platin ist eine bedeutende Reaktion in der chemischen Grundstoffindustrie und in der Entgiftung von toxischen Abgasen. Die wichtigsten Reaktionsprodukte sind NO, N₂ und N₂O, die Selektivität der Reaktion hängt dabei stark von den äußeren Parametern Gesamtdruck, Partialdruckverhältnis der Reaktanden und Temperatur des Katalysators ab.

Die industriell größte Bedeutung hat die Produktion von NO bei hohen Temperaturen im sogenannten Ostwald - Prozeß bei der Herstellung von Salpetersäure. Dabei wird ein NH₃ - Luft - Gemisch über einen Drahtwollekatalysator aus Platin und Rhodium geleitet. Die Reaktion verläuft sehr schnell und führt zu nahezu vollständiger Umsetzung des Ammoniaks ($\approx 96\%$). Die Kontaktzeit liegt dabei in der Größenordnung von Millisekunden. Dadurch wird das metastabile NO sofort aus der heißen Reaktionszone entfernt und auf Temperaturen abgeschreckt, bei denen es nicht mehr zerfällt. In weiteren Schritten wird das NO dann zu Salpetersäure umgesetzt. Salpetersäure wird zum Beispiel bei der Produktion von Kunstdüngern und Sprengstoffen benötigt.

Eine weitere wichtige Anwendung der Ammoniakoxidation ist die Umsetzung von NH₃ zu N₂ und H₂O. Aus Gründen des Umweltschutzes soll überschüssiges Ammoniak, welches zum Beispiel bei der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x

mit NH_3 (SCR) anfällt, aus den Abgasen entfernt werden. Hierfür wird die katalytische Ammoniakoxidation bei tieferen Temperaturen unterhalb von etwa 800 K durchgeführt. Als Reaktionsprodukt entsteht hauptsächlich N_2 , aber auch ein kleinerer Anteil N_2O . Zur Produktion von N_2O kommt es allerdings nur bei hinreichend hohen Drücken oberhalb von etwa 1 mbar. Unter Ultrahochvakuumbedingungen hingegen wird keine N_2O - Produktion gefunden [1]. Dieser Unterschied des Reaktionsverhaltens zwischen Hochdruck - und UHV - Bedingungen wird als Drucklücke (pressure gap) bezeichnet.

Eine ähnliche Drucklücke zeigt sich auch bezüglich Morphologieänderungen der Oberfläche. Bei sehr kleinen Drücken unterhalb von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar wurden bislang unter Reaktionsbedingungen keine Strukturänderungen der Platinoberfläche gefunden. Lediglich bei sehr hohen Temperaturen deutlich über 1000 K wurden in Anwesenheit von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar Sauerstoff Änderungen der Stufenstruktur von gestuften Platin - Einkristallen gefunden [2]. Im Hochdruckbereich hingegen treten drastische Morphologieänderungen auf. Beim Ostwald - Prozeß rauht die Oberfläche der Platindrähte bereits nach wenigen Minuten sichtbar auf. Nach längerer Betriebszeit wurde ein deutlicher Materialverlust festgestellt [3] [4]. Die Änderungen der Oberflächenstruktur unter Reaktionsbedingungen unterscheiden sich dabei von denen, die in reiner Sauerstoff - oder Ammoniakatmosphäre auftreten. Untersuchungen von Schmidt et al. an kugelförmigen Pt - Einkristallen ergaben, daß unter Reaktionsbedingungen einzelne Facetten mit bestimmter Oberflächenorientierung zu wachsen beginnen [3]. Die Orientierung der wachsenden Facetten ist dabei von den Reaktionsbedingungen abhängig.

Als mögliche Hauptursachen für die Morphologieänderungen wurden die Bildung beweglicher Platinoxide, das Ätzen durch freie Radikale und Oberflächendiffusion von Platinatomen vorgeschlagen. Gesicherte Erkenntnisse hierzu gibt es jedoch bislang nicht. Es ist auch ungeklärt, warum beim reaktionsinduzierten Aufrauen der Oberfläche bestimmte Facetten bevorzugt werden und welche Auswirkungen dies auf die Selektivität der Reaktion zu den möglichen Produkten NO , N_2 und N_2O hat.

Die Kinetik der Reaktion wurde bereits von verschiedenen Gruppen untersucht. Im Bereich von 1 bar und darüber [5] [6] sowie im Bereich $1 \cdot 10^{-3}$ mbar - 10 mbar [7] [8] [9] wurden polykristalline Platindrähte verwendet. Eine Charakterisierung der Oberfläche wurde dabei nicht durchgeführt. Es wurden empirisch Reaktionsmodelle vorgeschlagen, die in dem jeweiligen Parameterbereich die kinetischen Daten beschreiben konnten. Im Niederdruckbereich unterhalb von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar wurden Untersuchungen an ebenen und gestuften Einkristallflächen durchgeführt [10]. Die Daten wurden mit einem Langmuir - Hinshelwood - Mechanismus erklärt. Jedoch sind die zugehörigen kinetischen Konstanten weitgehend unbekannt, und es gibt keine hinreichenden Beweise, welche Reaktionsschritte wirklich stattfinden und welche ratenlimitierend sind.

Um das mechanistische Verständnis aller Vorgänge bei der Ammoniakoxidation zu verbessern, sollen in dieser Arbeit die Kinetik der Ammoniakoxidation auf gestuften Einkristalloberflächen mit verschiedener Stufenorientierung untersucht werden. Gestufte Oberflächen sind aus Sicht der heterogenen Katalyse ein Modellsystem für reale Katalysatoren. Bei massiven Einkristallen im Niederdruckbereich ist eine streng isotherme Reaktionsführung möglich. Auch Transportbegrenzungen treten nicht auf. Dadurch wird die mathematische Modellierung des Reaktionssystems erheblich erleichtert. Stufen auf der Oberfläche können Reaktivität und Selektivität im Vergleich zu ebenen, niedrig indizierten Oberflächen erheblich verändern. Bei der Ammoniakoxidation auf Platin sind Stufenkanten aktive Zentren der Reaktion [11]. Auch die Orientierung der Stufen spielt eine große Rolle. Bekanntermaßen sind Adsorption von Sauerstoff und Dissoziation von NO stark strukturabhängig [12] [13]. Da diese Prozesse, wie auch die ebenso betroffene Bildung von NO, wichtige Prozesse im Mechanismus der Ammoniakoxidation sind, ist zu erwarten, daß die gesamte Reaktion ebenfalls stark strukturabhängig ist. Daher sollte die der Kinetik der Ammoniakoxidation in Abhängigkeit der Stufenorientierung wertvolle Erkenntnisse für das mikroskopische Verständnis der Reaktion liefern. Für die Untersuchungen wird ein differentiell gepumptes Massenspektrometer eingesetzt, wodurch es möglich ist, Messungen bei Drücken zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ mbar und $1 \cdot 10^{-3}$ mbar durchzuführen. In einer speziellen Hochdruckzelle sind auch Messungen bis zu $1 \cdot 10^{-1}$ mbar möglich.

Im weiteren sollen auch Morphologieänderungen untersucht und die Abhängigkeit ihres Auftretens von den Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Daraus sind Rückschlüsse über die treibende Kraft dieser Restrukturierungen und über deren Stabilisierung zu ziehen. Auch daraus resultierende Selektivitätsänderungen der Reaktion sollen ermittelt werden. Hierfür stehen die Meßmethoden Beugung langsamer Elektronen (LEED) und Rastertunnelmikroskopie (STM) zur Verfügung. LEED liefert ein Beugungsbild der Kristalloberfläche und ist damit geeignet, um großflächige Restrukturierungen der Oberfläche mit einer Fernordnung zu detektieren.

Mit dem STM ist es möglich, die Oberflächentopographie lokal in atomarer Auflösung abzubilden. So können auch lokale Änderungen erkannt werden, die keine Auswirkung auf die Fernordnung haben und somit nicht mittels LEED detektiert werden können. Das verwendete STM ist für den Betrieb bei Raumtemperatur ausgelegt, so daß in situ - Messungen unter Reaktionsbedingungen nicht möglich sind. Man kann jedoch anschließend an in - situ - Messungen Restrukturierungen der Probe herunterkühlen und dann auf atomarer Ebene mit dem STM untersuchen.

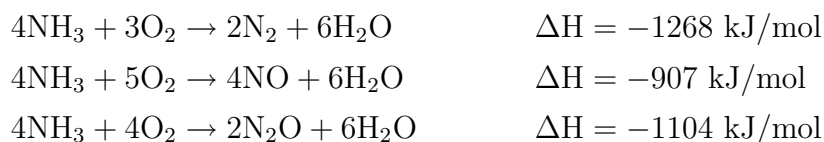
Aus den ermittelten kinetischen Daten soll ein vereinfachtes mathematisches Modell entwickelt werden, in dem, soweit als möglich, experimentell bestimmte kinetische Konstanten eingesetzt werden. Neue Erkenntnisse aus der Theorie über die möglichen Zwischenschritte, deren kinetische Parameter bislang unbekannt sind, können in das Modell eingebracht werden, um es zu verbessern. Auf Basis des hier entwickelten Modells soll schließlich ein realistisches Modell entstehen, das auf experimentell und numerisch gesicherten kinetischen Konstanten und Reaktionswegen beruht und ein detailliertes mikroskopisches Verständnis der Ammoniakoxidation ermöglicht.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Das Reaktionssystem $\text{NH}_3 + \text{O}_2$

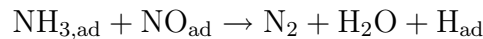
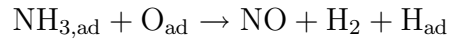
Die Oxidation von Ammoniak ist eine stark exotherme Reaktion, die zu den Produkten N_2 , NO , N_2O und H_2O führt. Die konkurrierenden Reaktionskanäle sind:



Die platinkatalysierte Ammoniakoxidation war bereits Gegenstand von einer Reihe von Untersuchungen [8] [11] [1]. Allgemein ergab sich, daß die Produktselektivität der Ammoniakoxidation von der Temperatur, dem Gesamtdruck und dem Partialdruckverhältnis der Reaktanden abhängig ist. Bei Temperaturen unterhalb von etwa 800 K wird hauptsächlich N_2 produziert, oberhalb dieser Temperatur ist NO das wichtigste Reaktionsprodukt. Bei sehr hohen Temperaturen von 1500 K und mehr wird wieder hauptsächlich N_2 gebildet.

Ein Reaktionsmechanismus für die Ammoniakoxidation wurde von Fogel et al. [7]

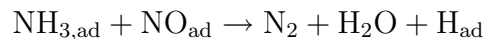
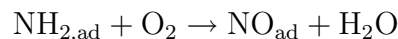
vorgeschlagen. Fogel et al. untersuchten polykristalline Platindrahnte bei Partialdrücken der Reaktanden von 10^{-4} Torr in einem Temperaturbereich von 300 K - 1473 K mittels Sekundärionen - Massenspektroskopie (SIMS) und fanden, daß bei der Ammoniakoxidation die möglichen Übergangsspezies HNO, NH_2OH , HNO_2 und N_2O nicht gebildet werden. Daher wurde ein einfacher Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der auf den beiden folgenden Reaktionen basiert:



Die Selektivitätsänderung von N_2 - Produktion bei tiefer Temperatur zu NO - Produktion bei hoher Temperatur wird dadurch erreicht, daß bei höherer Temperatur NO schneller von der Oberfläche desorbiert und somit nicht mehr zu N_2 weiterreagieren kann.

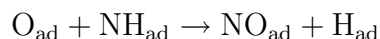
Die Untersuchungen von Pignet und Schmidt [8] an polykristallinen Platindrahnten bei Partialdrücken im Bereich um ein Millibar zeigten gute Über einstimmung mit diesem Mechanismus. Die beobachteten Reaktionsraten konnten mit einem auf Langmuir - Hinshelwood basierendem Modell daran angepaßt werden.

Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wurde von Nutt und Kapur [14] vorgeschlagen. Hierbei ist die Dissoziation von Ammoniak in H und NH_2 , welches dann mit Sauerstoff reagiert, der erste Reaktionsschritt. Die einzelnen Schritte lauten dann:

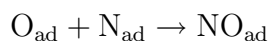


Erste UHV - Studien wurden von Gland und Korchak an gestuften Pt(111) - Einkristallflächen durchgeführt [11]. Sie fanden mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) einen Zusammenhang zwischen Bedeckung der Oberfläche und Selektivität der Reaktion. N₂ wird produziert, wenn die Oberfläche hauptsächlich mit stickstoffhaltigen Adsorbaten bedeckt ist. Diese Spezies konnten jedoch nicht identifiziert werden. Bei hoher Sauerstoffbedeckung kommt es zu NO - Produktion. Stufen oder Defektstellen erweisen sich für beide Reaktionskanäle als die reaktivsten Stellen der Oberfläche, die Reaktionsraten steigen nur solange mit dem Druck an, bis die Stufenplätze mit Adsorbat gesättigt sind.

Asscher et al. untersuchten die NO - Formation auf Pt(111) mit Hilfe von Molekularstrahlen und laserinduzierter Fluoreszenz [15]. Sie fanden zwei konkurrierende Reaktionsmechanismen für die NO - Produktion:



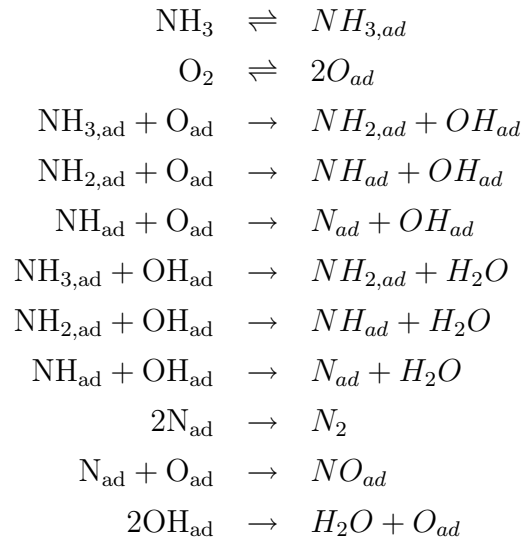
Diese Reaktion ist relativ schnell, und dominiert bei hoher Sauerstoffbedeckung und hohen Temperaturen. Die anschließende Desorption von NO ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion beträgt 121±13 kJ/mol. Die langsamere Reaktion



mit einer Aktivierungsenergie von 59±13 kJ/mol dominiert bei tiefer Temperatur und geringer Sauerstoffbedeckung.

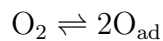
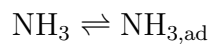
Mieher und Ho untersuchten koadsorbierten Sauerstoff und Ammoniak auf Pt(111) mit Temperaturprogrammierter Desorptionsspektroskopie (TDS), Temperaturprogrammierter Reaktionsspektroskopie (TPRS), Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), Augerelektronenspektroskopie (AES) und Niederenergetischer Elektronenstreuung (LEED) und fanden NH₂, NH und OH als Übergangsspezies [10]. Sie

geschlossen daraus, daß Ammoniak seine H - Atome nacheinander an atomaren Sauerstoff abgibt. Es ergibt sich folgender Reaktionsmechanismus:



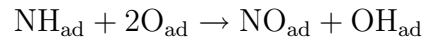
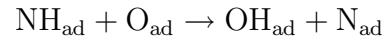
N_2 wird direkt durch Reaktion zweier Stickstoffatome gebildet, der zwischenzeitliche Schritt über NO entfällt. Auch die NO - Produktion erfolgt direkt durch Reaktion von N und O.

In einer anderen Studie untersuchten Bradley et al. Pt(100) mit Molekularstrahlen unter UHV - Bedingungen[1]. Die Messungen wurden mittels TPD und TPRD durchgeführt. Die Ergebnisse konnten durch ein Reaktionsmodell erklärt werden, das Gemeinsamkeiten, aber auch einige Unterschiede zu dem von Mieher und Ho aufweist. Die Adsorption der Reaktanden erfolgt auf die gleiche Weise:

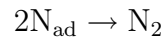
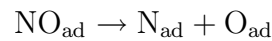


Auch hier zieht atomarer Sauerstoff H - Atome vom Ammoniak ab, der dabei entweder zu adsorbierte N - Atomen oder zu adsorbiertem NO umgewandelt wird. Eine

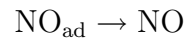
unimolekulare Dissoziation von NH_3 spielt unterhalb von 800 K keine Rolle.



Der letzte Schritt wird bei Temperaturen oberhalb von 400 K und hoher Sauerstoffbedeckung bevorzugt, während atomarer Stickstoff bei geringer Sauerstoffbedeckung und niedrigen Temperaturen gebildet wird. N_2 entsteht oberhalb von 350 K hauptsächlich durch Dissoziation von NO:

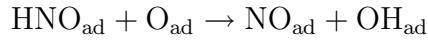
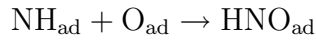


Diese Reaktion steht in Konkurrenz zur Desorption von NO, die mit steigender Temperatur zunehmend dominant wird:



Wie bei allen anderen Messungen bei niedrigen Drücken unterhalb von 10^{-3} mbar konnte auch hier keine N_2O - Produktion beobachtet werden.

Messungen von Kim et al., die als Meßmethode 'reflection - adsorption infrared spectroscopy' (RAIRS) verwendeten, unterstützen dieses Modell [16]. Sie zeigten, daß oberhalb einer kritischen Sauerstoffbedeckung von 0.2 ML die NO - Desorption bevorzugt wird, darunter NO - Dissoziation. Für die NO - Produktion schlagen Kim et al. eine zwei - Schritt - Reaktion vor:



Da kein HNO_{ad} nachgewiesen werden konnte, muß es sehr kurzlebig sein, so daß der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist.

2.2 Rastertunnelmikroskopie

Bei dieser Arbeit war die Rastertunnelmikroskopie eine wichtige Untersuchungsmethode. Daher soll hier kurz die Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops erklärt werden. Für ausführliche Erklärungen sei auf weiterführende Literatur verwiesen.

Die Rastertunnelmikroskopie wurde 1981 von Binnig und Rohrer, die dafür 1986 den Nobelpreis erhielten, entwickelt [17] [18]. Physikalische Grundlage ist der Tunneleffekt, ein quantenmechanisches Phänomen. Trifft ein Teilchen mit der Energie E auf eine Potentialbarriere der Höhe $E_0 > E$ und der Länge a , so fordert die klassische Mechanik, daß das Teilchen reflektiert wird. Durch Lösung der Schrödingergleichung findet man jedoch, daß die Wellenfunktion im allgemeinen einen Verlauf besitzt, wie er in Abb. 2.1 dargestellt ist. Ihre Anteile besitzen die Form

$$\psi_1 = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad \psi_2 = Ce^{k\alpha} + De^{-k\alpha}, \quad \psi_3 = A'e^{ikx}$$

wobei $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ und $\alpha = \frac{\sqrt{2m(E_0-E)}}{\hbar}$ sind, m ist dabei die Teilchenmasse. Aufgrund der Stetigkeitsbedingung bei $x = 0$ und $x = a$ lassen sich die Koeffizienten B , C , D und A' durch A ausdrücken. Für die Durchlässigkeit der Potentialbarriere, definiert als $T = \frac{|A'|^2}{|A|^2}$, erhält man näherungsweise $T \simeq e^{-2a\frac{\sqrt{2m(E_0-E)}}{\hbar}}$. Die Tunnelwahrscheinlichkeit fällt also mit der Potentiallänge a exponentiell ab. Dieses Verhalten wird bei der Rastertunnelmikroskopie ausgenutzt.

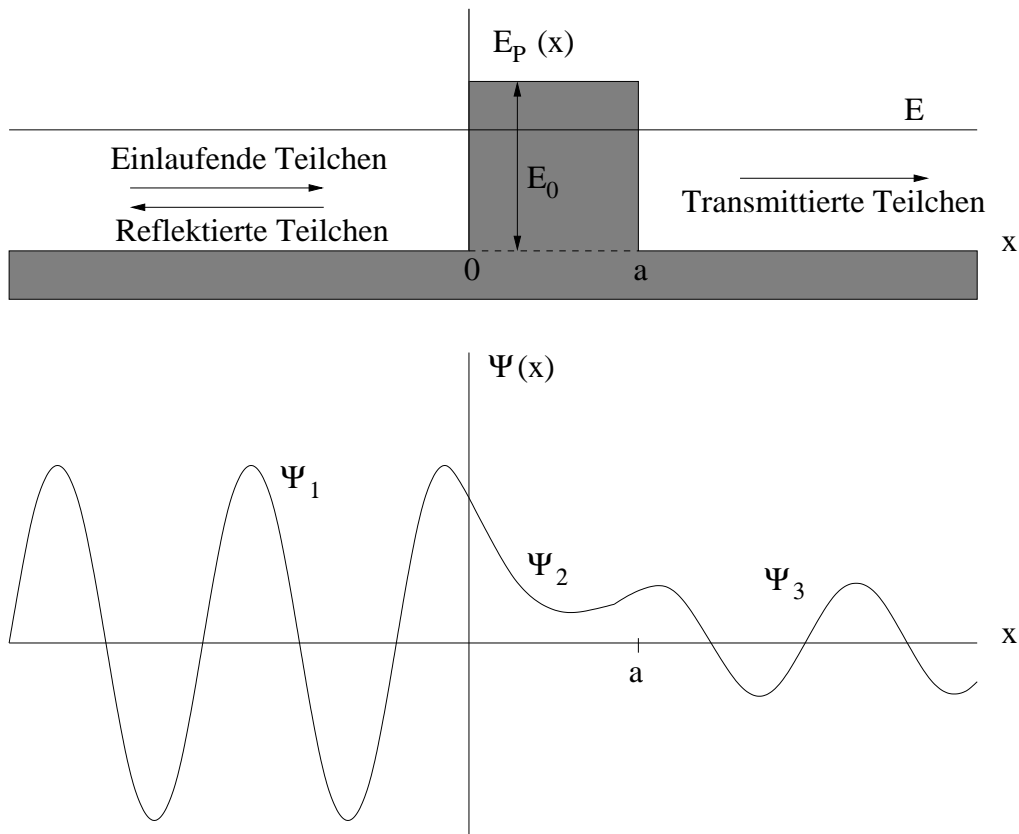


Abbildung 2.1: Potentialverlauf und resultierende Wellenfunktion für eine rechteckige Potentialbarriere der Länge a und der Höhe E_0

Dabei wird eine feine Metallnadel bis auf wenige Ångström an die zu untersuchende elektrisch leitende Oberfläche angenähert. Legt man nun eine Spannung U zwischen Nadel und Probe an, so ergibt sich ein Energieschema wie in Abb. 2.2 dargestellt und es fließt ein Tunnelstrom. Für die Stromdichte j ergibt sich mit der Näherung $eU \ll \Phi$:

$$j \sim \frac{\sqrt{\Phi}}{s} \cdot U \cdot e^{-k\sqrt{\Phi}s}$$

wobei $\Phi = \frac{1}{2}(\Phi_1 + \Phi_2)$ die effektive Austrittsarbeit, U die angelegte Spannung, s der Tunnelabstand und k eine Konstante ist. Die Stromdichte ist also in starkem Maße vom Abstand s abhängig. Aus einer Änderung des Abstands um $\Delta s = 1 \text{ \AA}$ resultiert

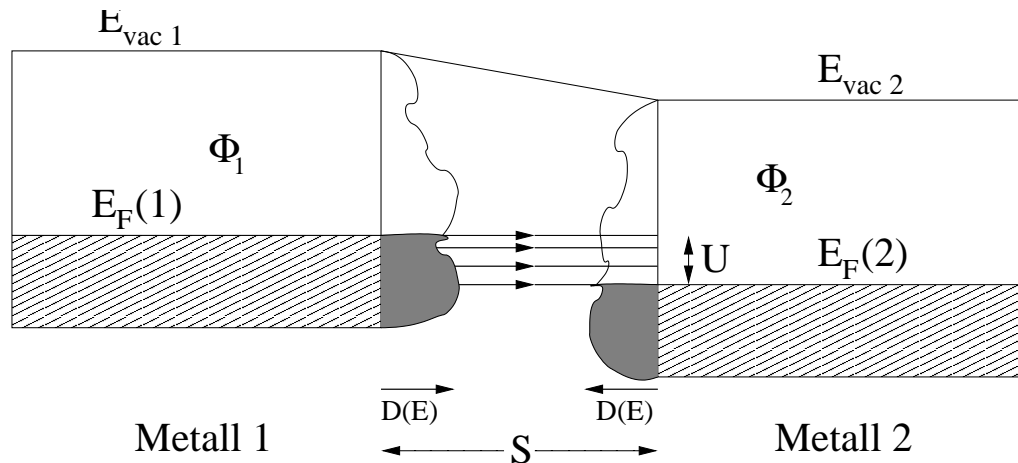


Abbildung 2.2: Energiediagramm für eine Tunnelstrecke zwischen zwei Metallkörpern

eine Änderung des Tunnelstroms um etwa einen Faktor 10. [19] Des weiteren ist nach Tersoff und Hamann [20] der Tunnelstrom proportional zur lokalen Zustandsdichte LDOS der Oberfläche.

Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops. Die Oberfläche der Probe wird mit der Nadel abgerastert. Diese wird durch Piezokeramiken geführt. Der Aufbau einer Regelschleife ermöglicht eine sehr genaue Positionierung der Nadel. Durch die angelegte Spannung zwischen Probe und Nadel fließt ein Tunnelstrom, der verstärkt und von der Kontrolleinheit aufgezeichnet wird. Dabei gibt es mehrere Arbeitsmodi. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Bilder im sogenannten 'constant current' Modus aufgenommen. Dabei wird die z-Position der Nadel mittels einer Piezokeramik nachgeregelt, so daß der Tunnelstrom konstant bleibt. Zeichnet man das ortsabhängige Regelsignal auf, so erhält man ein topographisches Abbild der Oberfläche. Dabei muß beachtet werden, daß man genaugenommen die Topographie der elektronischen Zustandsdichte erhält, so daß Adatome nur dann als Erhöhung erscheinen, wenn sie die lokale Zustandsdichte erhöhen. Andere Adatome, die die Zustandsdichte erniedrigen, erscheinen als Vertiefung. Im 'constant height' Modus wird der Abstand s konstant gehalten und die

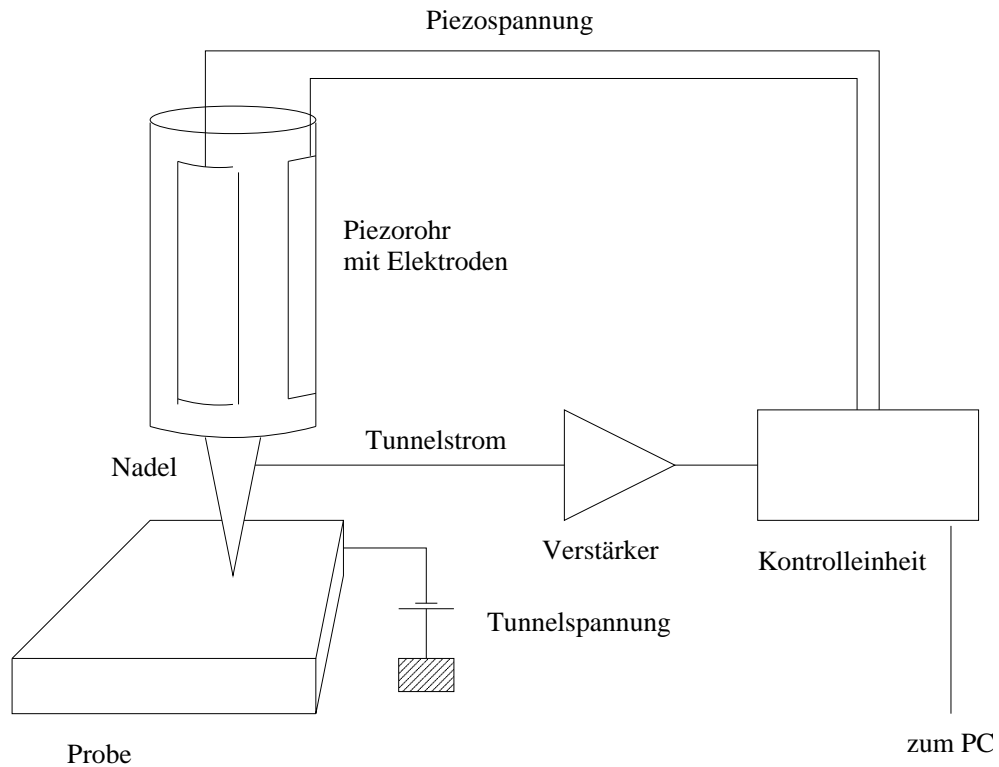


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Rastertunnelmikroskopes

Änderung des Tunnelstroms aufgezeichnet. So sind deutlich höhere Scangeschwindigkeiten möglich, jedoch läßt sich dieses Verfahren nur bei sehr ebenen Proben durchführen.

Die horizontale Auflösung der Rastertunnelmikroskopie liegt im Bereich von 1 \AA . Die vertikale Auflösung ist nur durch Störungen elektrischer oder mechanischer Art begrenzt, 5 pm und weniger sind möglich. Eine ähnliche Höhenauflösung ist durch kein anderes Verfahren zu erreichen.

Eine direkte chemische Identifizierung von Adatomen ist nicht möglich, hierfür sind spektroskopische Untersuchungen z.B. durch Augerelektronenspektroskopie erforderlich. Auch bei Proben, die aus verschiedenen Metallen zusammengesetzt sind,

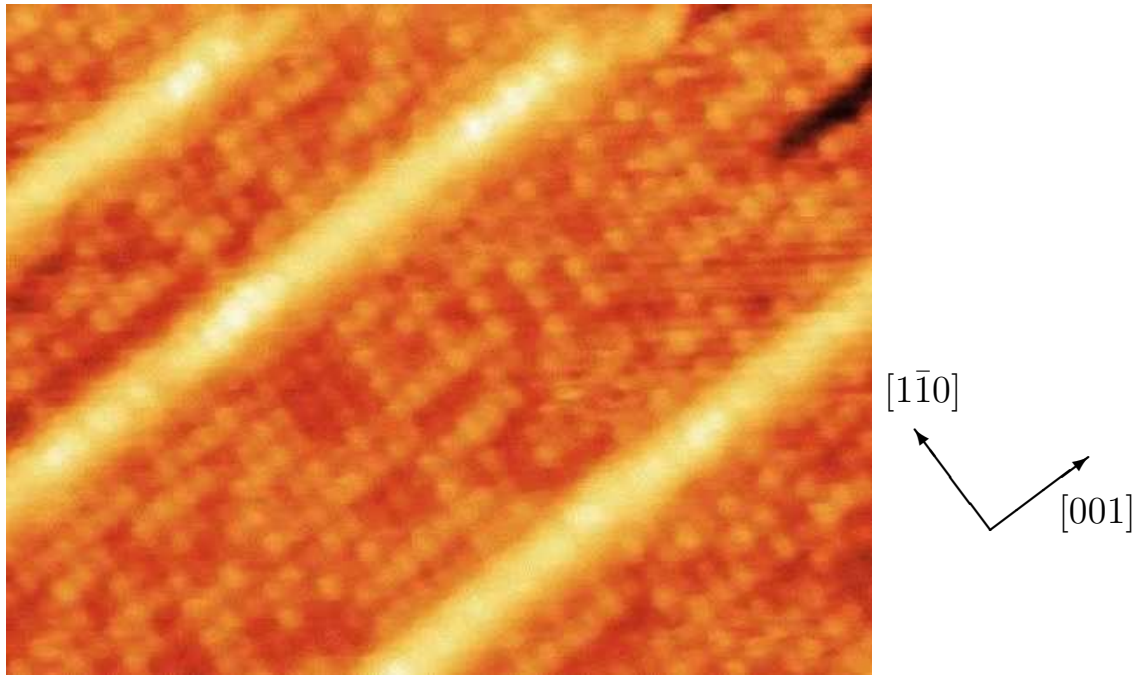


Abbildung 2.4: STM - Bild einer platinbedampften Rhodium - (110) - Oberfläche, $100 \text{ \AA} \times 70 \text{ \AA}$, Tunnelparameter: $U_t = 2 \text{ mV}$ und $I_t = 0.87 \text{ nA}$. Die Platinatome erscheinen innerhalb einer Fläche dunkler, die Rhodiumatome heller.

ist eine direkte Identifizierung den verschiedenen Spezies nicht möglich. Man kann sie aber unterscheiden, da unter geeigneten Tunnelparametern, z.B. sehr kleiner Tunnelspannung, unterschiedliche Elemente verschieden hell abgebildet werden [21] [22]. Abbildung 2.4 zeigt eine STM - Messung an einer platinbedampften Rhodiumoberfläche. Die Platinatome (dunkel) und die Rhodiumatome (hell) sind deutlich voneinander zu unterscheiden, die Identifikation erfolgte durch Kenntnis des Bedampfungsgrades.

2.3 In - situ - Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie ist nicht auf UHV - Bedingungen begrenzt, sondern kann in weiten Druckbereichen eingesetzt werden. Nur der Druckbereich zwischen 10^{-3} mbar und 1 mbar ist ausgenommen, da es hier zu elektrischen Spannungsüberschlägen auf den Piezokristallen kommt. Auch in Flüssigkeiten ist Rastertunnelmikroskopie möglich. Diese Methode eignet sich daher auch für den Einsatz in der heterogenen Katalyse zur in situ - Beobachtung von chemischen Reaktionen auf Einkristalloberflächen. Die einzelnen Schritte der Reaktion können auf atomarer Ebene verfolgt werden. Dabei handelt es sich um die Adsorption der Reaktanden, die häufig dissoziativ verläuft, Diffusion auf der Oberfläche, Rekombination zu den Reaktionsprodukten und Desorption derselben.

Die Adsorption von Gasen auf Einkristallflächen führt in vielen Fällen zu einer Rekonstruktion der Oberfläche. Dabei werden Bindungen zwischen Metallatomen aufgebrochen und neue Bindungen zwischen Metall und Adsorbat gebildet. Die chemischen Eigenschaften der Oberfläche ändert sich dadurch stark. Abbildung 2.5 zeigt eine Rh(110) - Oberfläche mit adsorbiertem Sauerstoff. Es ergibt sich eine $c(2 \times 8)$ - Struktur, bei der jede vierte der dichtgepackten Reihen in $[1\bar{1}0]$ - Richtung fehlt. Der Sauerstoff ist an dreifach koordinierten Plätzen an den Seiten der $[1\bar{1}0]$ - Atomreihen abwechselnd links und rechts adsorbiert. Er erscheint in der Abbildung als Vertiefung und erzeugt so die gezackte Form der Atomreihen.

Anhand solcher Oberflächenrekonstruktionen ist es möglich, die chemischen Vorgänge bei der Adsorption von Gasmolekülen detailliert zu untersuchen. Coulman et al. [23] zeigten mittels Rastertunnelmikroskopie bei Raumtemperatur, daß die (2×1) - O - Struktur auf Cu(110) auf eine sogenannte 'Added Row' - Rekonstruktion zurückzuführen ist. Bei deren Entstehung diffundieren Cu - Atome von den Terrassenstufen auf die Terrassenflächen und verbinden sich mit Sauerstoffatomen zu Cu - O - Einheiten, die rasch zu langen Ketten entlang der $[001]$ - Richtung wachsen, bis sie über die gesamte Terrasse reichen. Die Ausbildung von Inseln mit einer (2×1) - Struktur durch Wachstum in die $[1\bar{1}0]$ - Richtung erfolgt deutlich langsamer.

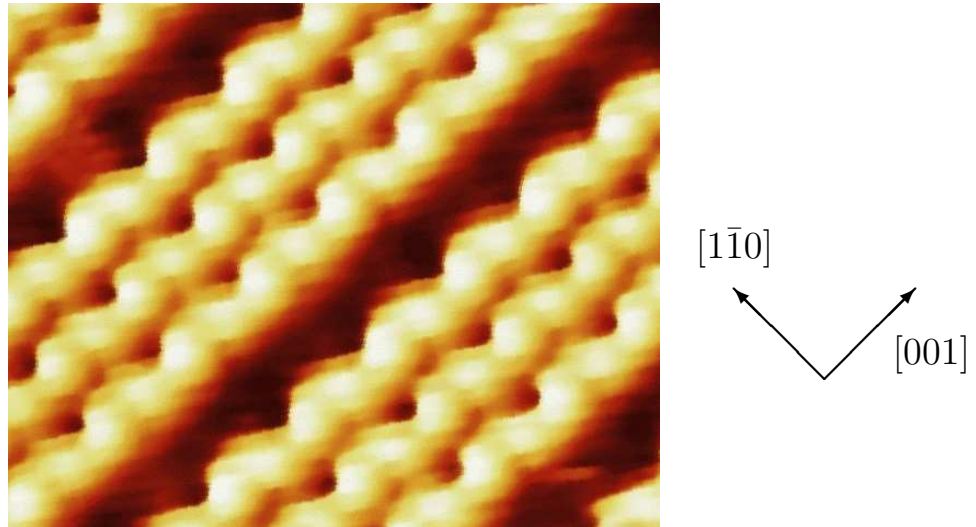


Abbildung 2.5: STM - Bild einer Rhodium - (110) - Oberfläche mit adsorbiertem Sauerstoff und dadurch hervorgerufener $c(2 \times 8)$ - Überstruktur, Bildgröße $32 \text{ \AA} \times 26 \text{ \AA}$

Anhand von zeitlichen Fluktuationen an den Domänengrenzen konnten Hartmann et al. den Diffusionskoeffizienten dieser Cu - O - Einheiten bestimmen und damit die beim Abreagieren der Cu - O - Inseln mit CO entstehenden Inselstrukturen erklären [24] [25].

Desweiteren ist es möglich, mittels STM die aktiven Zentren einer Reaktion zu ermitteln. Zum Beispiel konnte erklärt werden, warum voradsorbierter Sauerstoff auf Ni(110) bei geringen Bedeckungen als Promotor und bei hohen Bedeckungen als Inhibitor für die Zersetzung von NH_3 fungiert [26]. Bei geringen Bedeckungen wurden auf der Oberfläche kurze, mobile Ni - O - Ketten gefunden, bei hohen Bedeckungen zeigten sich sehr lange solche Ketten. Daraus konnte geschlossen werden, daß die Reaktion zwischen NH_3 - Molekülen und den Sauerstoffatomen an den Enden der Ketten stattfindet, während die Sauerstoffatome innerhalb der Ketten inert sind.

Auch ohne das Auftreten von Oberflächenrekonstruktionen ist es möglich, detaillierte Informationen über den Reaktionsmechanismus zu erhalten. Wintterlin et al. konnten auf Pt(111) bei Messungen mit voradsorbiertem Sauerstoff und Zugabe von

CO Domänen mit Sauerstoff- und CO - Bedeckung unterscheiden. Sauerstoff bildet eine (2×2) - Überstruktur, CO hingegen eine $c(2 \times 4)$ - Überstruktur. Aus den auf Domänengrenzlänge normalisierten Reaktionsraten bei verschiedenen Temperaturen konnten per Arrheniusauftragung Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor für diese Reaktion ermittelt werden [27].

Durch STM - Messungen erhält man Informationen über nichtperiodische Fehlstellen der Oberfläche, die als Startpunkt oder aktive Zentren für chemische Reaktionen eine wichtige Rolle spielen können. Ebenso können auch auf dem Katalysator aufgebrauchte Fremdmaterialien chemische Reaktionen beschleunigen oder behindern. Auch hier können STM - Messungen Aufschluß über den Einfluß solcher Fremdatome geben.

Der Einsatz der Rastertunnelmikroskopie bei Studien chemischer Oberflächenreaktionen bringt viele Möglichkeiten mit sich. Es gibt aber auch einige Schwierigkeiten. Der Hauptnachteil ist der Mangel an Information über die chemische Identität der abgebildeten Spezies. Diese kann nur auf indirektem Wege erfolgen, wie Kenntnis von typischen Überstrukturen oder Rekonstruktionen der Oberfläche. So können z.B. bei NO - Zerfall auf Rh(110) die sauerstoff - und stickstoffbedeckten Oberflächenbereiche voneinander unterschieden werden, weil sie bekanntermaßen, abhängig vom Adsorbat, Rekonstruktionen unterschiedlicher Ausrichtung aufweisen [28]. Auch Kenntnis bevorzugter Adsorptionsplätze ermöglicht bei atomarer Auflösung eine Identifikation der adsorbierten Spezies. In einigen Fällen sind Zusatzexperimente möglich, die diesbezüglich Aufschluß geben.

Ein weiteres Problem ist die maximale Scangeschwindigkeit von Rastertunnelmikroskopen, deren Zeitskala oftmals um Größenordnungen größer ist als die der chemischen Reaktion. Abhilfe kann in geeigneten Fällen eine Messung bei tieferen Temperaturen schaffen. Moderne Geräte ermöglichen Messungen von nahe 0 K [29] bis hoch zu etwa 1000 K [30]. STM - Messungen in der Zeitskala von chemischen Reaktionen sind dadurch aber auf ein bestimmtes Temperaturfenster beschränkt.

Schließlich muß auch eine Interaktion der Tunnelspitze mit dem Reaktionssystem

in Betracht gezogen werden. Die Spitze schattet den Scanbereich teilweise vor der Gasphase ab, so daß es hier zu reduzierter Adsorption und damit zu einem anderen Verhalten des Systems kommen kann. Des weiteren treten im Bereich der Spitze aufgrund der Nähe zur Probe starke inhomogene elektrische Felder auf, die die Reaktion beeinflussen können. Auf Si(111)-(7 × 7) wurde eine Pt - Ir Nadel verwendet, um H₂ - Moleküle zu dissoziieren [31]. Adsorbierte H - Atome spielen in vielen Reaktionen eine wichtige Rolle, so daß es möglich war, auf diese Weise Reaktionen im Nanometerbereich per STM zu aktivieren. Unbeabsichtigte Reaktionen zwischen Nadel und Adsorbaten können also die Messungen drastisch verfälschen.

2.4 LEED

Eine häufig verwendete Methode zur Bestimmung der Struktur von Einkristalloberflächen ist 'low energy electron diffraction' (LEED). Durch Streuung niederenergetischer Elektronen an der periodisch geordneten Oberfläche erhält man ein Beugungsbild, welches Informationen über die Symmetrie der Oberfläche und gegebenenfalls auch von Adsorbaten liefert. Die De - Broglie - Wellenlänge von Elektronen mit einer Energie von 20 eV - 500 eV liegen gemäß der Gleichung $\lambda = \frac{h}{mv}$, wobei m die Teilchenmasse, v seine Geschwindigkeit und h das Planck'sche Wirkungsquantum bezeichnen, bei 0.05 - 0.3 nm und somit im Bereich atomarer Abstände. Daher werden bereits bei niedrigen Beugungsordnungen große Beugungswinkel erreicht.

Abbildung 2.6 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer LEED - Apparatur. Ein Elektronenstrahl wird auf die Probe gerichtet. Die zurückgestreuten Elektronen werden nachbeschleunigt und auf einem halbkugelförmigen Phosphorschirm sichtbar gemacht.

Gemäß der Bragg'schen Reflexionsbedingungen ergeben die positiven Interferenzen auf dem Leuchtschirm ein Punktgitter, dessen Abstände sich reziprok zu den Abständen auf der Oberfläche verhalten. Eine Konstruktion des Beugungsbildes erfolgt über die Schnittpunkte der sogenannten Ewaldkugel mit einem Radius $r = \frac{2\pi}{\lambda}$ mit

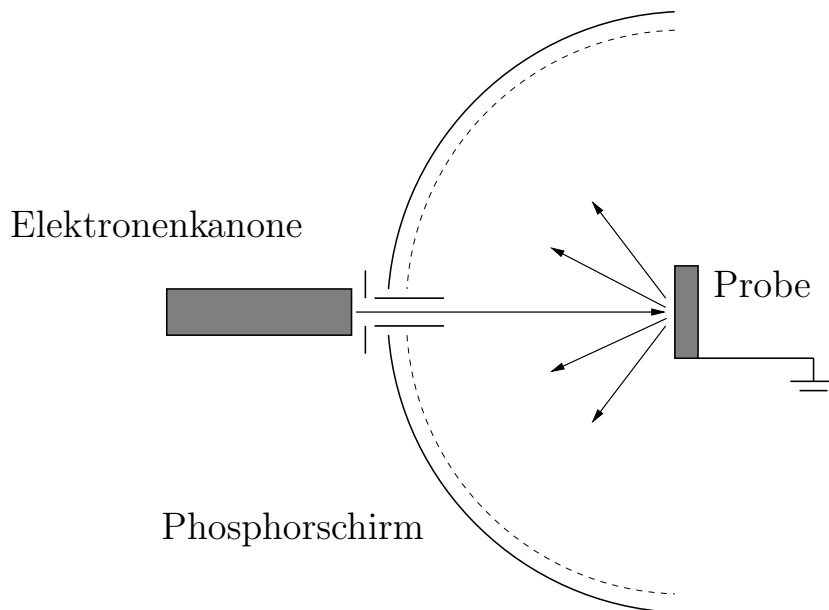


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer LEED - Apparatur

den Stangen des reziproken Gitters gemäß Abbildung 2.7. Bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls auf die im Zentrum des Leuchtschirms positionierten Probe gibt das Bild auf dem Leuchtschirm maßstäblich den Schnitt der Ewaldkugel mit diesen Stangen wieder, die Verzerrungen durch die Krümmungen des Leuchtschirms und der Ewaldkugel heben sich dabei auf.

Bei regelmäßig gestuften Oberflächen ergibt sich das Beugungsbild aus einer Faltung des Beugungsbildes der Terrassenflächen mit dem der Stufenkanten. Die Konstruktion des Beugungsbildes erfolgt gemäß Abbildung 2.8. Die Stäbe des reziproken Gitters der Terrassen sind aufgrund der endlichen Terrassenbreite aufgeweitet, die Aufweitung ist umso stärker, je schmaler die Terrassen sind. Die Stäbe der Stufenkanten sind schmal und liegen eng beieinander, abhängig von den Abständen der Stufenkanten voneinander. Um einen Reflex im Beugungsbild zu erhalten, muß kon-

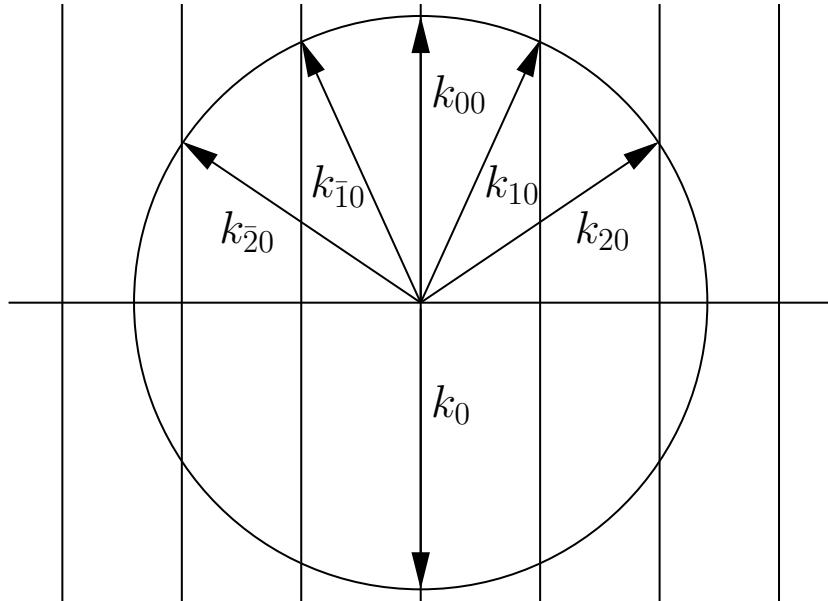


Abbildung 2.7: Konstruktion des Beugungsbildes einer ebenen Oberfläche

strukture Interferenz sowohl für die Terrassen als auch für die Stufenkante vorliegen. Die Ewaldkugel muß also an der gleichen Stelle die Stangen beider reziproker Gitter schneiden. In Abbildung 2.8 sind dies die Schnittpunkte der Ewaldkugel mit dem Gitter der Stufenkanten, die in dem grau dargestellten Bereich der aufgeweiteten Stangen des Gitters der Terrassen liegen.

Man erkennt, daß es innerhalb dieser breiten Stangen entweder einen oder zwei dieser Schnittpunkte gibt. Im Vergleich zur nichtgestuften Fläche spaltet also ein Teil der Reflexe auf, der Abstand dieser aufgespaltenen Reflexpaare verhält sich reziprok zum Abstand der Stufenkanten voneinander. Man kann daher aus diesem Abstand auf die Breite der Terrassen schließen.

Bei Erhöhung der Elektronenenergie und somit Vergrößerung der Ewaldkugel ist ein periodischer Wechsel von Einzel- und Doppelreflexen zu beobachten. Einzelre-

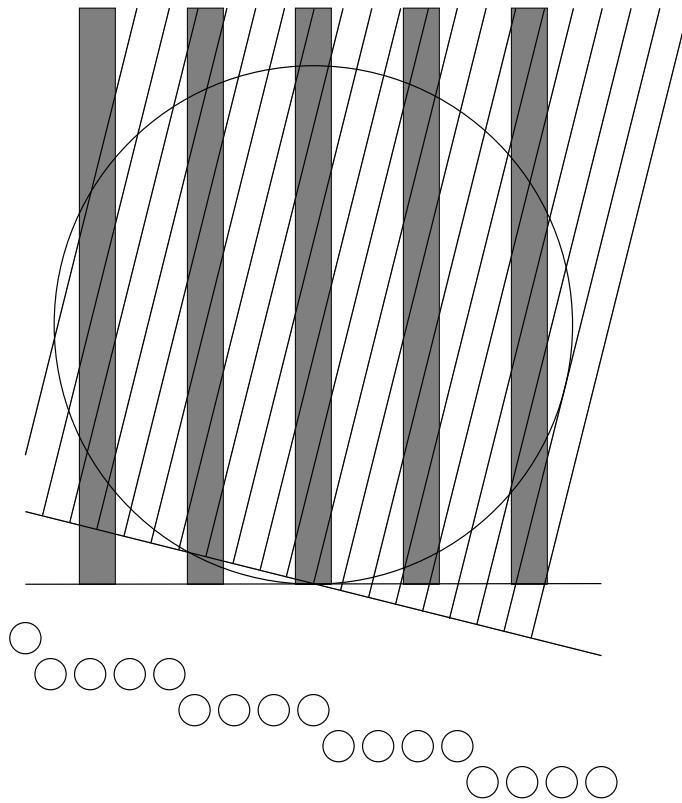


Abbildung 2.8: Konstruktion des Beugungsbildes einer gestuften Oberfläche (oben) und ein Schnitt durch die korrespondierende Oberfläche (unten)

flexe ergeben sich nach der Formel für maximale Intensität des 00 - Reflexes des Beugungsbildes bei einer Beschleunigungsspannung der Elektronen

$$U = \frac{M \cdot n^2}{4d^2 \cdot \cos^2\theta} \quad \text{mit } M = \frac{h^2}{2me}$$

mit d = Stufenhöhe, e = Elementarladung, m = Elektronenmasse und θ = Winkel zwischen Terrasse und makroskopischem Fehlschnitt der Oberfläche, für ganzzahlige n . Bei halbzahligem n ergeben sich Doppelreflexe. Auf diese Weise kann die Stufenhöhe aus der Elektronenenergieabhängigkeit der Reflexaufspaltung errechnet werden.

2.5 XPS

Grundlage der Röntgenphotoemissionsspektroskopie oder kurz XPS (X-ray photoemission spectroscopy) ist die Ionisierung von Atomen durch Photoneneinstrahlung, der sogenannte Äußere Photoeffekt. Dabei wird durch ein Photon der Energie $h\nu$ ein Rumpfelektron, das zuvor mit einer Bindungsenergie von E_B im Atom gebunden war, ins Vakuum herausgelöst. Seine kinetische Energie ist unter Vernachlässigung der Austrittsarbeit die Differenz von Photonenenergie und Bindungsenergie:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B$$

Die Bindungsenergien der Rumpfelektronen eines Atoms sind abhängig von der Kernladungszahl und der Wechselwirkung des Elektrons mit der restlichen Elektronenhülle und somit elementspezifisch.

Bei der Röntgenphotoemissionsspektroskopie wird die Probe mit einem Photonenstrahl einer wohldefinierten Energie $h\nu \geq 100$ eV bestrahlt. Mit Hilfe eines Energieanalysators wird nun ein Energiespektrum der Photoelektronen aufgenommen, also die Anzahl detektierter Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie aufgezeichnet. Das erhaltene Energiespektrum ist wie die Bindungsenergien elementspezifisch, so daß eine chemische Identifikation möglich ist.

Schematisch ist dies in Abbildung 2.9 dargestellt. Elektronen von allen Niveaus werden durch die Röntgenstrahlung ins Vakuum herausgelöst, aber nur die Elektronen aus Niveau 2 haben die geeignete Energie, um den Analysator, dargestellt durch das Energiefenster, zu passieren.

Bei Gasen besteht das Spektrum aus diskreten Linien entsprechend der diskreten Elektronenniveaus der Gasatome bzw. Moleküle. Die Linienbreite entspricht in guter Näherung der Lebensdauer des ionisierten Zustandes. Es kommt allerdings noch zu Relaxationseffekten in der Elektronenhülle, da die Elektronenniveaus im Ion andere Energien haben als im neutralen Atom. Diese Relaxationsenergie kann teilweise vom Photoelektron aufgenommen werden, das dann eine etwas größere kinetische Energie

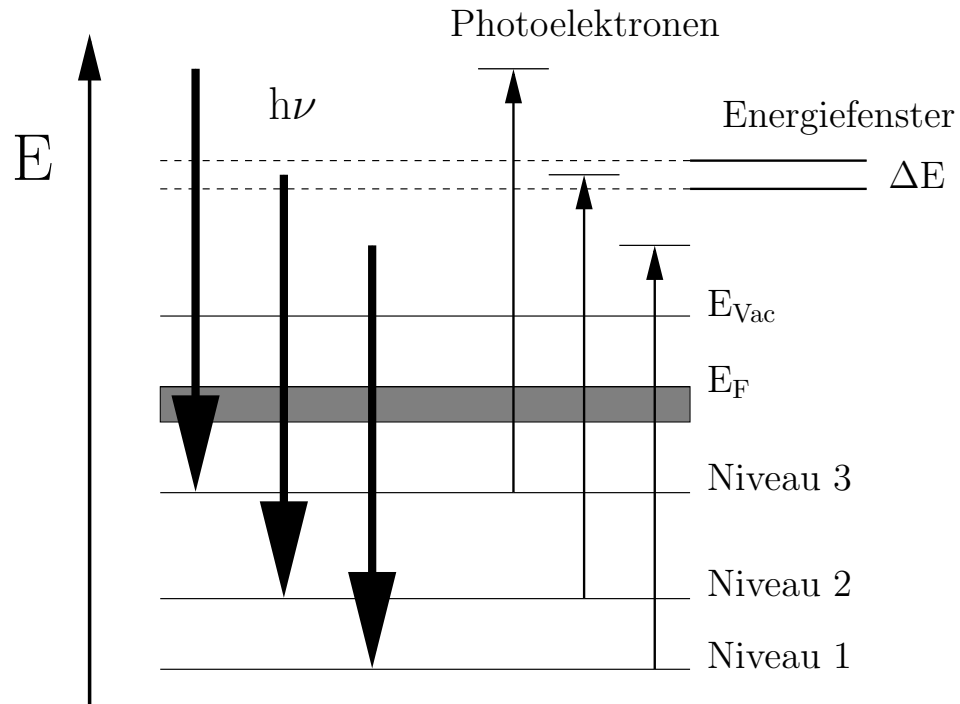


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Röntgenphotoemissionsspektroskopie

hat als $h\nu - E_B$ und so eine Linienverbreiterung bewirkt.

Aufgrund von inelastischer Streuung der Photoelektronen mit Elektronen des Festkörpers ergibt sich für diese ein kontinuierliches Spektrum mit einzelnen, verbreiterten Peaks unterschiedlicher Ausprägung. Die Bestimmung der Bindungsenergien erfolgt bei Festkörpern üblicherweise anhand der Lage der Fermikante.

Die genaue Lage dieser Peaks ist hauptsächlich durch die Bindungsenergie der detektierten Elektronen in den Festkörperatomen gegeben. Aufgrund verschiedener Effekte kann es zu Verschiebungen der kinetischen Energie der Photoelektronen kommen [19]. Dabei wird zwischen Effekten bezüglich des Anfangszustandes (initial state) und bezüglich des Endzustandes (final state) unterschieden.

Initial state - Effekte sind Effekte, die aus Verschiebung der Elektronenniveauenergien vor der Ionisation resultieren. Die chemische Verschiebung (chemical shift) entsteht, wenn bei chemischen Bindungen ein Elektron partiell an den Bindungspartner abgegeben oder von ihm aufgenommen wird. Der elektronegativere Bindungspartner nimmt partiell ein Elektron auf. Durch die zusätzliche Ladung wird das elektrostatische Kernpotential zusätzlich abgeschirmt und die effektive Kernladung sinkt. So kommt es zu einer verringerten Bindungsenergie für alle Elektronen. Bei Ionisation haben sie folglich eine höhere kinetische Energie. Entsprechend verringert sich beim weniger elektronegativen Bindungspartner die Abschirmung des Kernpotentials, und die Bindungsenergie der Elektronen steigt, d.h. die kinetische Energie der Photoelektronen sinkt.

Bei Ionenkristallen kommt es aufgrund der Madelungenergie zu einer Verringerung der Bindungsenergie der Elektronen und damit zu einer entsprechenden Verschiebung der kinetischen Energie der Photoelektronen. Der Madelung - Term beschreibt das elektrische Potential aller Gitterbausteine am Ort des betrachteten Ions.

Zu den initial state - Effekten gehört auch die Spin - Bahn - Kopplung. Wenn ein Elektron mit einer energetisch günstigeren Kopplung, also einem Gesamtdrehimpuls $j = l - s$, emittiert wird, dann hat es eine niedrigere kinetische Energie als ein Elektron mit ungünstigerer Kopplung entsprechend einem Gesamtdrehimpuls $j = l + s$. Auf diese Weise entsteht eine Duplettaufspaltung aller Niveaus mit $l \geq 1$. Sie kann aufgrund der Linienbreite der Primärstrahlung nicht immer experimentell aufgelöst werden.

Bei den final state - Effekten liegt die Ursache in Zuständen, die nach der Ionisation auftreten. Hierzu gehört die Relaxation der Elektronenhülle nach der Ionisierung. Aufgrund des fehlenden Elektrons verringert sich die Abschirmung des Kernpotentials für die Elektronen. Dadurch werden ihre Energieniveaus abgesenkt, ihre Bindungsenergie steigt. Auch kann das entstandene Loch durch Elektronen aus höheren Niveaus aufgefüllt werden. Die dabei frei werdende Energie kann auf das Photoelektron übertragen werden.

Bei Festkörpern kommt es aufgrund der Polarisierbarkeit der Nachbaratome zu einer Energieverschiebung. Das erzeugte Loch wirkt als lokale positive Ladung und zieht Elektronen des Gitters an. Durch deren Abschirmung wird die Gesamtenergie des Systems verringert. Die Energiedifferenz kann wieder auf das Photoelektron übertragen werden. Bei Metallen ist dieser Effekt aufgrund der delokalisierten Valenzelektronen besonders stark ausgeprägt.

Die beschriebenen Effekte führen in der Regel zu einer energetischen Verschiebung der Bindungsenergien der Oberflächenatome gegenüber den Volumenatomen aufgrund ihrer unterschiedlichen Koordination. Diese Energieverschiebung wird als 'surface core level shift' bezeichnet.

Durch die Spin - Spin - Kopplung von Elektronen kann es zu einer Multiplett - Aufspaltung kommen. Der Lochzustand koppelt in verschiedener Weise mit ungepaarten Elektronen des Atoms. Diese Spinkopplungen unterscheiden sich energetisch voneinander. Wird dieser Energieunterschied an das Photoelektron weitergegeben, so ergibt sich eine Aufspaltung des Peaks im Spektrum oder eine Verbreiterung, falls die Auflösung des Analysators nicht hinreichend ist.

Insbesondere die chemische Verschiebung erlaubt die Identifikation von chemischen Verbindungen. Sie erfolgt durch Vergleich mit katalogisierten Spektren. Im Rahmen dieser Arbeit wird XPS zur Analyse von Adsorbatbedeckungen eingesetzt. Aufgrund der chemischen Verschiebung können atomarer Sauerstoff und NO bzw. NH₃ und atomarer Stickstoff unterschieden werden. Durch Vergleich mit Messungen an definierten Bedeckungen kann auch der Bedeckungsgrad der betreffenden Spezies ermittelt werden.

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Meßmethoden, die bei dieser Arbeit verwendet wurden, sowie deren praktische Durchführung, angefangen bei der Probenpräparation über Reaktionsratenmessungen mit einem Massenspektrometer und Oberflächenuntersuchungen mit LEED und Rastertunnelmikroskop bis hin zur Aufnahme und Auswertung der erhaltenen Daten beschrieben. Den Schwerpunkt stellt dabei die ausführliche Beschreibung der UHV-Apparatur dar, die im Rahmen dieser Arbeit entworfen und aufgebaut wurde. An dieser Apparatur wurden fast alle Messungen durchgeführt.

3.1 Die Ultrahochvakuumapparatur

Die Untersuchung heterogen katalysierter Reaktionen auf Einkristallen unter UHV-Bedingungen bringt mehrere Vorteile mit sich. Da bei Drücken im Bereich 10^{-10} mbar - 10^{-3} mbar die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen zwischen zwei Stößen deutlich größer als der Kammerdurchmesser ist, entstehen keine Druckgradienten und die Durchmischung der Gasphase kann als ideal angesehen werden. Die UHV - Kammer kann als gradientenfreier Durchflußreaktor betrieben werden. Konvektive und konduktive Stofftransportprobleme durch die Gasphase sind zu vernachlässigen.

In diesem Druckbereich sind die Umsatzraten so gering, daß die erzeugte Reaktionswärme um mehrere Größenordnungen geringer ist als die Wärmeabstrahlung der Probe, so daß die Reaktionen als isotherm angesehen werden können. Unterhalb von 10^{-3} mbar können viele moderne Meßverfahren der Oberflächenanalytik verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben LEED und Massenspektrometrie vor allem Rastertunnelmikroskopie betrieben. Gerade hier ist ein Basisdruck der Kammer im Bereich von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erforderlich, da diese Meßmethode sehr empfindlich gegenüber Oberflächenkontamination ist. Bereits bei einer Kontamination von 10% einer Monolage sind Messungen mit atomarer Auflösung nicht mehr möglich. Durch Verwendung von Gasen hoher Reinheit und den geringen Basisdruck ist sichergestellt, daß auch bei den Ratenmessungen keine störende Kontamination der Oberfläche eintritt.

Der Ultrahochvakuumbereich der Meßkammer besteht aus zwei kugelförmigen Teilkammern. Ihr Gerüst bilden zwei Edelstahlkugeln mit je 25 cm Innendurchmesser, die nach eigenen Plänen von der Firma Schwarz hergestellt wurden. Sie sind in einem Stahlrahmen aus mit Sand gefülltem Kantrrohr (30 mm) befestigt. Die Füße des Rahmens können mit Luftfederung betrieben werden. Beides dient der Schwingungsdämpfung, was für die Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop erforderlich ist. Die gesamte Kammer steht auf einer festen Bodenplatte aus Beton, so daß auch Gebäudeschwingungen minimiert werden. Zur Erzeugung des Vakuums werden eine Turbomolekularpumpe (Firma Pfeiffer, Pumpgeschwindigkeit = 260 l/s) sowie eine Ionenzerstäuberpumpe (Firma Varian, Pumpgeschwindigkeit = 220 l/s) eingesetzt. Diese ist durch ein Butterfly-Ventil vom Rezipienten abzutrennen. So kann sie vor Argon, das bei der Probenreinigung eingesetzt wird, geschützt werden. Auch die Turbopumpe kann vom Rezipienten abgetrennt werden, hier wird ein Plattenventil verwendet. Das Vorvakuum für die Turbomolekularpumpe wird durch eine Drehschieberpumpe (Firma Pfeiffer) erzeugt. Der so erreichte Basisdruck nach dem Ausheizen liegt bei $< 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Zwischen Drehschieber- und Turbomolekularpumpe befindet sich eine Öldampfsorptionsfalle, um Diffusion von Pumpenöl in den UHV-Bereich zu verhindern. Die Pumpgeschwindigkeit ist hinreichend hoch, um sicherzustellen, daß die gemessenen Partialdrücke der Reaktionsprodukte zur Reaktionsrate proportional sind.

Die Abbildung 3.1 zeigt einen horizontalen Längsschnitt durch die linke Kugel der Kammer. Hier wird die Probenpräparation (Sputtern, Ausheilen, Behandlung mit Sauerstoff) durchgeführt. Dazu befinden sich hier auch Methoden der Oberflächenanalytik (LEED, AES, Firma VSI GmbH). Des weiteren wurden hier alle Ratenmessungen unter UHV-Bedingungen ($p < 10^{-3}$ mbar) mittels eines differentiell gepumpten Massenspektrometers durchgeführt. Die Probe kann durch einen XYZ-Manipulator (Firma Vacuum Generators), an dem ein spezieller Probenhalter befestigt ist, vor den jeweiligen Analyse- und Präparationsinstrumenten positioniert sowie in den rechten Teil der Kammer transferiert werden. Schließlich befindet sich hier auch der Gaseinlaß und ein Ionisationsmanometer (Firma Caburn), sowie die Turbopumpe, die an der Unterseite der Kugel angebracht ist.

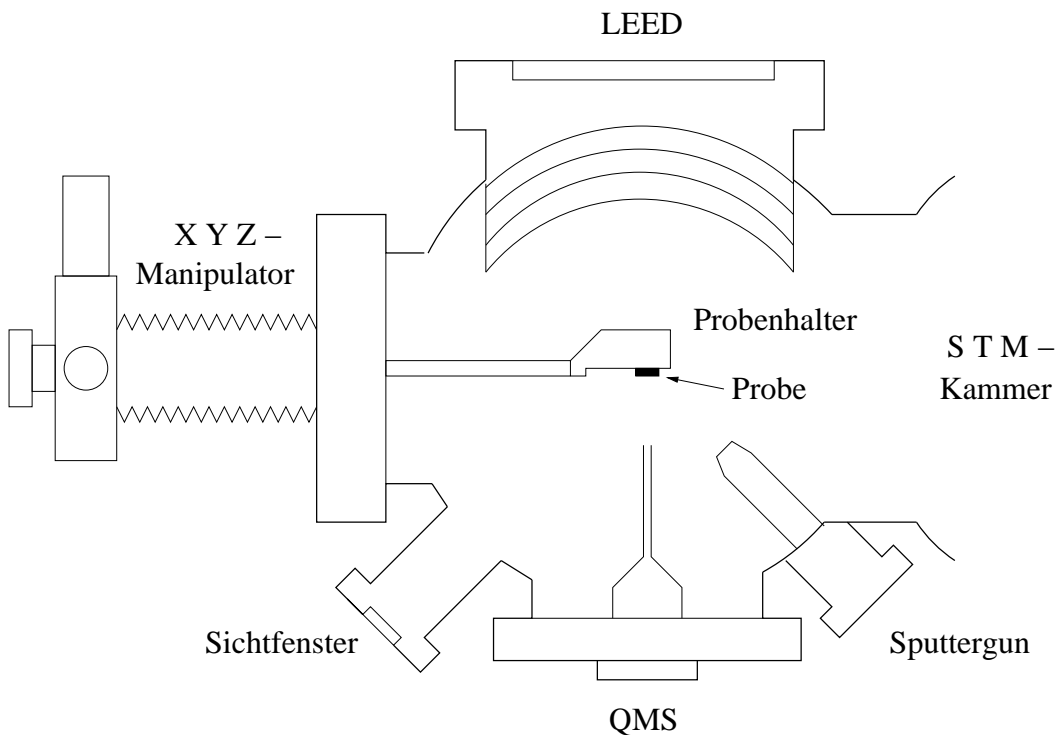


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der linken Kammerhälfte, horizontaler Schnitt

Die Abbildung 3.2 zeigt einen horizontalen Längsschnitt durch die rechte Kugel der Kammer, in der das Rastertunnelmikroskop (Firma DME) eingebaut ist. Hier befindet sich auch der durch ein Plattenventil verschließbare Durchgang zum Hochdruckbereich. Mit Hilfe eines Wobblesticks wird die Probenübergabe in vier mögliche Positionen ermöglicht: Der Transfer ins STM, in eine Parkposition, in den Manipulator und schließlich in die Halterung des Transferstabes. Der Transferstab dient zum Ausschleusen der Probe in den Hochdruckbereich und kann zur Probenübergabe in die Kammermitte bewegt werden. Ein großes Fenster auf der Oberseite der Kugel gewährleistet ausreichende Sicht für die Transfermanöver. An der Unterseite der Kugel ist die Ionenzerstäuberpumpe angebracht.

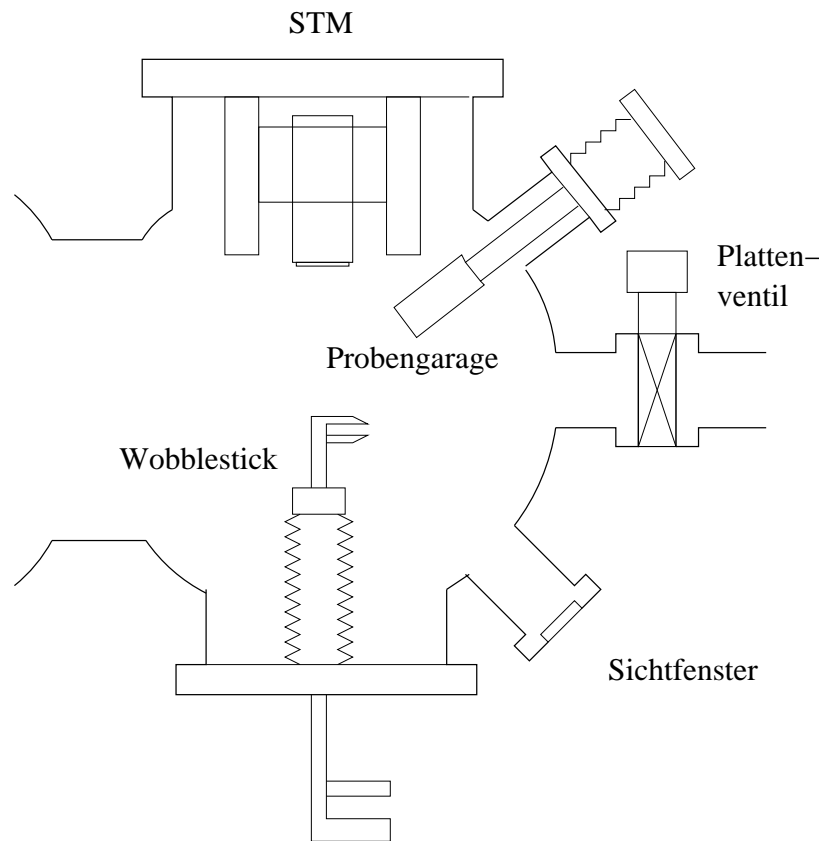


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der rechten Kammerhälfte, horizontaler Schnitt

3.2 Die Probenhalterung

Der Probenkristall ist, den Vorgaben durch das Rastertunnelmikroskop entsprechend, in einem Edelstahlrahmen mit den Maßen $24 \cdot 16 \cdot 1 \text{ mm}^3$ befestigt. Dies geschieht durch Tantalfolienstreifen, die genau in die seitlichen Schlitz des Probenkristalls passen und an dem Metallrahmen festgepunktet werden. Dabei ist der Abstand zwischen Kristall und Rahmen möglichst kurz zu halten (hier $< 1 \text{ mm}$), um ein Schwingen der Probe im Rahmen zu unterdrücken. Der hinreichend feste Sitz der Probe wurde getestet, indem die Kammer per Schall in Schwingung versetzt und das Schwingungsverhalten des Systems STM - Probe mittels einer durch die STM - Steuersoftware bereitgestellten Analysefunktion in Abhängigkeit der Schallfrequenz aufgenommen wurde. Dieses wurde dann mit dem einer Vergleichsprobe aus Graphit, der auf einem festen Stahlplättchen aufgebracht war, verglichen. Dabei zeigten sich keine signifikanten Unterschiede; also ist eine Störung der STM - Messungen

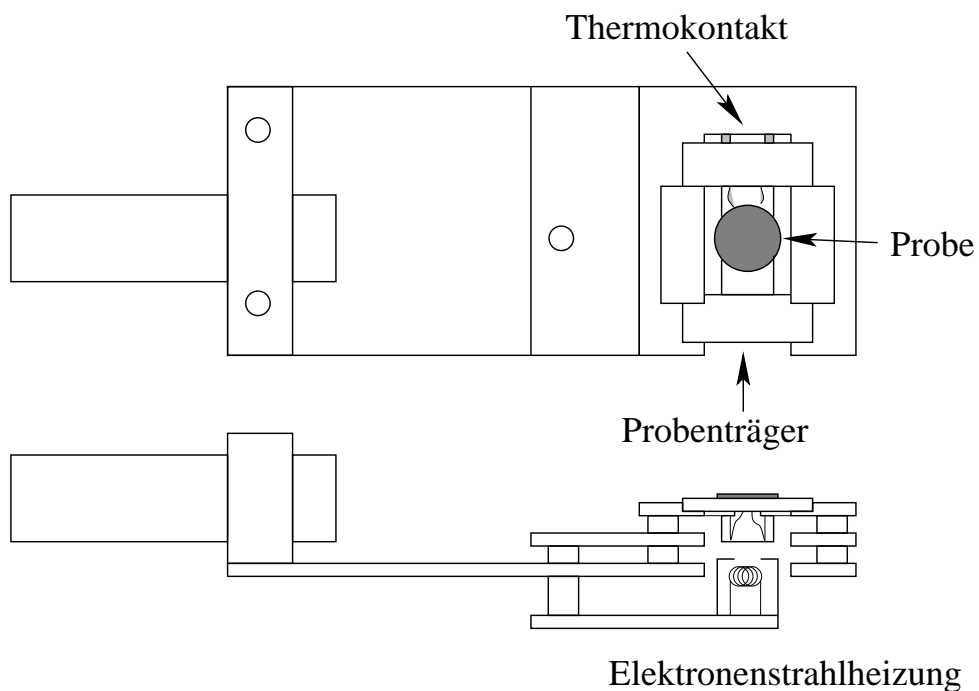


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Probenhalters

durch Schwingen der Probe in der Halterung auszuschließen.

Die Probentemperatur wird durch ein auf der Probenrückseite befestigtes NiCr/Ni - Thermoelement gemessen. Um einen Transfer der Probe zu ermöglichen, mußte ein spezielles Steckersystem entwickelt werden. Dazu wurden die von der Probe kommenden Thermodrähte um ein auf dem Rahmen befestigtes Glasstück gewickelt, um so eine Kontaktfläche zu bilden. An dem Probenhalter des Manipulators, der in Abbildung 3.3 dargestellt ist, sind an der entsprechenden Position Spiralfedern aus dem jeweiligen Thermoelementmaterial angebracht, die beim Einsetzen der Probe durch Andruck den Thermokontakt herstellen. Der Probenhalter trennt die Probe durch eine Keramikisolierung elektrisch von Manipulator ab, so das die Probe durch eine elektrische Zuleitung auf ein definiertes Potential gelegt werden kann.

Die Probe wird durch eine Elektronenstrahlheizung geheizt. Sie besteht aus einem Filament aus thoriertem Wolfram in einem Tantaltöpfchen als Strahlungsschild. Durch alleinigen Betrieb des Filaments ist die Probe bis auf über 600 K zu heizen, Temperaturen bis über 1400 K sind erreichbar, indem man ein Potential von etwa 900 V an die Probe anlegt. Sowohl Probe als auch Heizfilament sind durch Keramikhalterungen am Manipulator angebracht, um ein zu starkes Aufheizen des Manipulators zu vermeiden.

3.3 Der Hochdruckbereich

Die Meßmethoden der UHV-Kammer erlauben nur Drücke unterhalb 10^{-3} mbar. Der Druckbereich 10^{-3} mbar - 1 mbar ist jedoch von besonderem Interesse, da hier die Drucklücke zwischen Einkristallmessungen unter UHV-Bedingungen und den Meßmethoden der Realkatalyse, die einen Druck oberhalb von einem mbar erfordern, liegt. Um in diesen Druckbereich vorzustoßen und hier Ratenmessungen durchzuführen, wurde eine Hochdruckzelle aufgebaut. Dabei mußte auf möglichst kleine Abmessungen geachtet werden, um Druckgradienten zu vermeiden, da die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen hier nur noch bei einigen Zentimetern liegt.

Außerdem muß ein direkter Transfer der Probe von der UHV-Kammer, in der die Probenpräparation durchgeführt wird, in den Hochdruckbereich gewährleistet sein.

Die Hochdruckzelle ist in der Abbildung 3.4 dargestellt. Sie wird durch eine Turbomolekular - Drag - Pumpe (Firma Pfeiffer), die für diesen Druckbereich geeignet ist, und eine vorgeschaltete Drehschieberpumpe (Firma Pfeiffer) gepumpt, wobei sich auch hier eine Öldampfsorptionsfalle zwischen den Pumpen befindet. Der Basisdruck liegt etwa bei $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Basis der Zelle bildet ein Standard - Sechsfachkreuzstück mit 35 mm Rohrdurchmesser. Die Probe sitzt in einer speziellen Halterung, die an einem magnetgeführten Lineartransferstab angebracht ist. Die Ratenmessungen erfolgen durch ein dünnes Rohr, das mit seiner Öffnung per Lineartransfer vor der Probe positioniert wird und über ein Leakventil zum differentiell gepumpten Massenspektrometer führt. Die Druckmessung erfolgt durch ein Viscovac - Gasreibungsmanometer. Die Hochdruckzelle kann belüftet und geöffnet werden und dient so auch als Probenschleuse.

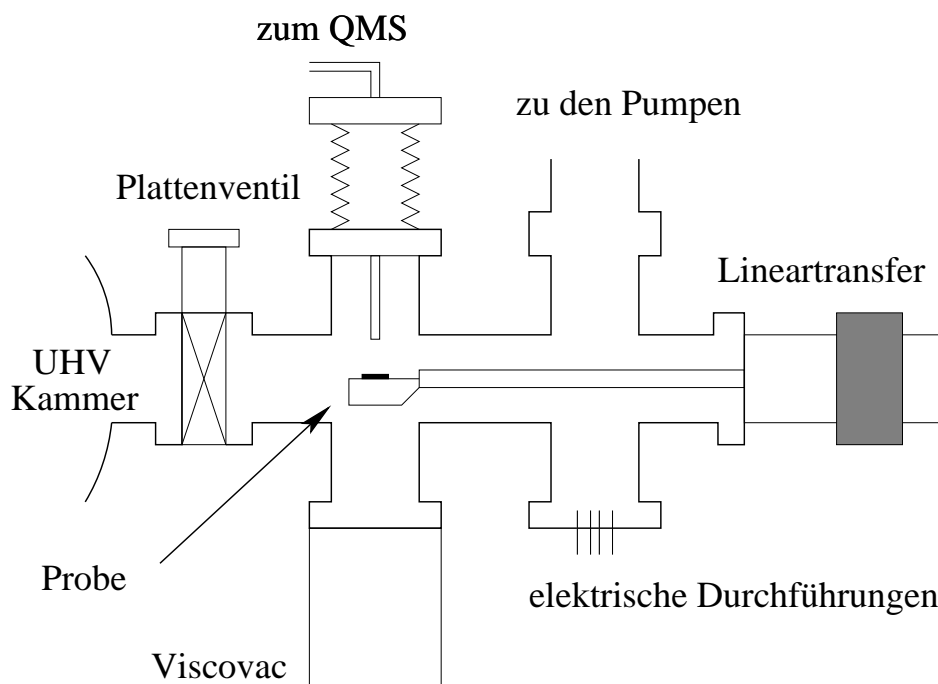


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Hochdruckzelle

3.4 Das Gaseinlaßsystem

Die bei den Experimenten verwendeten Gase werden, wie in Abb. 3.5 dargestellt, durch ein separates Gaseinlasssystem über Leakventile (Firma Varian) eingelassen. Es führt durch zwei Zugänge, die sich jeweils durch Eckventile schließen lassen, sowohl in den UHV- als auch in den Hochdruckbereich. Ebenfalls durch ein Eckventil schließbar führt auch ein Zugang zu dem für die Hochdruckzelle verwendeten Pumpsystem. Damit kann man beim Gasflaschenwechsel entstehende Verunreinigungen durch Außenluft entfernen. Für diesen Zweck ist auch der Pumpzugang zur Hochdruckzelle per Eckventil verschließbar. Alle verwendeten Gase, deren Reinheit und Hersteller sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

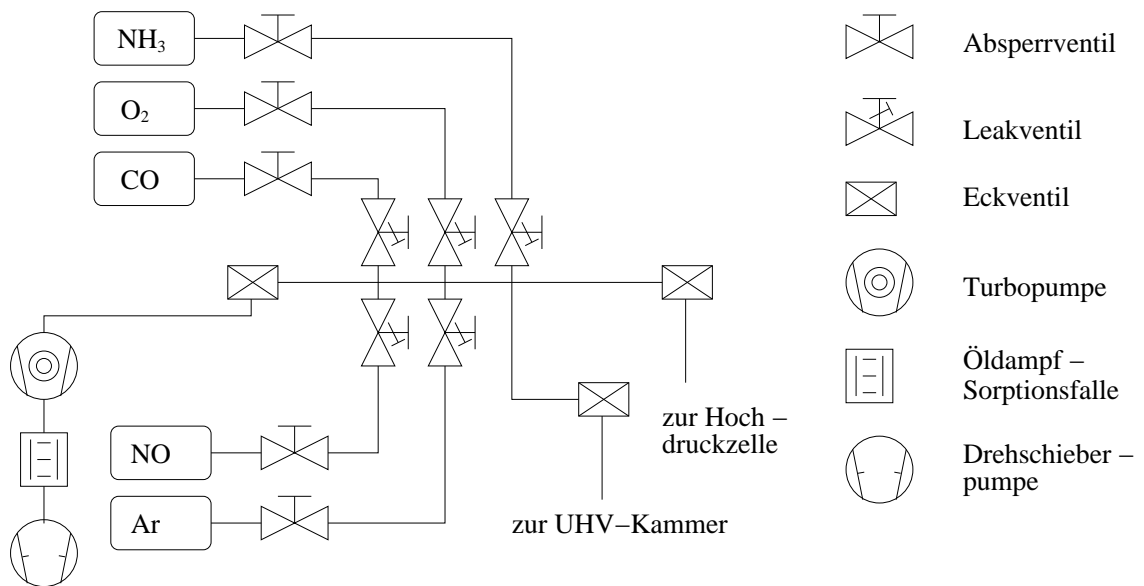


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Gaseinlasses

Gas	Reinheit	Hersteller
H ₂	5.0	Messer Griesheim
Ar	5.0	Messer Griesheim
O ₂	4.8	Messer Griesheim
NH ₃	5.0	Linde
NO	2.5	Linde
CO	3.7	Linde

Tabelle 3.1: Reinheit und Hersteller der verwendeten Gase

3.5 Probenpräparation

Beide verwendeten Pt-Einkristalle (Pt(533) und Pt(443)) wurden mit einer Genauigkeit von $< 0.5^\circ$ (Nachweis durch Laue-Aufnahmen) geschnitten und mechanisch sowie elektrochemisch poliert (Fritz-Haber-Institut, Berlin). Die anschließende Grundpräparation wurde durch zyklische Wiederholung der folgenden Reinigungsschritte durchgeführt:

1. Sputtern der Oberfläche mit Argon für 30 min bei Raumtemperatur, kinetische Energie der Argonionen 1500 eV, $p(\text{Ar}) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar, $I_{\text{Ar}^+} = 7 \mu\text{A}$
2. Heizen der Probe (5 K/s) auf 1300 K für 10 s unter UHV-Bedingungen
3. Sauerstoffbehandlung bei $T = 800$ K, $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, Zeitdauer 30 min
4. Heizen der Probe (5 K/s) auf 1100 K für 10 s unter UHV-Bedingungen

Nach mehrfacher Wiederholung waren in den Augerspektren bis auf Kohlenstoff keine Verunreinigungen mehr nachweisbar. Unmittelbar vor den Messungen wurden leicht abgewandelte Reinigungszyklen durchgeführt:

1. Sputtern der Oberfläche mit Argon für 15 min bei Raumtemperatur, kinetische Energie der Argonionen 1000 eV, $p(\text{Ar}) = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar, $I_{\text{Ar}^+} = 7 \mu\text{A}$
2. Heizen der Probe (5 K / s) auf 1300 K für 10 s unter UHV-Bedingungen
3. Sauerstoffbehandlung bei Raumtemperatur, $p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, Zeitdauer 10 min
4. Heizen der Probe (5 K / s) auf 900 K für 10 s unter UHV-Bedingungen

Nach etwa 3 - 5 dieser Zyklen war kein Kohlenstoff mehr im Augerspektrum nachweisbar. LEED-Aufnahmen zeigten scharfe Reflexe. STM-Messungen zeigten eine wohlgeordnete und adsorbatfreie Oberfläche.

3.6 Experimentelle Methoden

3.6.1 Massenspektroskopie

Zur Messung von Reaktionsraten wurde ein differentiell gepumptes Quadrupol - Massenspektrometer (QMS) (Firma Balzers; Prisma) eingesetzt. Damit konnten die Partialdrücke aller für die Reaktion relevanten Spezies gemessen werden, auch wenn sich deren Konzentration um mehrere Größenordnungen unterschied. Das QMS ist durch einen Edelstahlrüssel (Durchmesser 2 mm), das durch einen Linearmanipulator bis dicht vor die Probe gefahren werden kann, mit der UHV-Kammer verbunden und wird durch eine Turbopumpe (Firma Pfeiffer) und eine vorgeschaltete Drehschieberpumpe (Firma Pfeiffer) differentiell gepumpt (vgl. Abb. 3.6). Dadurch ist der Druck im QMS um mehr als zwei Größenordnungen gegenüber dem Kammerdruck reduziert, so daß auch bei Gesamtdrücken bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar noch Ratenmessungen durchgeführt werden können.

Für die Messungen wird der Rüssel senkrecht einen Millimeter vor der Probe positioniert. Damit wird sichergestellt, daß nur Moleküle, die von der Probe desor-

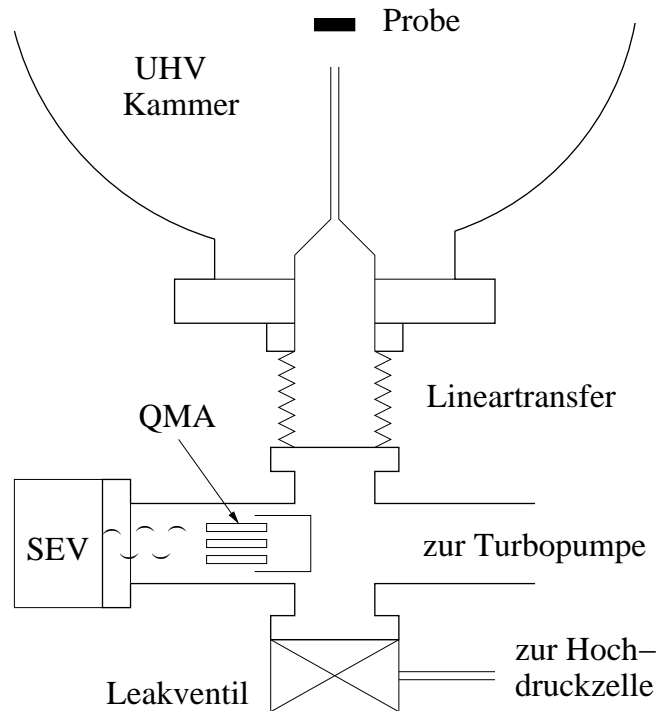


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des differentiell gepumpten QMS-Systems

bieren oder reflektiert werden, in das QMS gelangen. Die direkte Flugbahn von Molekülen aus der Gasphase in das QMS wird durch die Probe abgeschattet. Dadurch sind Beiträge von anderen die Reaktionsraten beeinflussenden Quellen als der Probenoberfläche nahezu ausgeschlossen, wie dies zum Beispiel die nicht präparierte Probenrückseite oder in der Kammer glühende Filamente sind. Mit dieser Meßanordnung ist es möglich, neben Ratenmessungen auch den reaktiven Haftkoeffizienten s_{reac} zu bestimmen. Dieser gibt den Anteil der auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle einer Spezies an, der in einer chemischen Reaktion auf der Oberfläche umgesetzt wird. Er errechnet sich aus der Intensität I des Gases in Anwesenheit einer chemischen Reaktion und der maximalen Intensität I_0 des Gases bei tiefer Temperatur und damit inaktivem Katalysator, wenn alle auftreffenden Teilchen reflektiert werden, zu $s_{reac} = \frac{I_0 - I}{I_0}$.

Da jedoch auch das QMS selbst mit seinem glühenden Filament die Reaktionsraten beeinflusst, und um alle anderen Fehlerquellen wie etwa verunreinigte Gase zu eliminieren, werden die Ratenmessungen als Differenzmessung durchgeführt. Dazu wird zu jeder Messung eine sogenannte Kaltmessung durchgeführt, bei der die Partialdrücke der Reaktanden sowie die Geometrie des Aufbaus identisch sind, jedoch die Probe Raumtemperatur hat und somit katalytisch inaktiv ist. Die Werte dieser Kaltmessung werden von den eigentlichen Meßwerten subtrahiert, so daß als Ergebnis nur der Beitrag der Reaktion auf der Probe bleibt. Dabei muß beachtet werden, daß beim Heizen der Probe CO entsteht, welches mit 28 au die gleiche Molekülmasse hat wie das als Reaktionskanal auftretende N₂ und somit nicht von diesem unterschieden werden kann. Da das QMS einen festen Teil der Moleküle aufspaltet (sog. cracking pattern), kann durch Messung des Kohlenstoffs (Massekanal 12) der CO-Partialdruck berechnet und vom Ergebnis abgezogen werden. Messungen haben für den hier relevanten Druckbereich (10⁻⁹ - 10⁻⁵ mbar) für CO ein festes Verhältnis der QMS-Signale CO (Masse 28 au) / C (Masse 12 au) von 0.66 ergeben. Dieses Zerfallsverhältnis ist eine gerätespezifische Größe und von den Betriebsparametern abhängig. Daher muß darauf geachtet werden, daß immer die gleichen Parameter verwendet werden. Eine Übereinstimmung mit in der Literatur erwähnten Werten gibt es nicht.

3.6.2 Kalibrierung des Massenspektrometers

Von den Ionenströmen im QMS können direkt die absoluten Reaktionsraten pro Fläche und Zeit berechnet werden. Mittels Variation des Sauerstoffdruckes wurde eine Eichkurve für den Ionenstrom aufgenommen. Dabei war die Geometrie des Versuchsaufbaus identisch mit der bei den Ratenmessungen. Die Probe hatte Raumtemperatur. Nur von der Probe reflektierte O₂ - Moleküle konnten in den Rüssel gelangen und gemäß der Gleichung für den auf die Oberfläche auftreffenden Gasteilchenstrom

$$r = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

aus der kinetischen Gastheorie, wobei p der Sauerstoffdruck, m die Molekülmasse

von O_2 , k die Boltzmannkonstante und T die Gastemperatur ist, entspricht 1 mbar einer Teilchenrate von $5.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Es zeigte sich im relevanten Druckintervall $10^{-7} \text{ mbar} < p_{O_2} < 10^{-3} \text{ mbar}$ ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen mit einem Proportionalitätsfaktor von $p_{O_2} = 3.3 \cdot 10^4 \frac{\text{mbar}}{\text{A}} \cdot I_{ion}$. Insgesamt ergibt sich ein Eichfaktor von $f_{Eich} = 1.7 \cdot 10^{25} \text{ A}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Weitere Messungen mit leicht verändertem Abstand Probe - Rüssel (+/- 1mm) zeigten, daß der Ionenstrom unempfindlich gegenüber kleinen Veränderungen des Abstandes ist. Auch eine Abhängigkeit von der Proben temperatur war im Bereich 300 K - 700 K nicht nachzuweisen.

Bei der Berechnung der absoluten Reaktionsraten von N_2 und NO sind die Ionisationswahrscheinlichkeiten und die Zerfallsmuster zu beachten. Die Ionisationswahrscheinlichkeiten aller betrachteten Gase sind in guter Näherung gleich groß und gehen daher nicht in die Rechnung ein. Da im QMS ein Teil der Moleküle bei der Ionisation zerfallen, ergibt sich die Gesamtintensität für eine Spezies als Summe der Intensität der eigentlichen Molekülmasse und der Intensitäten der Massen der auftretenden Bruchstücke. Die Zerfallsmuster wurden für alle Gase experimentell bestimmt. Tabelle 3.2 zeigt das Verhältnis der Signale für nicht zerfallene Moleküle zur Summe aller Signale der Molekülbruchstücke. Dabei wird pro Molekül nur jeweils ein Bruchstück gezählt. Bei O_2 und N_2 ist dies nicht möglich, da zwei gleiche Atome bei einem Zerfall entstehen. Dies wurde bei den ebenfalls angegebenen resultierenden Korrekturfaktoren berücksichtigt. Die Gesamtintensität für jede Spezies errechnet sich zu $I_{ges} = I_x \cdot f_x$, wobei I_x die Intensität des Signals der jeweiligen Molekülmasse und f_x der dazugehörige Korrekturfaktor ist.

Die absolute Reaktionsrate für ein Gas x ergibt sich zu $r_x = I_x \cdot F_{Eich} \cdot \frac{f_x}{f_{O_2}}$. Die Tatsache, daß geometriebedingt nur ein Teil der von der Probe desorbierenden Moleküle in das QMS gelangt, hat auf das Ergebnis keinen Einfluß, denn dieser Faktor kürzt sich aus der Gleichung heraus, da bei der Eichmessung hinreichend genau die gleiche Geometrie des Versuchsaufbaus vorlag.

Molekül	berücksichtigte Bruchstücke	$\frac{I_M}{\sum I_{\text{Frag}}}$	f_{Gas}
O ₂	O	1 : 1.5	1.75
NH ₃	NH ₂ , NH, N	1 : 0.7	1.7
N ₂	N	1 : 0.8	1.4
NO	N (oder O)	1 : 0.7	1.7

Tabelle 3.2: Bestimmung der durch Zerfallsmuster bedingten Korrekturfaktoren für die im Versuch auftretenden Gase. f_{gas} ist der Faktor für das jeweilige Gas, mit dem das zugehörige QMS - Signal multipliziert werden muß, um relativ zueinander geeichte Werte zu erhalten

3.6.3 Rastertunnelmikroskopie

Für die STM-Messungen wurde ein Rasterscope 4000 der Firma DME verwendet. Der STM-Controller wird vollständig vom Computer gesteuert. Alle Meßparameter wie Tunnelstrom, Tunnelspannung, Regelkreisverstärkung, Scanbereich, etc. werden durch das mitgelieferte Meßprogramm eingestellt. Auch die Grobannäherung der Spitze an die Probe erfolgt automatisch.

Zur Durchführung der Messungen wird die zuvor gereinigte Probe in die rechte Kammerhälfte transferiert. Alle Turbopumpen sowie Drehschieberpumpen müssen zur Schwingungsvermeidung heruntergefahren und abgeschaltet werden. Die Hauptturbopumpe wird dafür durch ein Plattenventil von der Kammer abgetrennt, die Turbopumpe des QMS-Systems durch ein Eckventil. Nun arbeitet nur noch die Ionenzerstäuberpumpe, die über eine eigene Druckanzeige verfügt, die zwar für kinetische Messungen zu ungenau wäre, jedoch hinreichend zur Druckkontrolle während der STM-Messungen ist. Ein Kammerdruck von weniger als $1 \cdot 10^{-9}$ mbar ist notwendig, um genügend Meßzeit zu haben, bevor sich die Oberfläche zu stark mit Adsorbaten belegt.

Zur weiteren Schwingungsvermeidung werden nun alle nicht benötigten Geräte abgeschaltet und alle Kabel von der Kammer entfernt. So wird die Einkopplung mechanischer Störungen, zum Beispiel Schall oder Vibrationen durch Lüfter, in die Kammer deutlich verringert. Auch elektrische Störungen werden auf diese Art minimiert.

Während die Pumpen herunterlaufen, wird für Messungen an der reinen Oberfläche noch einmal für 10 Minuten Sauerstoff eingelassen ($p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar) und anschließend die Probe kurz auf 900 K geheizt. Dies gewährleistet eine optimale Reinheit der Oberfläche. Bei Messungen nach chemischen Reaktionen muß auf diese Prozedur verzichtet werden. Wenn die Probe auf 375 K abgekühlt ist, wird sie mit der Greifzange in das STM transferiert und die Feststelleinrichtung gelöst, so daß der Meßkopf des Mikroskops nur noch an drei Federn hängt, die ihn mechanisch von der Kammer abkoppeln.

Während der Messung bietet die Meßsoftware die Möglichkeit, die Spitze durch Stromstöße und Spannungsimpulse bis zu 5 V sowie durch kurze Berührung mit der Oberfläche mechanisch zu verändern. Auf diese Weise kann die Spitze von Verunreinigungen und Mehrfachspitzen befreit sowie leicht in ihrer Form verändert werden, um eine Verbesserung der Auflösung zu erreichen. Typische Meßparameter sind für den Tunnelstrom 0.5 - 1 nA und für die Tunnelspannung 10 - 20 mV. Bei adsorbatbedeckten Flächen wurden auch Spannungen von bis zu 0.5 V verwendet.

3.7 Datenerfassung und Bildverarbeitung

Die Erfassung der QMS-Daten erfolgt durch einen Personalcomputer und der von der Firma Balzers zum Gerät mitgelieferten Meß- und Auswertungssoftware. Damit konnten alle erforderlichen Kanäle des Massenspektrometers parallel digital aufgezeichnet werden. Die Darstellung der Meßergebnisse erfolgte durch die kommerzielle Software Igor.

Für die Steuerung und Bildaufzeichnung des Rastertunnelmikroskops stand ein wei-

terer Personalcomputer und Software des Herstellers DME zur Verfügung. Zur Nachbearbeitung wurde die freie Bildverarbeitungssoftware Gimp auf einer Linux-Workstation verwendet.

Die Bilddaten der LEED-Messungen wurden über eine CCD-Kamera (Firma Teli) auf einem S-VHS-Videorecorder analog aufgezeichnet oder per Videoprinter ausgedruckt. Zur Digitalisierung der Bilder stand eine Indy-Workstation (Firma Silicon Graphics) mit einer Cosmo-Framegrabberkarte zur Verfügung.

Die Aufzeichnung der Auger-Daten erfolgte analog durch einen x-t-Schreiber.

Kapitel 4

Die Kinetik der Ammoniakoxidation auf Pt(533) und Pt(443)

4.1 Die Oberflächen Pt(111), Pt(533) und Pt(443)

4.1.1 Struktur der Oberflächen

Platin ist ein Übergangselement der achten Nebengruppe im Periodensystem. Das Kristallgitter ist kubisch flächenzentriert (fcc) mit einer Gitterkonstanten von 3.92 Å. Die Atommasse beträgt 195.08 atomare Einheiten, die Elektronenkonfiguration lautet $5s^25p^65d^96s$. Die Basisfläche der in dieser Arbeit untersuchten, gestuften Oberflächen ist die (111) - orientierte Fläche, schematisch dargestellt in Abbildung 4.1. Sie ist die am dichtesten gepackte niedrig indizierte Oberfläche, mit einem Abstand zum nächsten Nachbarn von 2,77 Å. Die Dichte der Atome an der Oberfläche beträgt 1.5×10^{15} Atome cm^{-2} .

Die Pt(533) - Oberfläche, schematisch in Abbildung 4.2a dargestellt, ist eine gestufte Pt(111) - Oberfläche, die Stufen sind (100) - orientiert. Die Stufenhöhe beträgt 2.26 Å. Die (111) - orientierten Flächen sind um 14.2° gegen die Oberflächennormale

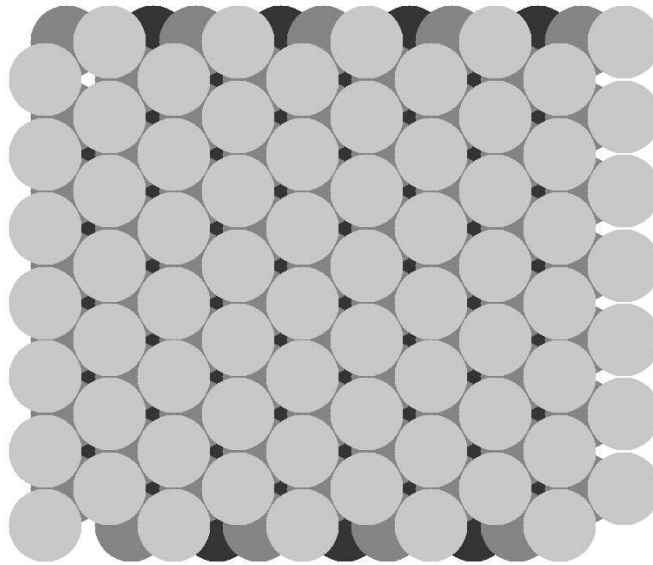


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Pt(111) - Oberfläche

geneigt. Nach der Notation von Somorjai [32], aus der die Terrassenbreite und die Orientierung sowie die Höhe der Stufen ablesbar sind, kann die (533) - Oberfläche in der Schreibweise $4(111) \times 1(100)$ dargestellt werden. Abbildung 4.2b stellt das LEED - Bild der Fläche dar. Man erkennt das hexagonale Grundgitter und die Aufspaltung der Reflexe aufgrund der Stufung. Abbildung 4.2c zeigt ein STM - Bild der frisch gereinigten Oberfläche. Die ersten beiden Reihen der (111) - Fläche sind atomar aufgelöst, die weiteren Reihen sind durch die folgende Stufenkante abgeschattet und für die nicht ideal spitze Tunnelspitze nicht auflösbar.

Die zweite untersuchte Oberfläche ist Pt(443). Sie ist in Abbildung 4.3a schematisch dargestellt. Es handelt sich wiederum um eine gestufte Pt(111) - Oberfläche, die Stufen sind hier jedoch (111) - orientiert. Die (111) - orientierten Flächen sind um 7.6° gegen die Oberflächennormale geneigt. Die Somorjai - Notation lautet $7(111) \times 1(111)$. Das LEED - Bild der Oberfläche ist in Abbildung 4.3b dargestellt. Wie bei Pt(533) gibt es ein hexagonales Grundgitter aus aufgespaltenen Reflexen. Da die Terrassenbreite der (443) - Fläche etwa doppelt so groß ist wie die der (533) - Fläche, ist die Aufspaltung der Reflexe nur etwa halb so groß. Abbildung 4.3c zeigt

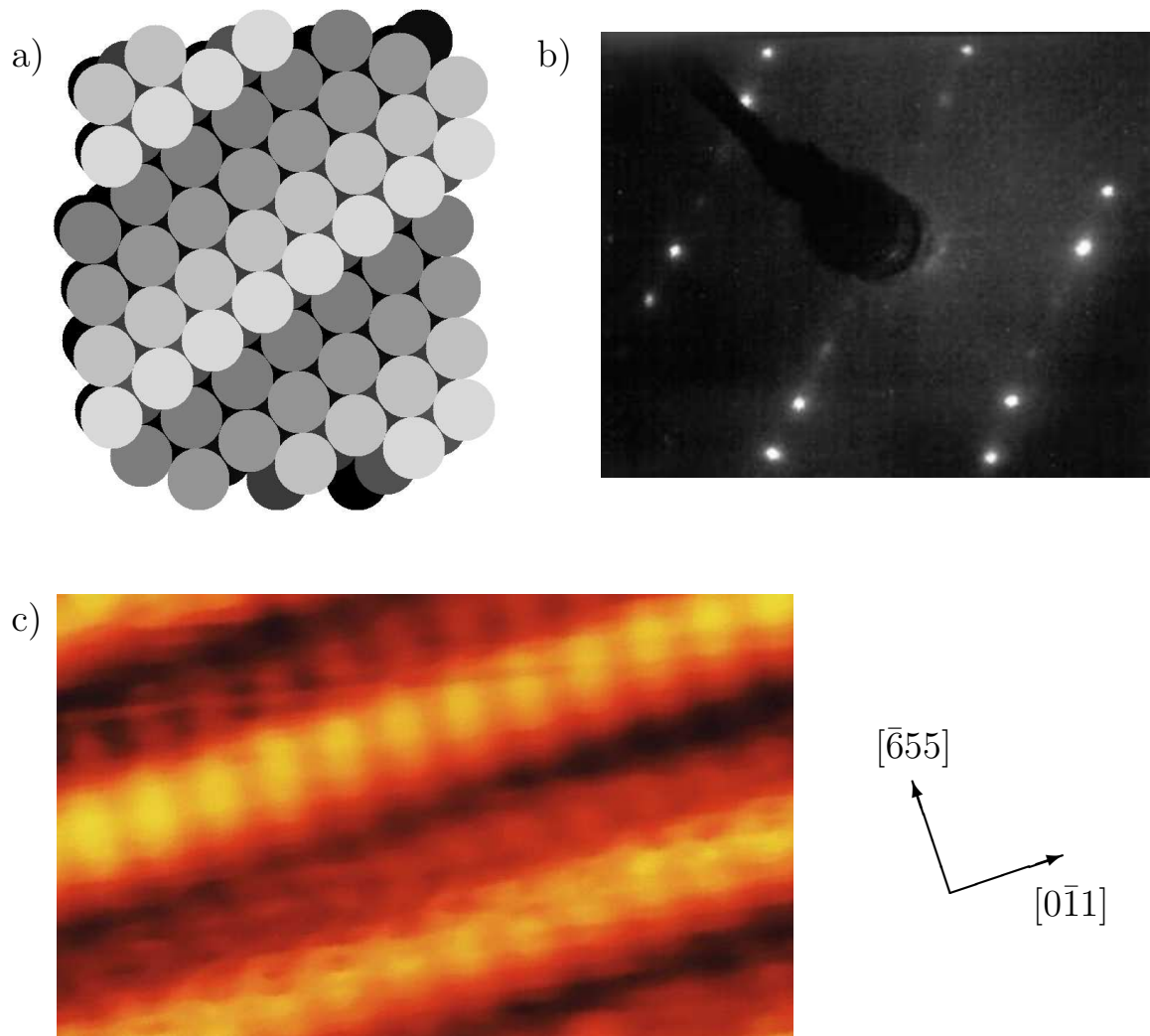


Abbildung 4.2: Die Pt(533) - Oberfläche: a) Schematische Darstellung, b) LEED - Bild bei 88 eV Elektronenenergie und c) STM - Bild $30\text{\AA} \times 18\text{\AA}$

ein STM - Bild der frisch gereinigten Oberfläche in atomarer Auflösung.

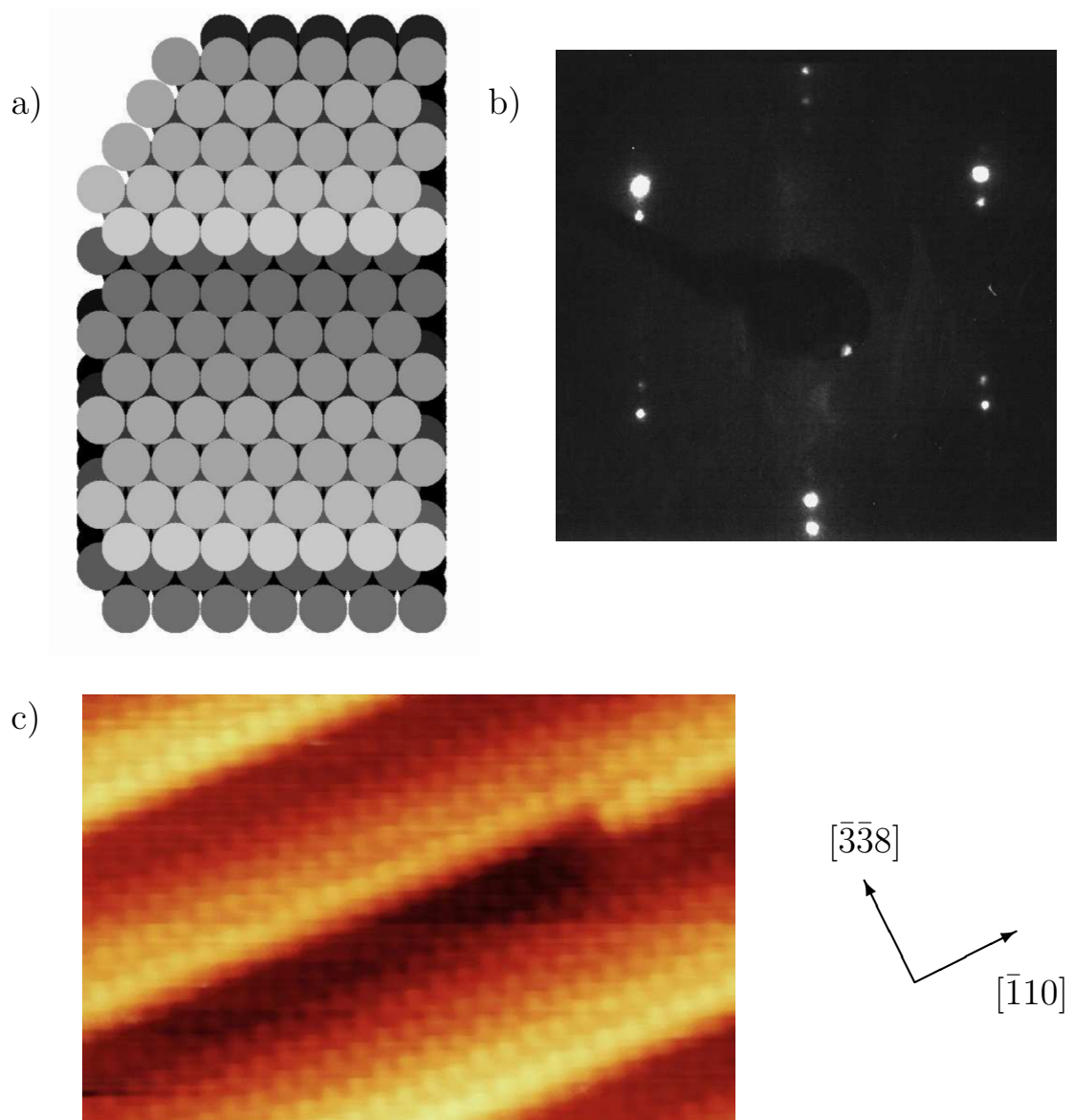


Abbildung 4.3: Die Pt(443) - Oberfläche: a) Schematische Darstellung, b) LEED - Bild bei 88 eV Elektronenenergie und c) STM - Bild $50\text{\AA} \times 30\text{\AA}$

4.1.2 Das System Platin + O₂

Die Sauerstoffadsorption auf Platinoberflächen war bereits vielfach Gegenstand von Untersuchungen. Dabei wurden Photoelektronenspektroskopie mit UV - Anregung

(UPS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) [33] [34] [35], Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) und Kantennahe Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) [36] [37] zur Identifikation der adsorbierten Sauerstoffspezies verwendet. Unabhängig von der Oberflächenorientierung wurde übereinstimmend bei Temperaturen zwischen 25 K und 90 K physisorbierter molekularer Sauerstoff, chemisorbierter molekularer Sauerstoff zwischen 90 K und 150 K und atomar chemisorbierter Sauerstoff bei höheren Temperaturen gefunden. Molekular chemisorbierter Sauerstoff desorbiert zwischen 150 K und 200 K von der Oberfläche oder dissoziiert. Puglia et al. identifizierten zwei verschiedene Phasen von molekular chemisorbiertem Sauerstoff, ein schwächer gebundener Zustand bei 90 K und ein stärker gebundener Zustand bei 130 K [38]. Unterhalb von 150 K wurde keine Dissoziation von Sauerstoff gefunden [39]. Folglich handelt es sich bei der Dissoziation von Sauerstoff um einen aktivierten Prozeß.

Für atomaren, adsorbierten Sauerstoff auf Pt(111) wurde eine Sättigungsbedeckung von 3.8×10^{14} Atome/cm² entsprechend 0.25 Monolagen gefunden [40]. Bei Sättigung bildet sich eine (2 × 2) Überstruktur aus. Dabei besetzen die Sauerstoffatome dreifach koordinierte (fcc) - Adsorptionsplätze. Der Haftkoeffizient für Sauerstoff fällt von 0.06 bei 300 K auf 0.025 bei 600 K ab [41].

Höhere Sauerstoffbedeckungen als 0.25 ML konnten unter UHV - Bedingungen nur durch Anwendung besonderer Methoden erreicht werden. Gland erreichte eine Bedeckung von 0.53 ML durch wiederholte zyklische Temperaturvariation [39], Koel et al. fanden eine Maximalbedeckung von 0.75 ML durch die Reaktion von NO₂ mit Pt(111) bei 400 K [42] [43], und erreichten hohe Sauerstoffbedeckungen bis 2.4 ML durch Reaktion von Ozon mit Pt(111) [44].

Gland und Korchak entdeckten zwei unterschiedliche Adsorbatzustände von atomarem Sauerstoff auf Pt(S) - 12(111) × (111) [11]. Adsorbierter Sauerstoff erscheint zunächst an den Stufenkanten und erst später auf den Terrassenplätzen. Bei Raumtemperatur liegt die Sättigungsbedeckung wie bei Pt(111) bei 3.8×10^{14} Atome/cm². Bei 200 K beträgt der Haftkoeffizient etwa 0.4.

Hopster, Ibach und Comsa fanden bei ihren Untersuchungen an verschiedenen gestuften Pt(111) - Oberflächen einen exponentiellen Anstieg des Haftkoeffizienten von Sauerstoff mit der Stufendichte [45]. Die Ergebnisse wurden mit nichtlinearen elektronischen Effekten an den Stufenkanten erklärt. Gland schlägt als Erklärung Diffusion eines mobilen Übergangszustandes mit schneller Dissoziation an den Stufenkanten vor [39].

Untersuchungen an Pt(110) von Ducros und Merrill ergaben bei Raumtemperatur einen Haftkoeffizienten für Sauerstoff von 0.4 und eine Sättigungsbedeckung von 1.4×10^{15} Atome/cm². Oberhalb von 1070 K fanden sie nichtreaktive Oberflächenoxide [46].

Atomarer Sauerstoff desorbiert unabhängig von der Oberflächenorientierung im Temperaturbereich von 600 K bis 1000 K. Die Adsorptionsenergie liegt zwischen 160 kJ und 200 kJ [11] [47], auch hier ist der Einfluß der Oberflächenorientierung gering.

Oxidbildung findet im UHV - Bereich aus thermodynamischen Gründen nicht auf reinen Pt - Oberflächen statt. Lediglich an mit Silizium verunreinigten Pt - Oberflächen kann stabile Oxidbildung stattfinden, das Oxid stellt dann aber eigentlich eine ternäre Phase dar.

4.1.3 Das System Platin + NH₃

Die Adsorption von Ammoniak auf Platin wurde mit Photoelektronenspektroskopie mit UV - und Röntgenanregung (UPS, XPS), Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) untersucht [48] [49]. Ammoniak adsorbiert molekular auf Platin bei Temperaturen unterhalb von 500 K. Die Sättigungsbedeckung beträgt 0.25 ML, dabei bildet sich eine (2 × 2) - Überstruktur aus, die auch im Rahmen dieser Arbeit auf Pt(443) mittels LEED nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 5.2). Die NH₃ - Moleküle besetzen dabei 'on top' Positionen, wie Marchini et al. mit STM - Messungen nachweisen konnten [50].

Unterhalb von 160 K können mehrere Schichten von Ammoniak adsorbieren. Die zweite Schicht ist dabei mit Wasserstoffbindungen an die erste Schicht gebunden. Bei hohen Bedeckungen und tiefen Temperaturen können viele Schichten adsorbieren und ergeben eine Schicht festes Ammoniak.

Ein Zerfall von Ammoniak auf Pt(111) wurde unterhalb von 600 K nicht beobachtet [51]. Oberhalb dieser Temperatur ist der NH_3 - Zerfall stark struktursensitiv. Gohndrone et al. fanden, daß Pt(211) bei 670 K um einen Faktor 10 reaktiver bezüglich NH_3 - Zerfall ist als Pt(111) [52]. Es wird vermutet, daß NH_3 - Zerfall eine wichtige Rolle bei der wieder ansteigenden N_2 - Produktion bei der Ammoniakoxidation auf Platin oberhalb von 1500 K spielt.

Der Haftkoeffizient von NH_3 auf Pt variiert stark mit der Oberflächenorientierung. Er liegt auf der sehr rauhen Pt(210) - Oberfläche um einen Faktor drei höher als auf Pt(211) mit (100) - orientierten Stufen und um einen Faktor 10 höher als auf den glatten Flächen Pt(111) und Pt(100). Der Haftkoeffizient steigt also mit der Dichte der Stufen und Kinken an. Absolute Werte für den Haftkoeffizienten konnten jedoch nicht angegeben werden [52].

4.1.4 Das System Platin + NO

Dissoziation und Rekombination von NO spielen in den aktuell diskutierten Reaktionsmechanismen eine zentrale Rolle. Die Selektivität der Reaktion zu N_2 oder NO erklärt sich mit den konkurrierenden Reaktionsschritten NO - Zerfall und NO - Desorption. Gorte, Schmidt und Gland untersuchten den NO - Zerfall auf Pt(111), Pt(110) und Pt(100) mit TPD, AES und LEED [12]. Sie fanden ein stark unterschiedliches Verhalten für die verschiedenen Flächen. Auf Pt(100) zerfällt NO ab einer Temperatur von 525 K. Während einer TDS - Messung zerfällt bis zu 60% des adsorbierten NO. Auf Pt(110) und Pt(111) ergibt sich ein deutlich geringerer Zerfall von 2% bzw. 15%, der auf Defektstellen der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Aktivierungsenergie für die Desorption von NO wurden auf 150 kJ/mol für Pt(100), 140 kJ/mol für Pt(110) und 105 kJ/mol für Pt(111) bestimmt. Gohndrone und Masel

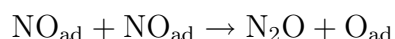
fanden auf Pt(111) keine Dissoziation von NO [13].

Campbell, Ertl und Segner untersuchten NO auf Pt(111) mit Molekularstrahlen und TDS. Sie fanden molekulare Adsorption auf den (111) - Flächen, während NO - Dissoziation auf Defektplätze beschränkt ist. Die Aktivierungsenergie für die Desorption wurde auf 139 kJ/mol bestimmt [53].

Die Pt(100) - Oberfläche ist also die bei der NO - Dissoziation aktive Fläche. Gemäß dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität sollte die (100) - Fläche auch diejenige sein, die bei der Bildung von NO aktiv ist.

Eigene, am Elektronenspeicherring BESSY durchgeführte XPS - Messungen zeigen einen NO - Zerfall auf Pt(533) bei Temperaturen zwischen 70 °C und 100 °C. Abbildung 4.4 zeigt ein O1s - Photoemissionsspektrum von Pt(533) bei einem konstanten NO - Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und verschiedenen Temperaturen. Bei 30 °C erkennt man einen großen Peak bei 531.3 eV, der molekular adsorbiertem NO zugeordnet wird. Ein kleiner Peak bei 529.6 eV, der atomar adsorbiertem Sauerstoff entspricht, ist ebenfalls vorhanden. Nach Heizen auf 70 °C ist der NO_{ad} - Peak deutlich geschrumpft. Er ist nur noch wenig größer als der parallel angewachsene O_{ad} - Peak. Bei 100 °C ist das meiste NO zerfallen, der O_{ad} - Peak bei 529.6 eV ist nun deutlich größer als der NO_{ad} - Peak.

NO ist von zentraler Bedeutung bei der Bildung von N_2O . Mögliche Reaktionsschritte sind:



Neurock et al. finden numerisch für den ersten Schritt eine geringere Aktivierungsenergie und favorisieren ihn als Hauptmechanismus der N_2O - Bildung. Auch Messungen von Kondratenko an einem TAP - Reaktor deuten auf hauptsächlich N_2O - Bildung aus $\text{NO}_{ad} + \text{NO}_{ad}$ hin [9]. Eine hauptsächlich N_2O - Bildung durch Reaktion zweier adsorbierter NO - Moleküle miteinander könnte das Fehlen von N_2O als Reaktionsprodukt bei der Ammoniakoxidation unter UHV - Bedingungen auf eine, wie XPS - Messungen am Elektronenspeicherring BESSY in Berlin und die

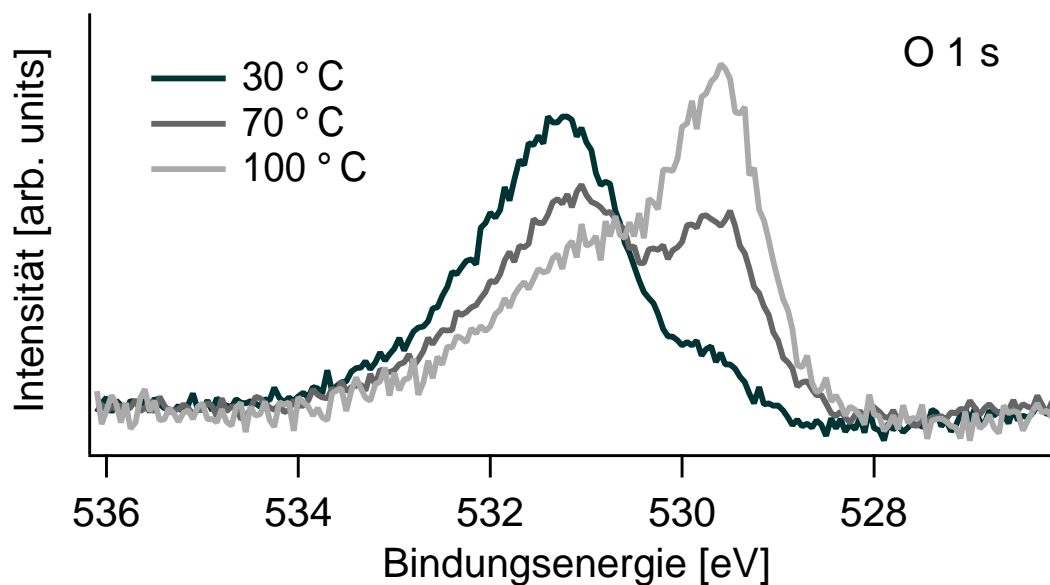


Abbildung 4.4: O1s - Photoemissionsspektrum von Pt(533) bei $P_{\text{NO}} = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar und verschiedenen Temperaturen. Das Spektrum zeigt NO_{ad} bei 531.3 eV und O_{ad} bei 529.6 eV. Energie der Röntgenphotonen: 690 eV.

Ergebnisse der Rechnungen in Kapitel 6 zeigen, unter diesen Bedingungen nur sehr geringe NO - Bedeckung zurückführen.

4.2 Temperaturabhängigkeit der Kinetik

Die Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsraten von N_2 und NO wurden bei konstanten Partialdrücken von NH_3 und O_2 durchgeführt. Beginnend mit einer sauberen, frisch präparierten Probenoberfläche wurde die Probentemperatur im Bereich von 450 K bis 1100 K zyklisch variiert. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug dabei 100 K/min. Mit dem differentiell gepumpten QMS wurden die möglichen Reaktionskanäle N_2 , NO und N_2O simultan aufgezeichnet. Für N_2O ergibt sich die Schwierigkeit, daß es mit 44 au die gleiche Molekülmasse wie CO_2 besitzt, welches

beim Betrieb des Heizfilamentes sowie beim Erhitzen von Stahlbauteilen entsteht. Bei allen Messungen zeigte das $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$ - Signal keine direkte Abhängigkeit von der Temperatur, jedoch eine deutliche Korrelation zum Signal von atomarem C (Masse 12 au). Vergleichsmessungen ohne NH_3 ergaben für beide Kanäle ein sehr ähnliches Verhalten. Daher kann im Rahmen der Meßgenauigkeit eine N_2O - Produktion bei allen durchgeführten Messungen unter Hochvakuumbedingungen ($p < 10^{-3}$ mbar) ausgeschlossen werden. Daher werden im weiteren nur die Reaktionskanäle N_2 und NO betrachtet.

Die absolute Meßgenauigkeit bei den einzelnen Ratenmessungen beträgt $2 \cdot 10^{13}$ Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Dieser Wert wurde durch Betrachtung des Schwanungsverhaltens des Signals bei konstantem Partialdruck ermittelt. Von den temperaturabhängigen Raten muß jeweils die Rate bei tiefer Temperatur und damit inaktivem Katalysator subtrahiert werden. Diese Rate hat ebenfalls einen Fehler von $2 \cdot 10^{13}$ Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Außerdem muß hier berücksichtigt werden, daß sich nach Einstellung der Partialdrücke von NH_3 und O_2 die Signalwerte von N_2 und NO auf ein neues Gleichgewicht einstellen müssen. Hierbei wurde gewartet, bis sich die Signale innerhalb der Meßgenauigkeit innerhalb von einer Minute nicht mehr verändert haben. Für die Unsicherheit der Gleichgewichtslage wird ein weiterer Fehler von $1 \cdot 10^{13}$ Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ angenommen. Insgesamt liegt der Fehler der Raten bei $5 \cdot 10^{13}$ Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Eine teilweise aufgetretene Abnahme der Partialdrücke der Reaktanden aufgrund der Druckabnahme vor den Leakventilen während einer Messung wurde in linearer Näherung aus den Ergebnissen herausgerechnet. Diese Druckabnahme betrug in allen Fällen weniger als 2% des Ausgangswertes. Zur Fehlerabschätzung wurde als Reaktionsordnung jeweils 0.5 angenommen. Da alle gemessenen Reaktionsordnungen zwischen 0 und 1 liegen, wird hierdurch diese Abweichung zumindest noch einmal halbiert, so daß der hieraus resultierende Fehler für die Raten kleiner 1% ist und keine sichtbare Auswirkung auf die Graphen hat.

Da ein Meßzyklus, also eine Messung für jeden Meßkanal, etwa 6 Sekunden dauert, die Temperatur aber für den gesamten Meßzyklus angegeben wird, ergibt sich ein

Fehler für die Temperatur von $6 \text{ s} / 60 \text{ s} \cdot 100 \text{ K}$, also von 10 K .

4.2.1 Das System $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}$ (533)

In Abbildung 4.5 ist die Temperaturabhängigkeit der Produktionsraten von N_2 und NO bei einem Ammoniakdruck von $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ und verschiedenen Sauerstoffdrücken dargestellt. Die Raten haben in allen drei Fällen einen ähnlichen Verlauf. Unabhängig vom Gesamtdruck und Partialdruckverhältnis der Edukte setzt die katalytische Aktivität der Probe bei 470 K ein, und es wird N_2 produziert. Die NO -Produktion ist in allen Fällen ab etwa 550 K nachweisbar, jedoch ist bei tieferen Temperaturen unterhalb von $700 \text{ K} - 800 \text{ K}$ die N_2 -Produktion der dominante Reaktionskanal. Sie steigt oberhalb von 500 K deutlich mit der Temperatur an, erreicht ihr Maximum zwischen 600 K und 700 K und fällt bei höheren Temperaturen wieder ab. Die NO -Produktion steigt kontinuierlich mit der Temperatur an, erreicht bei 800 K bis 1000 K ein Maximum und fällt bei höheren Temperaturen wieder leicht ab. Oberhalb von $700 \text{ K} - 800 \text{ K}$ ist sie der dominierende Reaktionskanal.

Die Lage der Produktionsmaxima und der Dominanzbereich der Reaktionskanäle sind vom Partialdruckverhältnis $p_{\text{NH}_3} : p_{\text{O}_2}$ abhängig. Der Bereich maximaler N_2 -Produktion, innerhalb dessen sich die N_2 -Rate nur wenig ändert, liegt bei einem Ammoniaküberschuß von $3 : 1$ in Abbildung 4.5a zwischen 600 K und 750 K und bei Druckparität in Abbildung 4.5b zwischen 600 K und 720 K . Bei Sauerstoffüberschuß von $3 : 1$ in Abbildung 4.5c gibt es ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei 600 K . Die Maximalrate steigt dabei von $1.3 \cdot 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ über $2.4 \cdot 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ auf $5.2 \cdot 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Temperatur, bei der die Selektivität der Reaktion wechselt, verschiebt sich mit steigendem Sauerstoffdruck von 850 K in Abbildung 4.5a über 800 K in Abbildung 4.5b zu 750 K in Abbildung 4.5c.

Auch das Maximum der NO -Produktion verschiebt sich mit steigendem Sauerstoffdruck zu tieferen Temperaturen. Es liegt bei Ammoniaküberschuß in Abbildung 4.5a bei 950 K , bei Druckparität bei 900 K und bei Sauerstoffüberschuß in Abbildung

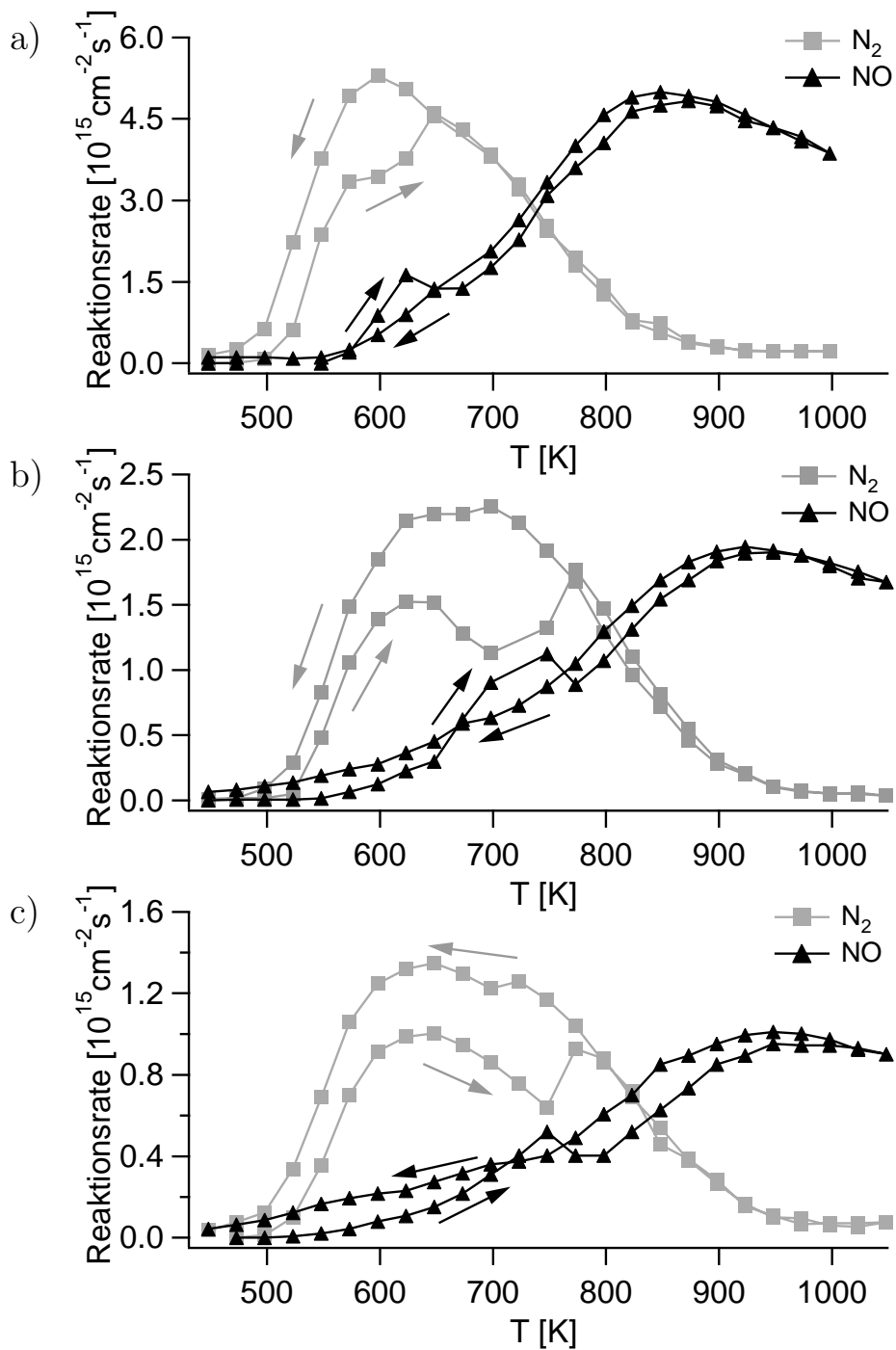


Abbildung 4.5: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(533) in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und verschiedenen Partialdruckverhältnissen $p_{\text{NH}_3} : p_{\text{O}_2}$ von a) 3 : 1 b) 1 : 1 und c) 1 : 3, Heizrate 100 K / min.

4.5c bei 850 K. Die Maximalrate steigt dabei von $0.8 \cdot 10^{15}$ Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ über $1.9 \cdot 10^{15}$ Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ auf $4.6 \cdot 10^{15}$ Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Man beobachtet bei der Temperaturvariation in allen drei Messungen deutliche Hysterese - Effekte. Im Heizweig gibt es einen Temperaturbereich, innerhalb dessen die N_2 - Rate gegenüber dem Kühlweig um bis zu 40% tiefer liegt während die NO - Produktion um etwa 50% erhöht ist. Es kommt also zu einer Selektivitätsänderung der Reaktion von N_2 - Produktion hin zu NO - Produktion. Dabei zeigt sich eine im LEED - Bild nachweisbare Strukturveränderung der Pt(533) - Oberfläche, wie in Kapitel 5 ausführlich gezeigt wird. Im Zweig mit fallender Temperatur ist dieser Effekt nicht zu beobachten, die Oberflächenstruktur der Probe zeigt keine nachweisbare Änderung. Dieser Temperaturbereich liegt bei Ammoniaküberschuß in Abbildung 4.5a zwischen 650 K und 780 K und bei Sauerstoffüberschuß in Abbildung 4.5c zwischen 550 K und 650 K.

Es gibt einen weiteren Unterschied zwischen Heiz - und Kühlweig der Messungen. Vor allem bei NO ist die Rate im fallenden Bereich höher als im steigenden, weniger ausgeprägt ist dieser Effekt auch bei N_2 zwischen 500 K und 600 K. Diese Hysterese wird bei geringeren Kühlraten kleiner und ist auf folgende Ursachen zurückzuführen: Zum einen kann sich aufgrund der permanenten Temperaturänderung kein stationärer Zustand einstellen, so daß die Reaktion immer etwas verzögert zur Temperatur verläuft. Zum anderen gibt es Sättigungseffekte an den Kammerwänden, die zu einer zeitlichen Hysterese führen, die besonders stark bei NO auftritt, da NO im Vergleich zu N_2 nur langsam von den Wänden desorbiert. Es handelt sich also hier im Gegensatz zu den weiter oben beschriebenen Strukturänderungen der Oberfläche um keine echte Hysterese, sondern nur um transientes Verhalten.

Im Vergleich der drei Graphen zeigt sich, daß mit steigendem Verhältnis $p_{\text{O}_2} : p_{\text{NH}_3}$ der Temperaturbereich mit dominierender N_2 - Produktion schmaler wird. Das Maximum der Raten beider Reaktionskanäle verschiebt sich hin zu niedrigeren Temperaturen, die Starttemperatur der Reaktion bleibt hingegen konstant. Auch der Temperaturbereich, in dem es im Vergleich von Heiz - und Kühlweig zu Selektivitätsänderungen kommt, wird bei Sauerstoffüberschuß schmaler und verschiebt sich

hin zu niedrigeren Temperaturen. Die absoluten Raten steigen mit dem Sauerstoffdruck deutlich an, die NO - Rate stärker als die N₂ - Rate.

In Abbildung 4.6 ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsraten bei einem Sauerstoffdruck von $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und verschiedenen Ammoniakdrücken dargestellt. Ähnlich wie in Abbildung 4.5 startet die N₂ - Produktion bei allen Messungen bei 470 K und ist im Bereich tieferer Temperaturen dominant. Die NO - Produktion startet oberhalb von 520 K und dominiert bei hohen Temperaturen.

Der Bereich dominanter N₂ - Produktion verbreitert sich mit steigendem Ammoniakdruck, und das N₂ - Produktionsmaximum verschiebt sich hin zu höherer Temperatur. Bei zehnfachem Sauerstoffüberschuß in Abbildung 4.6a beträgt seine Temperatur 530 K, bei dreifachem Sauerstoffüberschuß in Abbildung 4.6b 600 K, und bei Druckparität in Abbildung 4.6c zwischen 600 K und 720 K. Auch das Maximum der NO - Produktion verschiebt sich dabei von 800 K über 850 K auf 900 K. Die Reaktionsraten steigen mit dem Ammoniakdruck an, allerdings schwächer als bei Erhöhung des Sauerstoffdruckes. Die N₂ - Rate steigt dabei stärker an als die NO - Rate.

Der Temperaturbereich, innerhalb dessen es zu einer Umstrukturierung der Oberfläche und damit zu gegenüber dem fallenden Zweig veränderten Reaktionsraten kommt, verschiebt sich mit steigendem Ammoniakdruck hin zu höheren Temperaturen und verbreitert sich dabei. Er liegt bei zehnfachem Sauerstoffüberschuß zwischen 520 K und 620 K, bei dreifachem Sauerstoffüberschuß zwischen 580 K und 700 K und bei Druckparität zwischen 650 K und 800 K.

In Abbildung 4.6a zeigt sich ein weiterer Effekt. Im fallenden Temperaturast endet die Reaktion erst bei 440 K deutlich unterhalb der Starttemperatur. Dieses Verhalten läßt sich nicht durch zu schnelles Abkühlen erklären und ist bislang unverstanden. Mögliche Ursachen sind ein Aufrauen der Oberfläche, das zu Ausbildung reaktiver Zentren führt, oder die Ausbildung von Pt - O - Verbindungen auf der Oberfläche durch die Reaktion. Der Effekt ist nur zu beobachten, wenn aufgrund von hohem Sauerstoffüberschuß das Produktionsmaximum von N₂ in der Nähe von 500 K liegt.

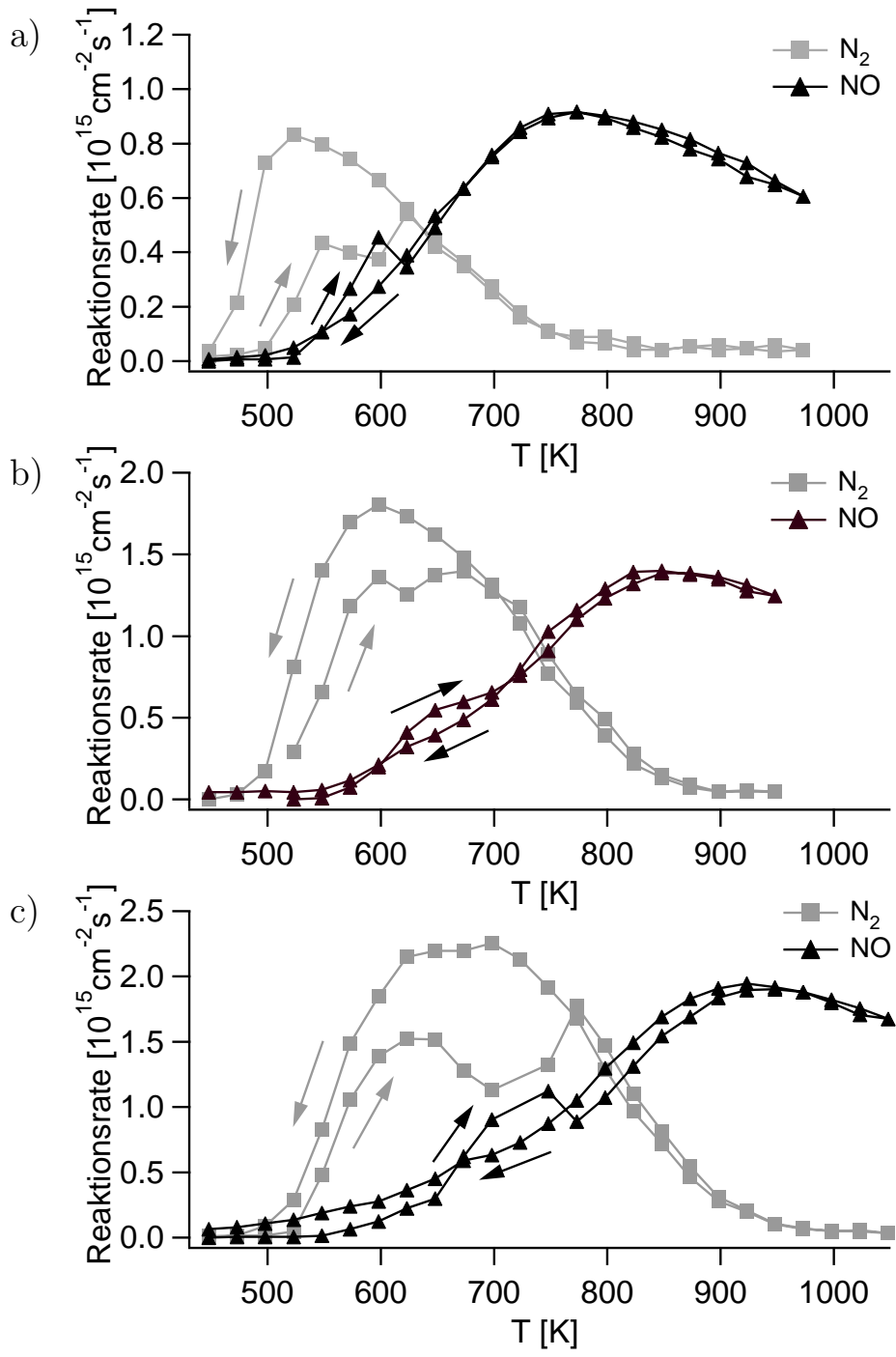


Abbildung 4.6: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(533) in Abhängigkeit von der Temperatur bei $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und verschiedenen Partialdruckverhältnissen $p_{\text{NH}_3} : p_{\text{O}_2}$ von a) 1 : 10 b) 1 : 3 und c) 1 : 1, Heizrate 100 K / min.

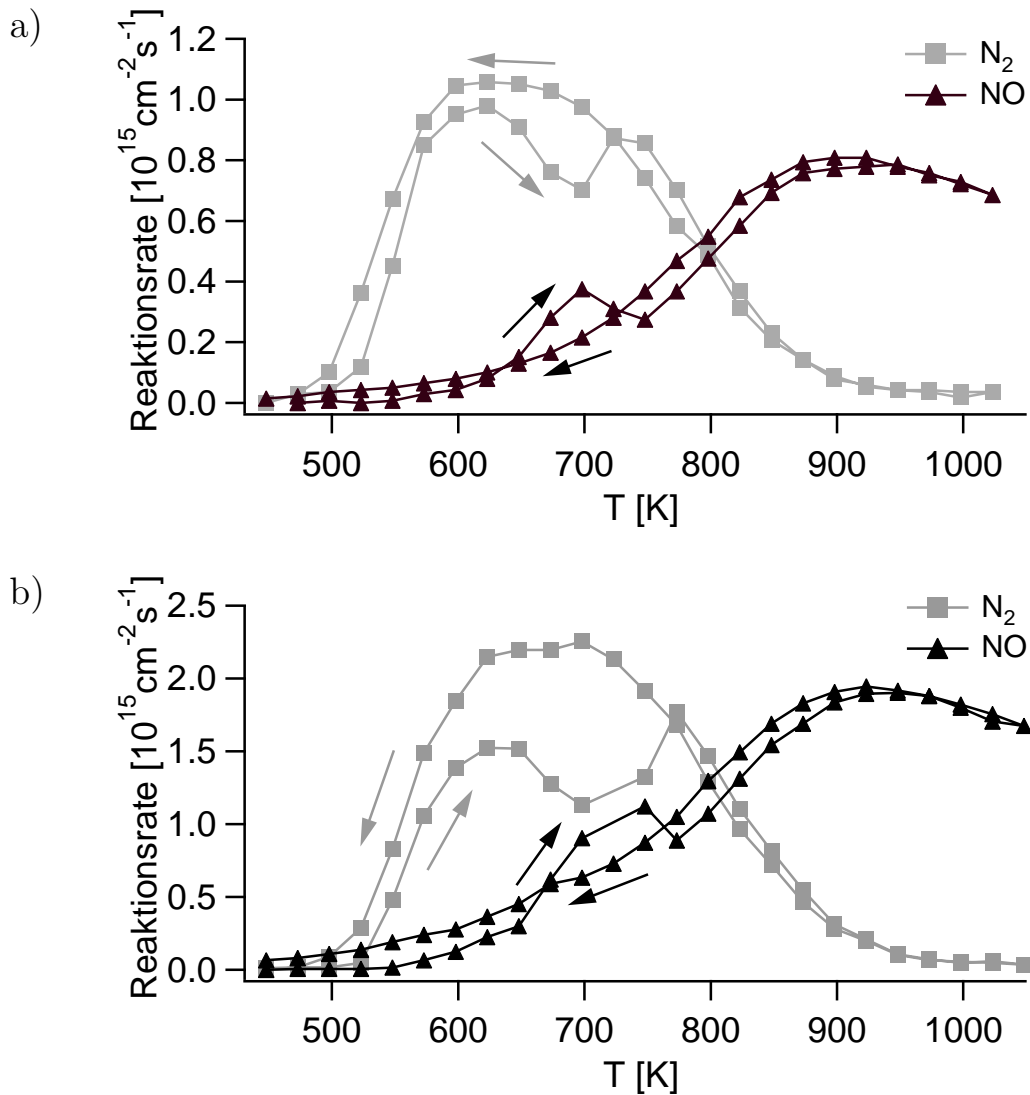


Abbildung 4.7: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(533) in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Druckverhältnis $p_{NH_3} : p_{O_2}$ von 1 : 1 und einem Gesamtdruck von a) $6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und b) $2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$. Heizrate $100 \text{ K} / \text{min}$.

Insgesamt deutet sich an, daß der Verlauf der Graphen, abgesehen von den absoluten Raten, hauptsächlich vom Partialdruckverhältnis $p_{NH_3} : p_{O_2}$ abhängig ist. Daher werden in Abbildung 4.7 zwei Messungen mit dem gleichen Partialdruckverhältnis $p_{NH_3} : p_{O_2}$ von 1 : 1, aber unterschiedlichem Gesamtdruck von a) $6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und

b) $2 \cdot 10^{-4}$ mbar verglichen. In beiden Fällen startet die Reaktion bei 470 K, die N_2 - Produktion ist zunächst dominant. Auch die Halbwertsbreite des N_2 - Produktionsbereichs ist mit 260 K gleich. Sein Maximum liegt jedoch im Fall a) mit 650 K bei etwas tieferer Temperatur als in Fall b) mit 680 K. Auch das Maximum der NO - Produktion, die ab 800 K dominant wird, liegt bei höherem Gesamtdruck geringfügig höher. Der Bereich mit durch Oberflächenstrukturänderung bedingter Hysterese in den Reaktionsraten liegt in Abbildung 4.7a zwischen 620 K und 740 K und damit bei tieferen Temperaturen als in Abbildung 4.7b, wo er zwischen 650 K und 770 K liegt und die Änderung deutlicher ausgeprägt ist. Ein höherer Gesamtdruck bewirkt also eine leichte Verschiebung der Maxima und auch des Restrukturierungsbereiches hin zu höheren Temperaturen. Die Rechnungen aus Kapitel 6 deuten an, daß die bei höherem Druck größere NH_3 - Bedeckung bei jeweils gleicher Temperatur hierfür verantwortlich ist.

Zusammenfassend zeigt sich ein Verhalten, das in Abbildung 4.8 dargestellt ist. Hier sind die Ratenverläufe für verschiedene Partialdruckverhältnisse im Vergleich dargestellt. Dabei wurde auf einen Ammoniakdruck von $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar skaliert. Unterhalb einer Temperatur von etwa 470 K ist die frisch präparierte Probe jeweils katalytisch inaktiv. Oberhalb dieser Temperatur setzt die N_2 - Produktion ein, die bei Temperaturen unterhalb von 700 K - 800 K der bevorzugte Reaktionskanal ist. Das Maximum der N_2 - Produktion liegt im Bereich von 500 K - 700 K. Es verschiebt sich mit steigendem Sauerstoffanteil hin zu tieferen Temperaturen. Der Temperaturbereich dominierender N_2 - Produktion wird dabei schmaler. Bei Temperaturen oberhalb von 700 K - 800 K wird hauptsächlich NO gebildet. Das Produktionsmaximum verschiebt sich ebenfalls mit steigendem Sauerstoffanteil hin zu tieferen Temperaturen. Die absoluten Produktionsraten von N_2 und NO steigen mit dem Sauerstoffdruck deutlich um einen Faktor 2.2 bei Verdreifachung von p_{O_2} an, bei Sauerstoffüberschuß wächst die NO - Rate noch stärker.

Bei allen Messungen zeigt sich ein deutliches Hystereseverhalten. Bei steigender Temperatur ändert sich ab einer bestimmten Temperatur der normale Kurvenverlauf. Die N_2 - Produktion bricht um bis zu 40% ein, während gleichzeitig die NO - Produktion zu einem relativen Maximum ansteigt, welches um bis zu 50% über

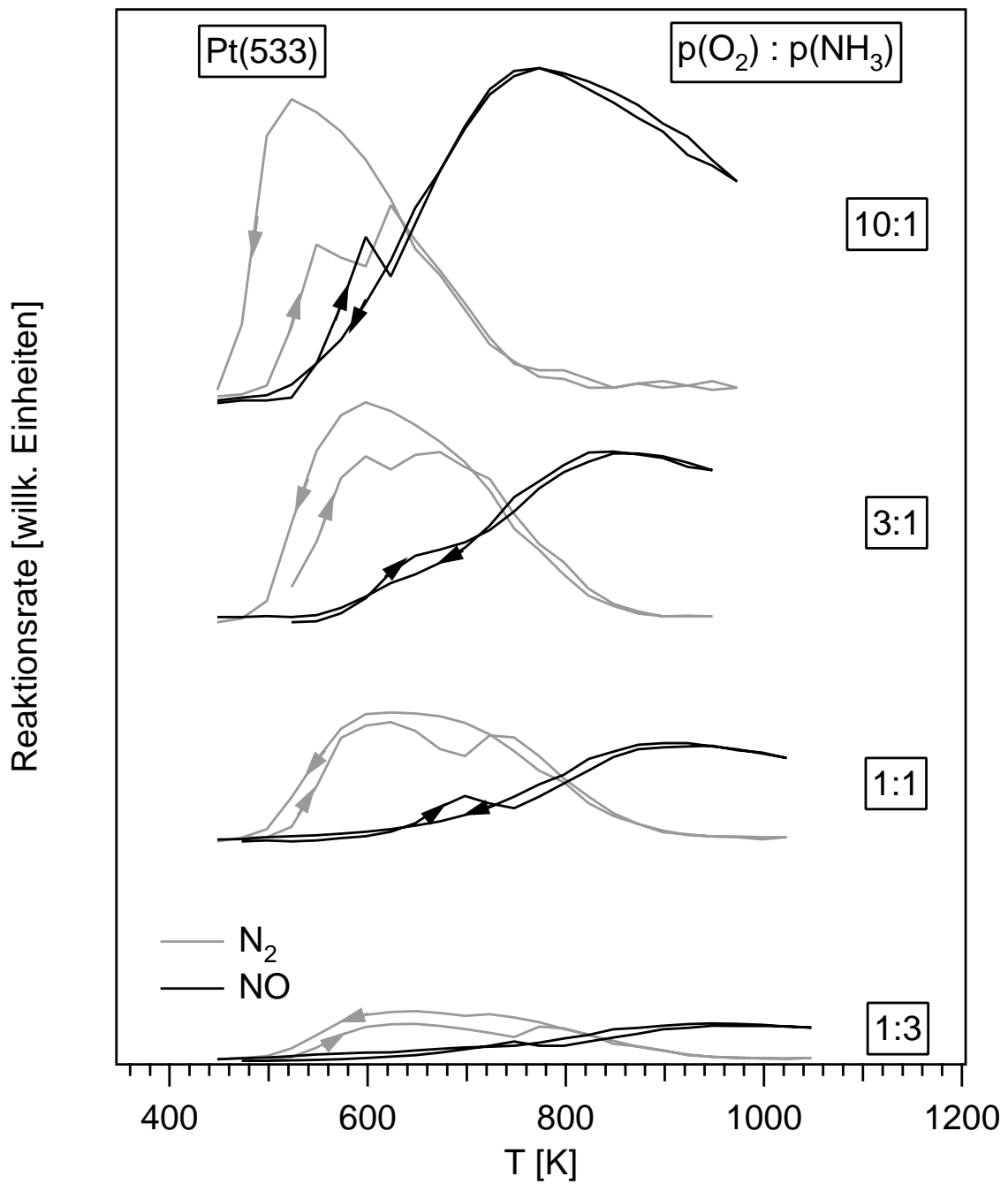


Abbildung 4.8: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(533) in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Partialdruckverhältnisse $p_{\text{NH}_3} : p_{\text{O}_2}$ bei einheitlichem $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar.

dem normalen Verlauf liegt. Dieser Temperaturbereich ist vom Druckverhältnis der Reaktanden sowie vom Gesamtdruck abhängig. Bei steigendem Sauerstoffanteil wird das Temperaturfenster schmaler und verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. In Kapitel 5 wird gezeigt, daß in besagtem Temperaturfenster die nachgewiesene Selektivitätsänderung von einer Strukturänderung der Oberfläche begleitet wird. Es bleibt zu klären, ob diese Strukturänderung auch bei fallender Temperatur auftritt, wenn die Abkühlung der Probe hinreichend langsam durchgeführt wird.

Eine weitere Hysterese zeigt sich bei Sauerstoffüberschuß. Die Probe zeigt nach Durchlauf einer Temperaturrampe im Temperaturbereich um 500 K eine deutlich höhere katalytische Aktivität als in frisch präpariertem Zustand und zeigt auch unterhalb von 470 K noch katalytische Aktivität. Die erhöhte katalytische Aktivität bleibt bei weiteren Temperaturrampen erhalten. Die Ursache für diesen Effekt ist unklar, eine mikroskopische Aufrauung der Oberfläche mit dadurch erleichterter Desorption von N_2 kommt hier in Frage. Diesbezüglich können Experimente mit rau präparierter Oberfläche Aufschluß geben.

4.2.2 Das System $NH_3 + O_2 / Pt(443)$

Wie bei Pt(533) wurde bei diesen Messungen die Temperatur bei konstanten Partialdrücken von NH_3 und O_2 zyklisch in einem Bereich von 450 K bis 1100 K variiert. Startpunkt war die frisch präparierte Probenoberfläche. In Abbildung 4.9 ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskanäle N_2 und NO für drei verschiedene Sauerstoffdrücke bei $p(NH_3) = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar dargestellt. In allen Fällen ist die Probe unterhalb von 480 K katalytisch inaktiv. Hier beginnt jeweils die Stickstoffproduktion, die bei tieferen Temperaturen der dominante Reaktionskanal ist, NO -Produktion setzt bei etwa 500 K ein und dominiert bei hohen Temperaturen.

Die Maxima der Stickstoffproduktion liegen jeweils zwischen 700 K und 800 K und verschieben sich mit sinkendem $p(O_2)/p(NH_3)$ -Verhältnis hin zu höheren Temperaturen. Die Maxima der NO -Produktion liegen zwischen 900 K und 1000 K und verschieben sich auf ähnliche Weise mit dem Partialdruckverhältnis $p(O_2)/p(NH_3)$.

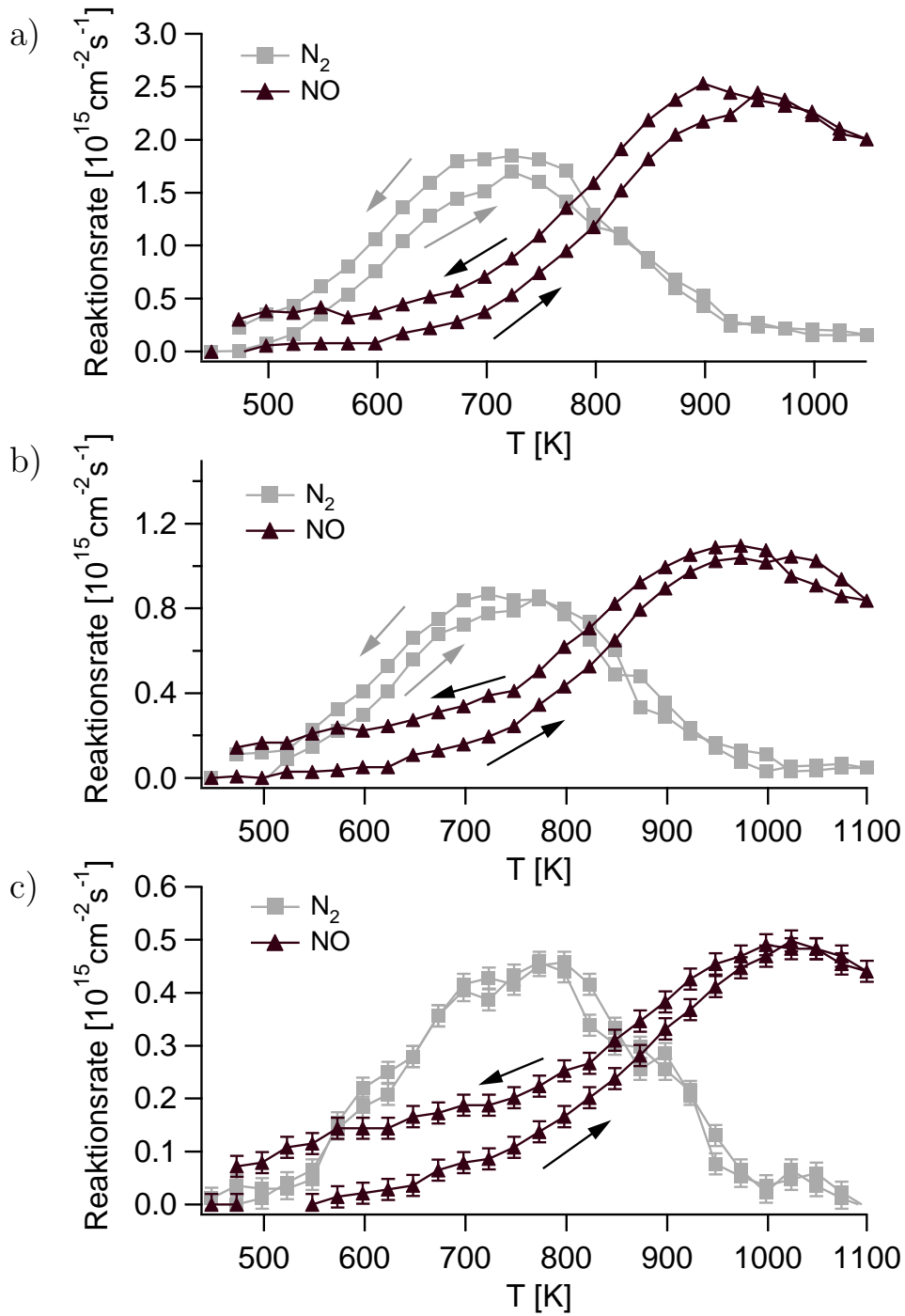


Abbildung 4.9: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(443) in Abhängigkeit von der Temperatur bei $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ und a) $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$, b) $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ und c) $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. Heizrate $100 \text{ K} / \text{min}$.

Bei Verringerung von p_{O_2} auf ein Drittel steigt die Temperatur des N_2 - Produktionsmaximums um ca. 30 K und die des NO - Produktionsmaximums ca. 50 K. Alle Reaktionsraten steigen mit dem Sauerstoffdruck deutlich an, dabei steigen die NO - Raten stärker als die N_2 - Raten.

Die in Abbildung 4.9 dargestellte Hysterese ist nicht echt und verschwindet bei genügend langsamer Temperaturvariation. Es ist eine zeitliche Verschiebung, die sich aus zwei Gründen ergibt. Erstens kann sich aufgrund der permanenten Temperaturänderung kein stationärer Zustand einstellen, so daß die Reaktion immer etwas verzögert zur Temperatur verläuft. Zweitens gibt es Sättigungseffekte an den Kammerwänden, die zu einer zeitlichen Verzögerung der Reaktionsraten führt. Daraus folgt, daß die Raten in den Bereichen, in denen sie bei Temperaturvariation geringer werden, höhere Werte aufweisen als bei gleicher Temperatur aber entgegengesetzter Richtung der Temperaturvariation. Die zeitliche Verschiebung ist bei NO stärker ausgeprägt als bei N_2 , weil NO im Vergleich zu N_2 nur langsam von den Wänden desorbiert. Es handelt sich also hier um keine echte Hysterese, sondern nur um transientes Verhalten, die Größe des Effektes ist von der Heiz - bzw. Kühlrate abhängig.

In Abbildung 4.10 ist das Verhalten des Systems bei einem geringeren Ammoniakdruck von $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar dargestellt. Qualitativ sind die Unterschiede zu Abbildung 4.9 gering. Die Produktionsmaxima von N_2 und NO verschieben sich ebenfalls mit sinkendem $p(O_2)/p(NH_3)$ - Verhältnis zu höheren Temperaturen. Die Temperaturen der Produktionsmaxima liegen bei gleichem Druckverhältnis aber niedrigerem Gesamtdruck jeweils etwas tiefer als bei höherem Gesamtdruck.

Das Verhalten der Produktionsraten wird in Abbildung 4.11 verdeutlicht. Hier ist der Einfluß des Sauerstoffdruckes auf die Produktionsraten normiert auf p_{NH_3} dargestellt. Man erkennt den starken Anstieg der Produktionsraten mit p_{O_2} , der bei NO signifikant stärker ausfällt als bei N_2 . Auch das gleichzeitige Verschieben der Produktionsmaxima zu tieferen Temperaturen ist deutlich zu erkennen.

Ein Vergleich der Messungen mit gleichem p_{O_2} aber unterschiedlichem p_{NH_3} ergibt

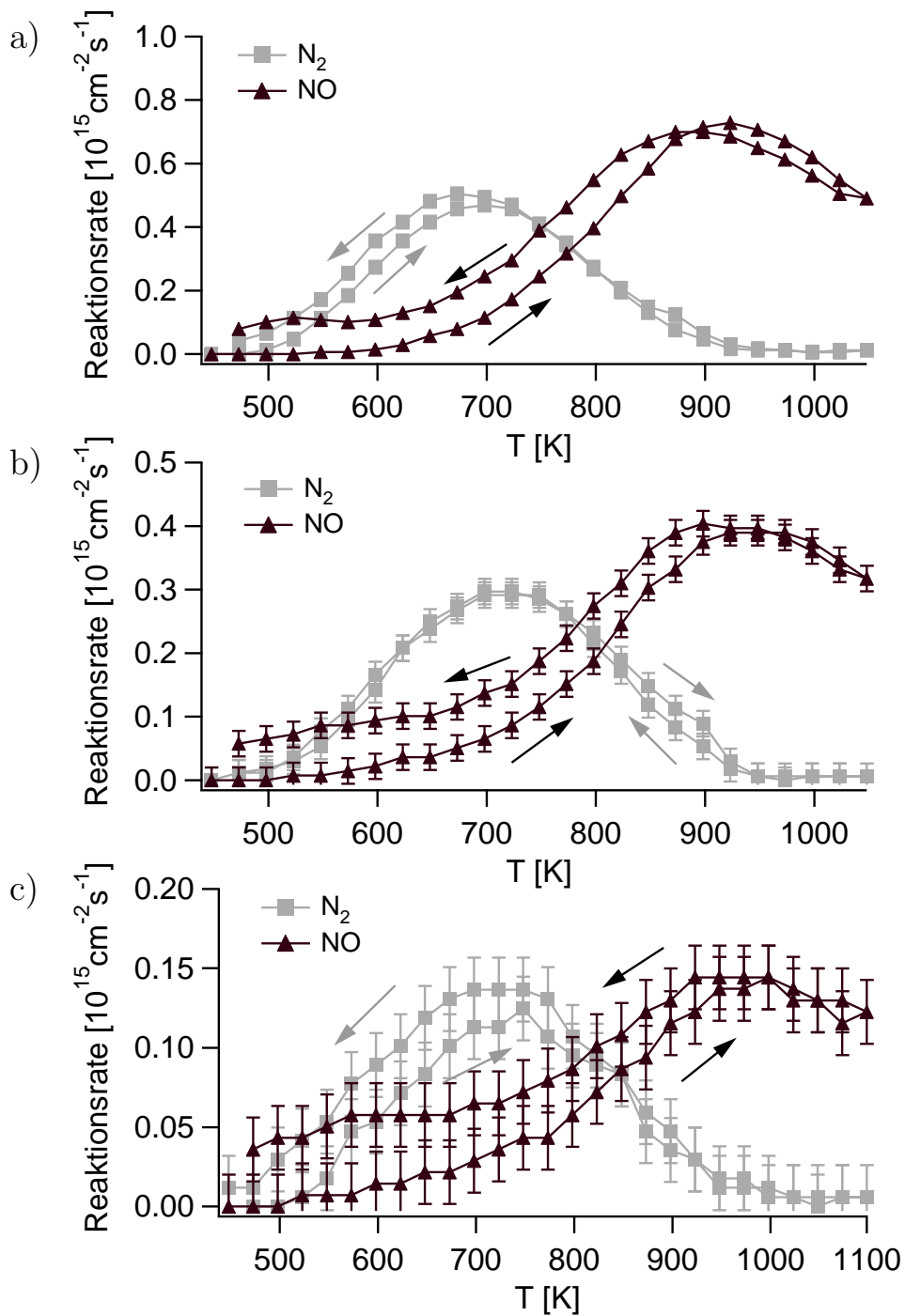


Abbildung 4.10: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(443) in Abhängigkeit von der Temperatur bei $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar und $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar (a), $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar (b) und $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar (c). Heizrate 100 K / min.

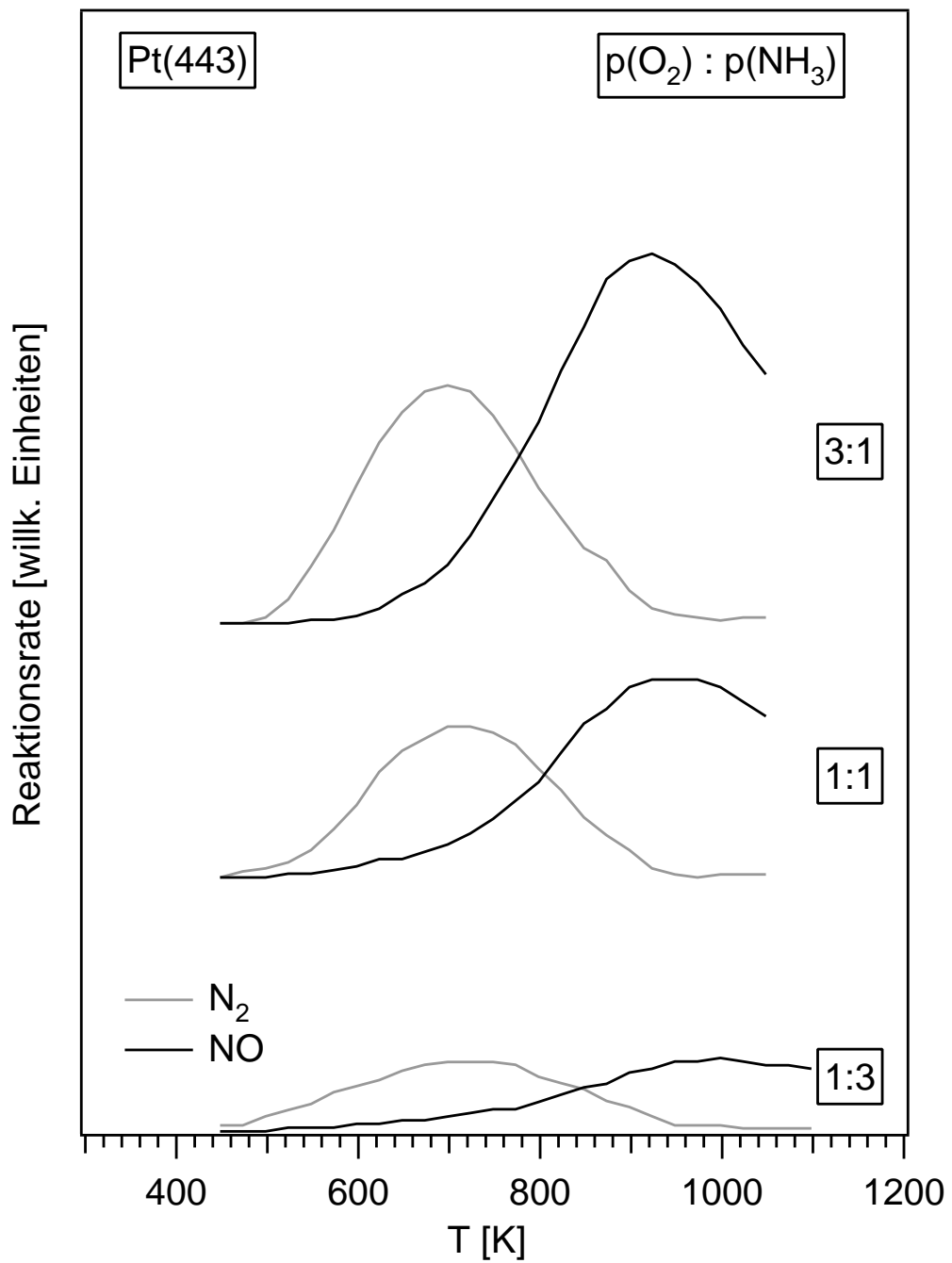


Abbildung 4.11: N₂ - und NO - Produktion auf Pt(443) in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Partialdruckverhältnisse bei festem $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Werte sind skaliert auf die Menge an NH₃

ebenfalls einen Anstieg der Reaktionsraten mit dem Ammoniakdruck. Er fällt aber deutlich schwächer aus als die Sauerstoffabhängigkeit. Die Produktionsmaxima verschieben sich bei steigendem p_{NH_3} hin zu höheren Temperaturen.

4.2.3 Die reaktiven Haftkoeffizienten von NH_3 und O_2 auf Pt(533) und Pt(443)

Der Versuchsaufbau ermöglicht es, wie in Kapitel 3.6.1 beschrieben, die reaktiven Haftkoeffizienten für NH_3 und O_2 zu $s_{\text{reac}} = \frac{I_0 - I}{I_0}$ zu bestimmen. Dabei bezeichnet I das Signal von O_2 bzw. NH_3 unter Reaktionsbedingungen und I_0 das Signal von O_2 bzw. NH_3 bei einer niedrigen Temperatur, bei der keine katalytische Aktivität des Platins zu beobachten ist und demnach alle auftreffenden Teilchen reflektiert werden sollten.

Abbildung 4.12 zeigt die reaktiven Haftkoeffizienten von NH_3 und O_2 auf Pt(533) in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. In Abbildung 4.12a beträgt der Ammoniakdruck $1.1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Wie auch bei den Reaktionsraten, so zeigt sich bei den reaktiven Haftkoeffizienten ein deutlicher Unterschied zwischen den Werten bei steigender und bei fallender Temperatur. Hier erreicht s_{reac,NH_3} , parallel zur N_2 - Rate in Abbildung 4.6, im Kühlzweig der Messung sein Maximum mit 0.22 im Temperaturbereich zwischen 500 K und 600 K. Entlang des Heizzweiges liegen Raten wie reaktive Haftkoeffizienten deutlich niedriger. Wiederholt man die Messung ohne nachzupräparieren, so werden zwischen 450 K und 550 K auch im Heizzweig deutlich höhere Raten und Haftkoeffizienten gemessen und der Verlauf der Graphen ähnelt denen des Kühlzweiges. Die erhöhte Reaktivität der Oberfläche bleibt also erhalten. Dies deutet darauf hin, daß sich die Oberfläche während der Messung verändert hat, auch wenn mittels LEED - Messungen kein Unterschied zu erkennen ist. Es muß sich also um lokale Veränderungen handeln, die die Fernordnung der Oberfläche nicht stören wie z. B. eine Aufräumung der Oberfläche und damit Ausbildung reaktiver Zentren. s_{reac,O_2} ist bei allen Temperaturen deutlich kleiner als s_{reac,NH_3} und erreicht maximal 0.04. Auch hier zeigt sich im eben diskutierten Temperaturbereich ein deutlicher Unterschied der Werte

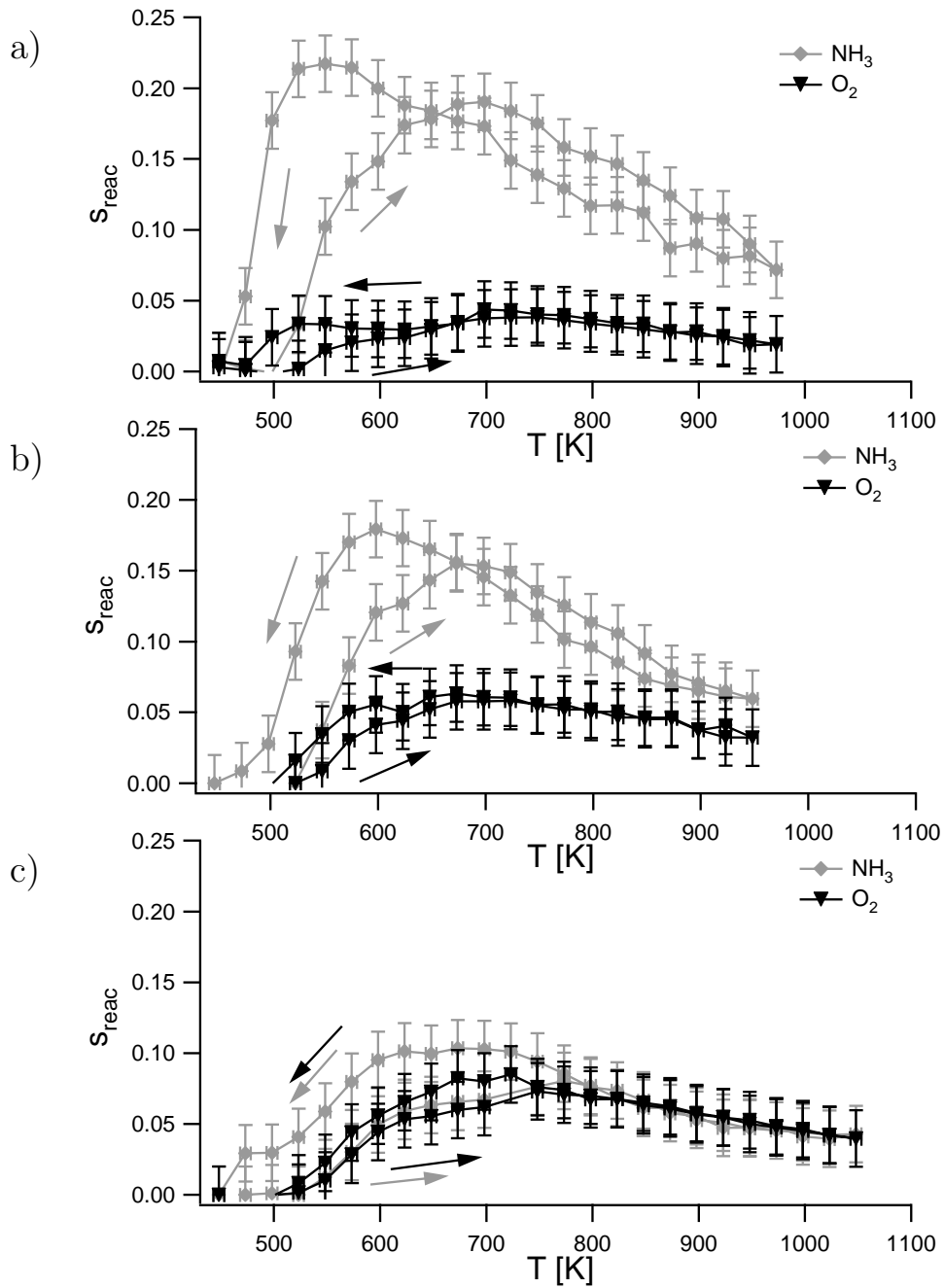


Abbildung 4.12: Reaktive Haftkoeffizienten von NH_3 und O_2 auf Pt(533) in Abhängigkeit von der Temperatur bei $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und $p_{\text{NH}_3} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ mbar (a), $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar (b) und $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar. (c). Die Daten wurden aus den in Abbildung 4.6 dargestellten Messungen herausgearbeitet.

bei Heiz - und Kühlzweig.

Mit Hilfe der Gleichung für die Auftreffrate der Gasmoleküle auf die Oberfläche

$$r_i = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi m_i kT}}$$

wobei p_i der Partialdruck des betreffenden Gases und m_i seine Molekülmasse bezeichnet, läßt sich eine Stoffmassenbilanz aufstellen. Das Verhältnis von verbrauchtem NH_3 zu verbrauchtem O_2 errechnet sich zu $p_{\text{NH}_3} \cdot s_{\text{reac,NH}_3} \cdot \sqrt{32} : p_{\text{O}_2} \cdot s_{\text{reac,O}_2} \cdot \sqrt{17}$. Damit ergibt sich im Produktionsmaximum von N_2 mit den Werten $s_{\text{reac,NH}_3} = 0.22$ und $s_{\text{reac,O}_2} = 0.03$ ein Verhältnis an jeweils umgesetzten NH_3 zu O_2 von etwa 1 : 1. Im Maximum der NO - Produktion findet man $s_{\text{reac,NH}_3} = 0.14$ und $s_{\text{reac,O}_2} = 0.03$ und ein Verhältnis an jeweils umgesetzten NH_3 zu O_2 von 0.6 : 1. Die zugehörigen Umsatzgleichungen lauten $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ für N_2 - Produktion und $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ für NO - Produktion, also müßten auch die aus der Messung bestimmten Verhältnisse $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ bei 4 : 3 (N_2) und 4 : 5 (NO) betragen. In beiden Fällen liegt der Wert für Sauerstoff um 33% zu hoch. Diese Abweichung liegt noch im Bereich der Meßungenauigkeit. Der Mehrverbrauch von Sauerstoff bei der NO - Produktion gegenüber der N_2 - Produktion von 5 : 3 wird jedoch mit 1 : 0.6 exakt reproduziert.

Im Bereich zwischen 550 K und 625 K, innerhalb dessen es bei steigender Temperatur zu einer Strukturänderung der Oberfläche und dadurch induzierter Selektivitätsänderung hin zur NO - Produktion kommt, ist $s_{\text{reac,NH}_3}$ bei steigender Temperatur deutlich geringer als bei fallender Temperatur, während $s_{\text{reac,O}_2}$ nur geringfügig niedriger liegt. In diesem Bereich wird entsprechend mehr NO und weniger N_2 produziert, so das relativ zu O_2 weniger NH_3 verbraucht wird.

In Abbildung 4.12b, bei $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar zeigt sich ein ähnliches Bild. Auch hier gibt es den deutlichen Unterschied zwischen den reaktiven Haftkoeffizienten bei steigender und fallender Temperatur zwischen 500 K und 600 K. Der ebenfalls bestehende Unterschied im Bereich 600 K - 700 K ist auf die Selektivitätsänderung aufgrund der Strukturänderung der Oberfläche bei diesen Temperaturen zurück-

zuföhren. Auch hier ist der Unterschied für NH_3 deutlich größer als für O_2 . Insgesamt liegt $s_{\text{reac},\text{NH}_3}$ etwas niedriger als in Messung a) und erreicht maximal 0.18. $s_{\text{reac},\text{O}_2}$ liegt etwas höher mit einem Maximum von 0.07. Im Produktionsmaximum für N_2 errechnet sich das Verhältnis von jeweils umgesetztem $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ zu 1 : 0.84 und im NO - Produktionsmaximum zu 1 : 1.4, was bis auf 10% Genauigkeit den jeweiligen stöchiometrischen Verhältnissen entspricht.

Bei $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^4$ mbar in Abbildung 4.12c sind die reaktiven Haftkoeffizienten bei der Gase ähnlich groß, im Bereich dominierender N_2 - Produktion ist $s_{\text{reac},\text{NH}_3}$ etwas größer, entsprechend dem bei der N_2 - Produktion gegenüber der NO - Produktion erhöhtem Ammoniakverbrauch. Der Bereich mit durch Oberflächenstrukturänderung bedingten Selektivitätsänderung im Fall steigender Temperatur zwischen 625 K und 775 K ist deutlich zu erkennen, wieder liegt dabei $s_{\text{reac},\text{NH}_3}$ deutlich und $s_{\text{reac},\text{O}_2}$ nur geringfügig tiefer. $s_{\text{reac},\text{NH}_3}$ erreicht maximal 0.09, $s_{\text{reac},\text{O}_2}$ maximal 0.08. Hier errechnet sich Produktionsmaximum für das N_2 Produktionsmaximum das Verhältnis von jeweils umgesetztem $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ zu 1 : 0.68 und im NO - Produktionsmaximum zu 1 : 0.85, was bei N_2 - Produktion leicht und bei NO - Produktion deutlich zu niedrig für den Sauerstoff ist. Ein möglicher Grund hierfür ist eine teilweise Bildung von H_2 über den Pt - katalysierten Zerfall von Ammoniak.

In Abbildung 4.13 sind die reaktiven Haftkoeffizienten von NH_3 und O_2 auf Pt(443) in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Partialdruckverhältnisse dargestellt. Der Ammoniakdruck beträgt jeweils $3 \cdot 10^{-5}$ mbar. In allen drei Fällen liegen die Maxima der reaktiven Haftkoeffizienten zwischen 700 K und 800 K, also in dem Bereich, in dem auch der höchste Gesamtumsatz stattfindet (vgl. Kapitel 4.2.2).

Bei $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar in Abbildung 4.13a, also bei dreifachem Ammoniaküberschuß, liegt der Haftkoeffizient von O_2 deutlich höher als der von NH_3 und erreicht einen Maximalwert von 0.065 gegenüber 0.025 bei NH_3 . Bei Temperaturen mit überwiegender N_2 - Produktion (600 K - 700 K) berechnet sich ein Umsatzverhältnis $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ von 1 : 0.68, bei überwiegender NO - Produktion oberhalb von 900 K liegt es bei 1 : 1.25. Es ergibt sich also in guter Näherung die Stöchiometrie der

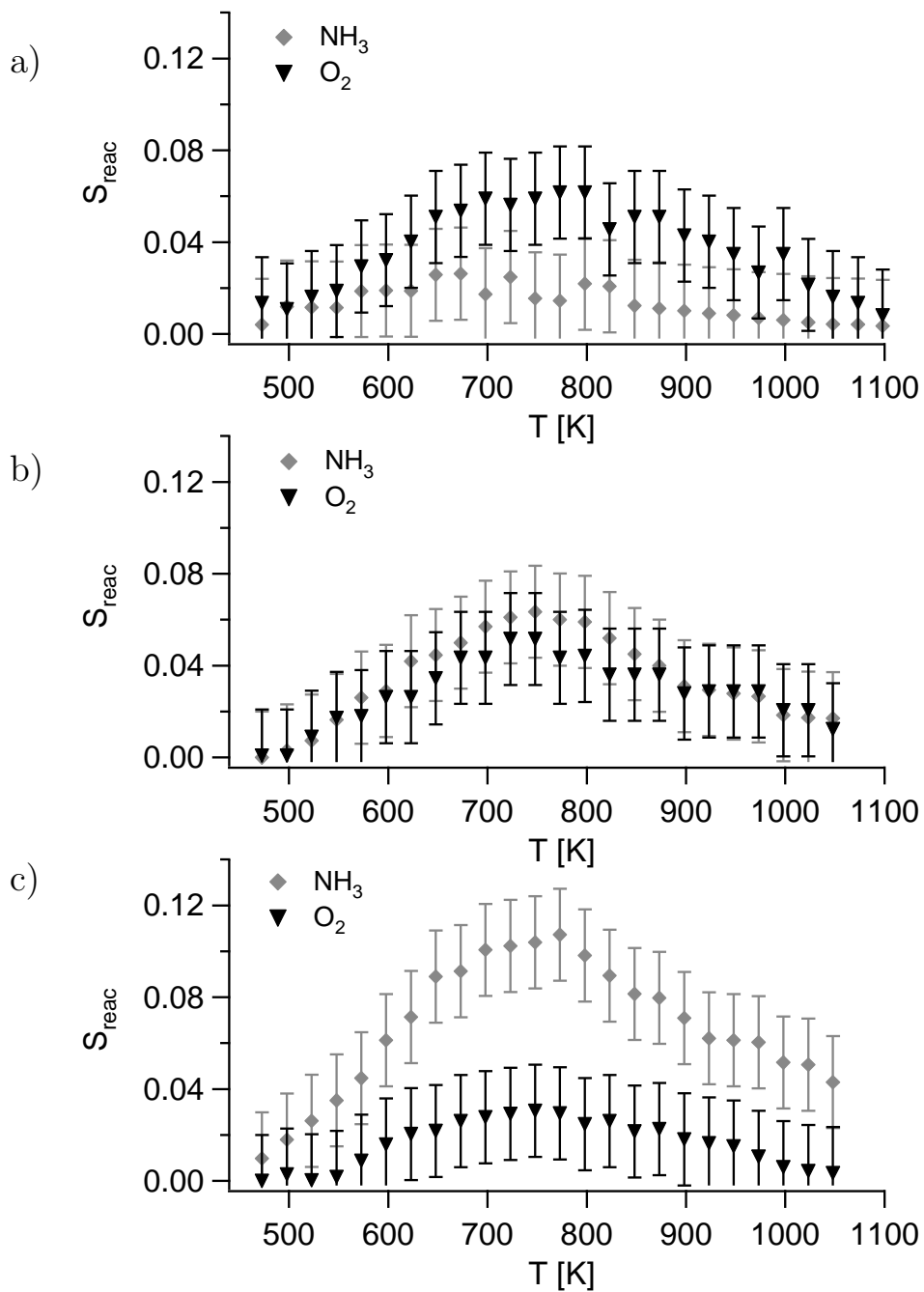


Abbildung 4.13: Reaktive Haftkoeffizienten von NH_3 und O_2 auf Pt(443) in Abhängigkeit von der Temperatur bei $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar und $p_{\text{O}_2} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ mbar (a), $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar (b) und $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar (c). Die Daten wurden aus den in Abbildung 4.9 gezeigten Messungen gewonnen.

Umsatzgleichungen $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ für die N_2 - Produktion und $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ für die NO - Produktion.

In Abbildung 4.13b ist der Sauerstoffdruck mit $3 \cdot 10^{-5}$ mbar gleich dem Ammoniakdruck. Auch die reaktiven Haftkoeffizienten für NH_3 und O_2 sind in etwa gleich. Bei tieferen Temperaturen mit überwiegender N_2 - Produktion liegt $s_{\text{reac,NH}_3}$ etwas höher und erreicht maximal 0.065. Bei hohen Temperaturen oberhalb von 900 K ist $s_{\text{reac,O}_2}$ etwas größer, hier überwiegt die NO - Produktion.

Bei einem Sauerstoffüberschuß von 3 : 1 mit $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^4$ mbar in Abbildung 4.13c ist $s_{\text{reac,NH}_3}$ noch einmal deutlich erhöht und erreicht im Maximum etwas mehr als 0.1. $s_{\text{reac,O}_2}$ liegt mit maximal 0.035 deutlich tiefer. Wie in den vorangegangenen Messungen ist das Verhältnis $s_{\text{reac,NH}_3} : s_{\text{reac,O}_2}$ im N_2 - Produktionsbereich größer als im NO - Produktionsbereich.

Insgesamt zeigt sich genau das Verhalten, das anhand der temperaturabhängigen Ratenmessungen unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der stattfindenden Reaktionen zu erwarten ist. Der Verbrauch beider Edukte stimmt in guter Näherung mit der Menge entstehender Produkte überein. Der reaktive Haftkoeffizient von Sauerstoff liegt im Maximum im Bereich von 0.03 bis 0.07 und ist weniger stark vom Partialdruckverhältnis abhängig als der von NH_3 , der unter Sauerstoffüberschuß 0.1 übersteigen kann.

In Abbildung 4.14 sind die reaktiven Haftkoeffizienten von NH_3 und O_2 für die beiden Flächen Pt(533) und Pt(443) im Vergleich dargestellt, das Partialdruckverhältnis $p_{\text{NH}_3} : p_{\text{O}_2}$ beträgt dabei 1 : 3 (a) und 1 : 1 (b). In beiden Fällen ist der reaktive Haftkoeffizient von Sauerstoff für alle untersuchten Temperaturen auf Pt(533) etwa doppelt so groß wie auf Pt(443). Er skaliert in etwa mit der Stufendichte der Flächen. Der Unterschied des reaktiven Haftkoeffizienten von Ammoniak hingegen ist von der Temperatur abhängig. Er ist auf Pt(533) in Bereich um 600 K zwischen drei und vier mal so groß wie auf Pt(443), oberhalb von 750 K sind sie jedoch nahezu identisch. Das Partialdruckverhältnis hat auf dieses Verhalten keinen Einfluß.

Da die Desorption von Sauerstoff nahezu oberflächenunabhängig ist und aufgrund

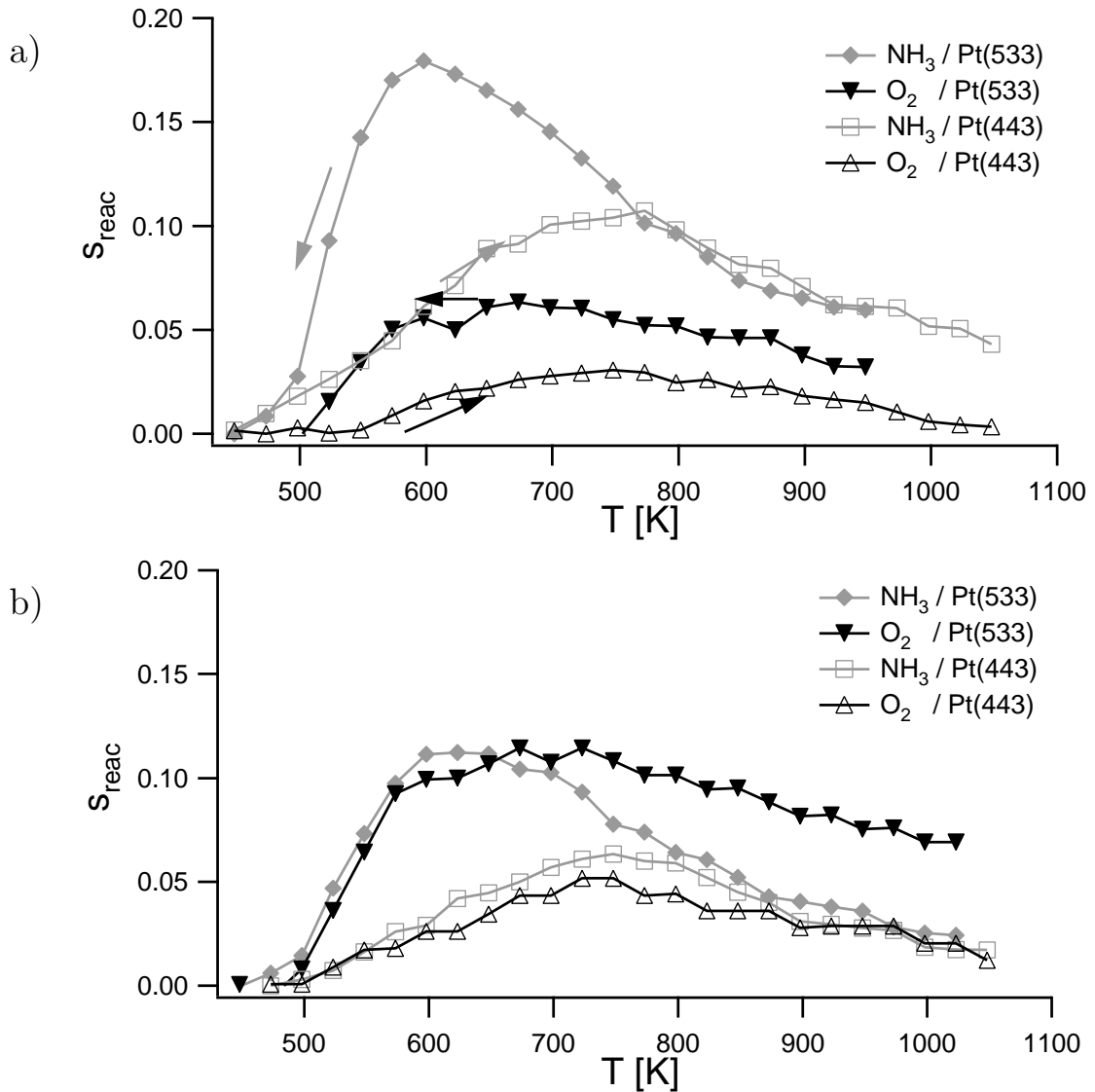


Abbildung 4.14: Vergleich der reaktiven Haftkoeffizienten von NH_3 und O_2 auf $\text{Pt}(533)$ und $\text{Pt}(443)$ bei $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^5$ mbar und a) $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und b) $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar

der hohen Aktivierungsenergie von 160 kJ/mol - 200 kJ/mol im Vergleich zur Reaktion von O mit NH_3 sehr langsam ist (vgl. Kapitel 4.1.2), kann man davon ausgehen, daß im untersuchten Temperaturintervall Sauerstoffdesorption zu vernachlässigen ist. In situ - XPS - Messungen am Elektronenspeicherring BESSY in Berlin haben gezeigt, daß bei Temperaturen oberhalb von 700 K die Oberfläche nahezu adsorbatfrei ist. Daher ist in diesem Temperaturbereich, in dem die Sauerstoffadsorption

nicht von Adsorbaten behindert wird, der reaktive Haftkoeffizient von Sauerstoff nahezu identisch mit dem Anfangshaftkoeffizienten. Insgesamt ist dies ein Indiz dafür, daß, in Übereinstimmung mit der Literatur, Stufen bei der Sauerstoffadsorption eine wichtige Rolle spielen. Für genauere Aussagen sind jedoch weitere Untersuchungen an Oberflächen mit anderen Stufendichten erforderlich.

Am reaktiven Haftkoeffizienten von NH_3 ist direkt der Stoffumsatz und somit die Reaktivität der Oberfläche abzulesen. Im Bereich zwischen 500 K und ca. 650 K ist die Reaktivität von Pt(533) um einen Faktor drei bis vier größer als die von Pt(443). Dies ist deutlich mehr als der Unterschied der Stufendichten, der nur um den Faktor zwei differiert. (100) - Stufen sind also unterhalb von 650 K deutlich reaktiver als (111) - Stufen. Bei hohen Temperaturen oberhalb von 750 K zeigen beide Oberflächen den gleichen Umsatz an NH_3 . Ob hier die (111) - Stufen reaktiver sind als die (100) - Stufen, oder ob bei solchen Temperaturen die Stufen und somit auch die Stufendichte keine Rolle beim Gesamtumsatz mehr spielen, bleibt offen. Hierfür sind Experimente mit Oberflächen gleicher Stufendichte, aber unterschiedlicher Orientierung, bzw. umgekehrt erforderlich.

4.2.4 Vergleich der Oberflächen Pt(533) und Pt(443)

Der grundsätzliche Verlauf der Produktionsraten von N_2 und NO ist für die verschiedenen Stufenorientierungen der beiden Oberflächen ähnlich. Die katalytische Aktivität setzt bei beiden Flächen bei etwa 470 K ein. Bei tiefen Temperaturen wird hauptsächlich N_2 produziert, bei hohen Temperaturen dominiert die NO - Produktion. Dieses Verhalten tritt bei allen Platinoberflächen auf, wie auch Messungen mit Platindrähten zeigen, die ein Gemisch von Oberflächenstrukturen darstellen [8]. Gemeinsam haben beide Oberflächen auch, daß die Lage der Maxima vom Partialdruckverhältnis $p_{\text{NH}_3} : p_{\text{O}_2}$ abhängt. Beide Maxima verschieben sich mit steigendem Sauerstoffdruck hin zu tieferen Temperaturen. Die Halbwertsbreite des N_2 - Produktionsbereichs sinkt dabei.

Dieser Effekt ist auf Pt(533) deutlich stärker ausgeprägt als auf Pt(443). In Ta-

$P_{NH_3} : P_{O_2}$	N_2			NO		
	$T_{\max, Pt(533)}$	$T_{\max, Pt(443)}$	$\frac{R_{Pt(533)}}{R_{Pt(443)}}$	$T_{\max, Pt(533)}$	$T_{\max, Pt(443)}$	$\frac{R_{Pt(533)}}{R_{Pt(443)}}$
3 : 1	600 K	710 K	3.4	860 K	920 K	2.1
1 : 1	640 K	740 K	3.5	920 K	960 K	2.1
1 : 3	680 K	780 K	3.1	960 K	1010 K	2.0

Tabelle 4.1: Temperatur der Produktionsmaxima von N_2 und NO auf den Flächen $Pt(533)$ und $Pt(443)$ sowie das Verhältnis der jeweiligen maximalen Produktionsraten der beiden Flächen zueinander

belle 4.1 sind für verschiedene Partialdruckverhältnisse für beide Oberflächen die Temperatur der Produktionsmaxima und das Verhältnis der maximalen Produktionsraten aufgeführt. Der Ammoniakdruck liegt dabei jeweils bei $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Lage der Produktionsmaxima ist von der Stufenorientierung abhängig. Auf $Pt(533)$ liegen beide Maxima um etwa 50 K - 100 K tiefer als auf $Pt(443)$ bei gleichen Partialdrücken.

Für alle untersuchten Partialdruckverhältnisse ist die Maximalrate der NO - Produktion auf $Pt(533)$ etwa doppelt so groß wie auf $Pt(443)$ und damit proportional zur Stufendichte. Bei hohen Temperaturen um 900 K scheint die Orientierung der Stufen keinen meßbaren Einfluß auf die NO - Produktion zu haben. Anders sieht dies bei der Maximalrate der N_2 - Produktion aus. Sie liegt auf $Pt(533)$ mehr als drei mal so hoch wie auf $Pt(443)$. Die Reaktivität der (100) - orientierten Stufen ist also deutlich größer als die der (111) - orientierten Stufen. Dies zeigt auch der reaktive Haftkoeffizient von NH_3 , der in diesem Temperaturbereich bei gleichen Bedingungen auf $Pt(533)$ um einen Faktor drei bis vier größer ist als auf $Pt(443)$.

Des weiteren existiert bei $Pt(533)$ ein Temperaturbereich, innerhalb dessen sich im

Falle steigender Temperatur eine Selektivitätsänderung zugunsten der NO - Produktion sowie ein erhöhter reaktiver Haftkoeffizient für Sauerstoff einstellt. Diese Selektivitätsänderung geht mit einer Strukturänderung der Oberfläche einher, die in Kapitel 5 genau untersucht wird. Bei fallender Temperatur tritt dieser Effekt nicht auf. Pt(443) zeigt kein solches Verhalten, hier sind die Messungen bei steigender und fallender Temperatur identisch, abgesehen von einer durch Sättigungseffekte an den Kammerwänden verursachten Verzögerung beim Abfall der NO - Raten.

4.3 Abhängigkeit der Kinetik vom Sauerstoffdruck

Die Messungen zur Abhängigkeit der Reaktionsraten vom Sauerstoffdruck wurden bei einem konstanten Partialdruck von NH_3 und konstanter Temperatur durchgeführt. Beginnend mit einer sauberen, frisch präparierten Probenoberfläche wurde der Sauerstoffdruck stufenweise von 10^{-7} mbar bis 10^{-3} mbar erhöht. Die Meßdauer pro Stufe betrug dabei etwa 2 Minuten. Mit dem differentiell gepumpten QMS wurden die möglichen Reaktionskanäle N_2 , NO und N_2O simultan aufgezeichnet. N_2O konnte auch bei diesen Messungen nicht nachgewiesen werden, daher werden auch hier nur die Reaktionskanäle N_2 und NO betrachtet. An jede Messung wurde im Anschluß eine Kaltmessung bei Raumtemperatur durchgeführt, bei der die Probe katalytisch inaktiv war. Wie in Kapitel 3.6.1 beschrieben wurden per Differenzbildung die Reaktionsraten erhalten.

Da bei diesen Messungen die Raten über 20 - 30 Meßpunkte gemittelt wurden, liegt der Meßfehler hier deutlich niedriger als bei den temperaturabhängigen Messungen und beträgt $0.75 \cdot 10^{13}$ Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Aufgrund nicht identischer Druckeinstellungen für p_{O_2} und p_{NH_3} bei Warm - und Kaltmessung ergibt sich noch ein weiterer kleiner Fehler. Der Gesamtfehler der Raten liegt bei $2 \cdot 10^{13}$ Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Die Meßgenauigkeit des Ionisationsmanometers beträgt ± 1 der ersten Dezimalstelle, also maximal 10%. Auch aus den QMS - Messungen ist aufgrund der reaktiven Haftkoeffizienten kein genauere Wert zu erhalten. Daher wird für alle Druckangaben

ein Fehlerbalken von 10% verwendet.

4.3.1 Das System $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(533)$

In Abbildung 4.15 ist die Abhängigkeit der Kinetik vom O_2 - Partialdruck bei 550 K dargestellt. Bei dieser Temperatur wird, wie die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1 zeigen, hauptsächlich N_2 gebildet. Das N_2 - Produktionsmaximum verschiebt sich mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu tieferer Temperatur. Bei einem Druckverhältnis $p_{\text{O}_2} : p_{\text{NH}_3}$ zwischen 3 : 1 und 10 : 1 liegt das Maximum bei 550 K. Daher ist für kleine p_{O_2} ein deutlicher Anstieg der N_2 - Rate mit dem Sauerstoffdruck zu erwarten. Ab einem Sauerstoffüberschuß von mehr als 3 : 1 sollte sie sich nur noch schwach ändern. Die NO - Produktion ist bei dieser Temperatur nur gering und gewinnt erst bei starkem Sauerstoffüberschuß oder bei hohem Gesamtdruck an Bedeutung.

Abbildung 4.15a zeigt das Verhalten des Systems bei einem Ammoniakdruck von $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Produktion von N_2 ist ab $1 \cdot 10^{-6}$ mbar nachzuweisen. Die Reaktionsrate steigt in der doppelt logarithmischen Auftragung mit dem Sauerstoffdruck linear an, die Reaktionsordnung beträgt etwa 0.8. Ab $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar ist NO nachweisbar, die NO - Rate steigt ebenfalls linear mit dem Sauerstoffdruck an, die Reaktionsordnung beträgt etwa 0.6. Ab $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar steigt die N_2 - Rate langsamer und geht schließlich in Sättigung, die Sättigungsrate beträgt etwa $0.25 \cdot 10^{15}$ Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Im linearen Bereich liegt die N_2 - Rate um einen Faktor von etwa 10 höher als die NO - Rate.

Auch in Abbildung 4.15b bei einem Ammoniakdruck von $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar steigt die N_2 - Produktion linear mit dem Sauerstoffdruck an, die Reaktionsordnung beträgt etwa 0.8. Die Raten liegen um einen Faktor 3 höher als in Abbildung 4.15a. Die Rate der NO - Produktion steigt ebenfalls linear mit dem Sauerstoffdruck an, die Reaktionsordnung beträgt ebenfalls etwa 0.8. Im Vergleich zu Abbildung 4.15a ist auch die NO - Rate um einen Faktor 3 erhöht. Bei niedrigem Sauerstoffdruck ist also auch bezüglich NH_3 eine Reaktionsordnung von nahe 1 zu erwarten. (vgl. Kapitel 4.4.1) Die Sättigungsrate der N_2 - Produktion beträgt etwa

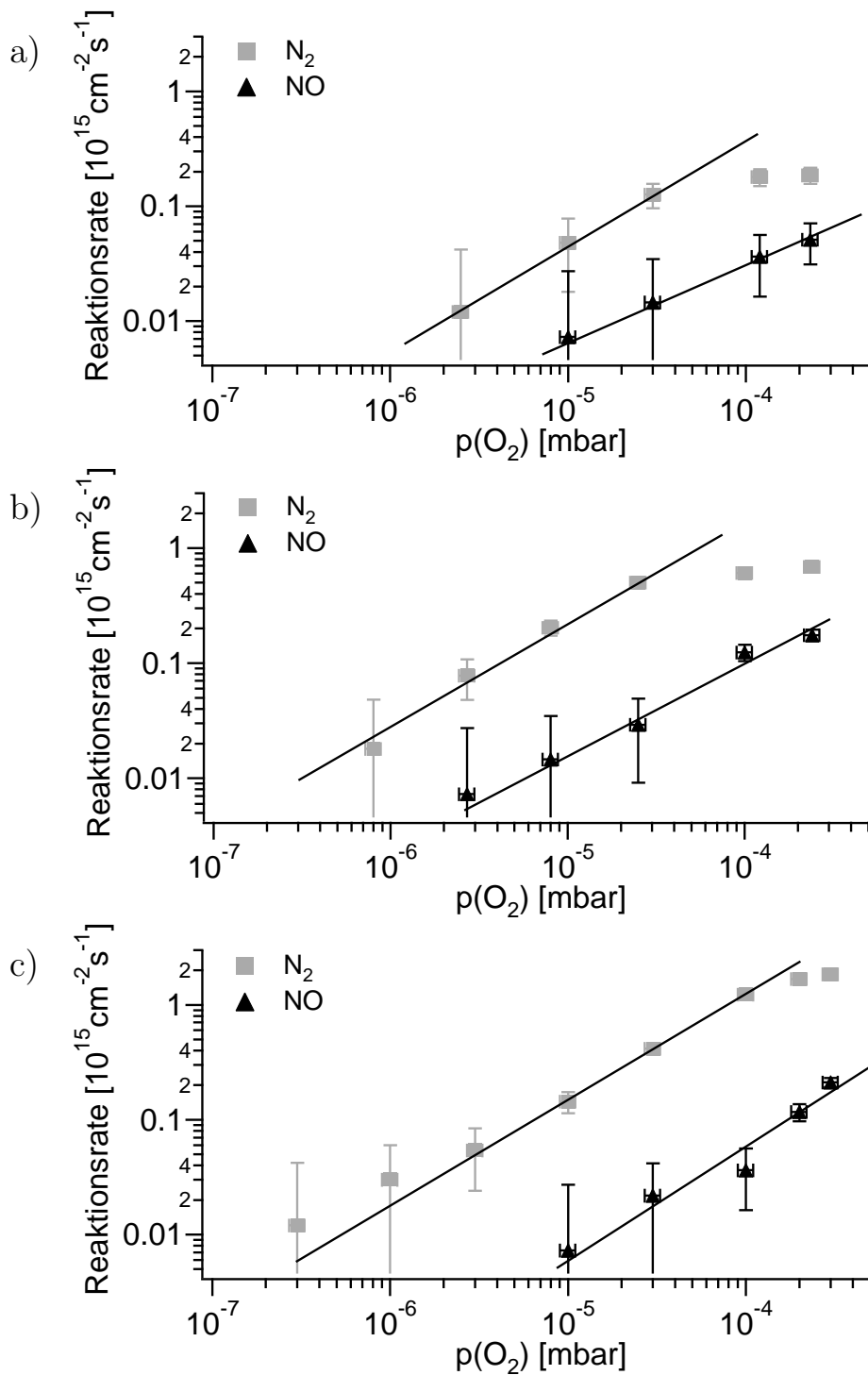


Abbildung 4.15: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(533) in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 550 K und a) $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar , b) $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und c) $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar

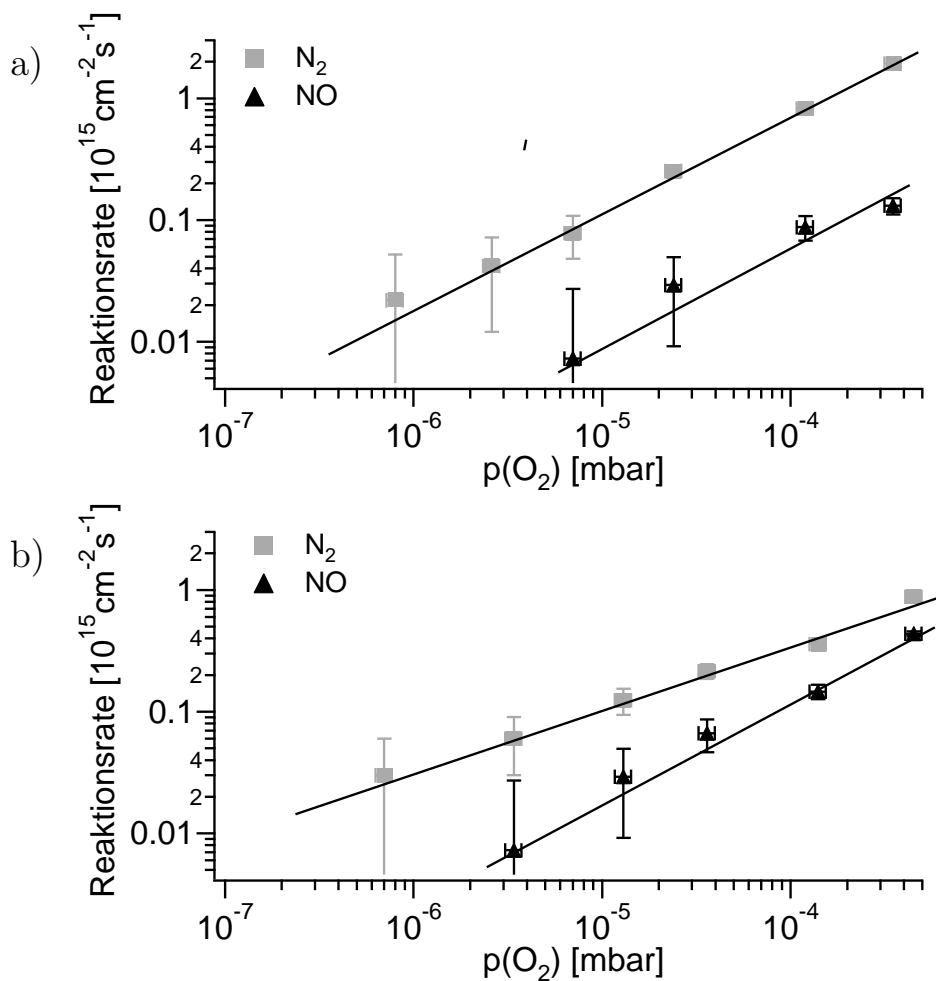


Abbildung 4.16: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(533) in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 550 K und a) $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ und b) $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$

$0.8 \cdot 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Das Verhältnis der Raten von N_2 zu NO beträgt etwa 12.

Auch in Abbildung 4.15c bei einem Ammoniakdruck von $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ liegen die Reaktionsordnungen für N_2 - und NO - Produktion bei jeweils 0.8. Für $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ läßt sich die Sättigungsrate auf $2 \cdot 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ abschätzen. Das Verhältnis der Raten von N_2 zu NO beträgt etwa 20.

In Abbildung 4.16a bei $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. liegt die Reaktionsordnung bezüglich O_2 für N_2 und NO mit 0.7 niedriger als bei geringerem p_{NH_3} . Sättigungsverhalten ist hier nicht mehr zu beobachten. Das Verhältnis der Raten von N_2 zu NO liegt bei etwa 10. Die Reaktionsordnung für die N_2 - Bildung ist in Abbildung 4.16b bei $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar mit etwa 0.3 noch einmal deutlich erniedrigt. Die Raten liegen vor allem bei großem p_{O_2} niedriger als in Abbildung 4.16a, für kleine p_{O_2} sind sie nahezu gleich. Die Reaktionsordnung für NO beträgt unverändert 0.7, die Raten liegen um einen Faktor zwei höher als bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar.

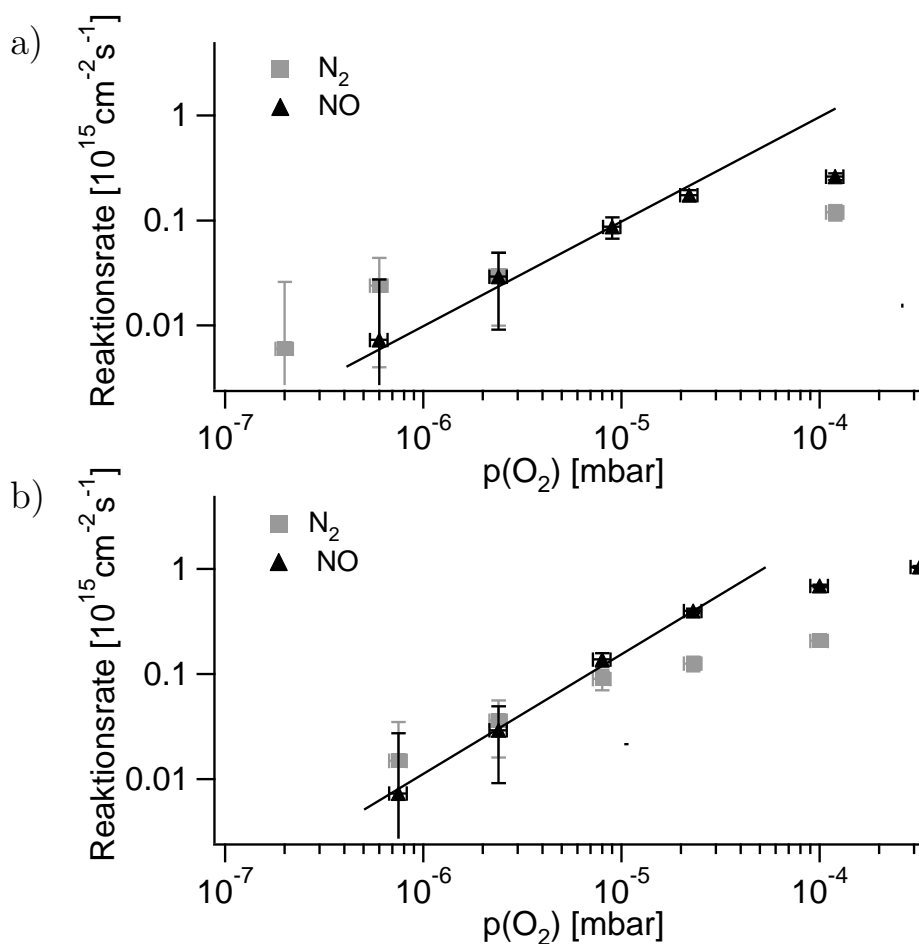


Abbildung 4.17: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(533) in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 625 K und a) $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar und b) $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar

Insgesamt sind die Ergebnisse mit denen aus den temperaturabhängigen Messungen konsistent. Die N_2 - Produktion ist bei 550 K der dominierende Reaktionskanal, die N_2 - Raten liegen abhängig von Partialdruckverhältnis und Gesamtdruck um ca. einen Faktor 10 höher als die NO - Raten. Die N_2 - Produktion steigt in der doppelt logarithmischen Auftragung in einem weiten Druckbereich linear mit dem Sauerstoffdruck an, die Steigung und damit die Reaktionsordnung liegt bei 0.8 für $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar und sinkt zwischen $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar bis auf 0.3. Ab einem Druckverhältnis $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von mehr als 3 : 1 ändern sich die N_2 - Raten nur noch wenig, die Produktion geht in die Sättigung. NO ist nur bei starkem Sauerstoffdruck oder hohem Gesamtdruck nachzuweisen, die Reaktionsordnung bezüglich O_2 liegt für alle Messungen zwischen 0.7 und 0.8.

In den Abbildungen 4.17 und 4.18 ist die Reaktionskinetik für 625 K dargestellt. Wie Kapitel 4.2.1 zeigt, liegt hier für $p_{NH_3} \geq p_{O_2}$ die N_2 - Produktion nahe dem Maximum. Bei Sauerstoffüberschuß liegt das Maximum bei tieferer Temperatur, und es sind N_2 - Raten deutlich unterhalb des Maximums zu beobachten. Bei dieser Temperatur kommt es zu signifikanter NO - Produktion, die bei starkem Sauerstoffüberschuß die N_2 - Produktion übersteigt.

In Abbildung 4.17 beträgt der Ammoniakdruck $3 \cdot 10^{-6}$ mbar (a) bzw. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar (b). In beiden Fällen ist der Anstieg der N_2 - Rate mit dem Sauerstoffdruck nicht linear und geht bei Sauerstoffüberschuß in Sättigung über. Die NO - Produktion steigt in beiden Fällen mit einer Reaktionsordnung von 1 bezüglich des Sauerstoffdruckes an und ist bei Sauerstoffüberschuß dominant. Eine Sättigung zeigt sich oberhalb eines Verhältnisses $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von 10 : 1.

In Abbildung 4.18 bei höheren NH_3 - Drücken von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar (a), $1 \cdot 10^{-4}$ mbar (b) und $3 \cdot 10^{-4}$ mbar (c), lassen sich im Verlauf der N_2 - Raten zwei Bereiche unterscheiden. Bei einem Druckverhältnis $p_{NH_3} : p_{O_2}$ von mehr als 10 : 1 steigt die N_2 - Rate jeweils langsam mit p_{O_2} an, die Reaktionsordnung beträgt 0.2. Die Raten in diesem Bereich hängen stark vom Ammoniakdruck ab. Bei festem p_{O_2} zeigt ein Vergleich der drei Abbildungen, daß die Raten bei Verdreifachung des Ammoniak-

druckes auch etwa um einen Faktor drei höher liegen.

Oberhalb von diesem Druckverhältnis steigt die Rate zunächst steiler an, flacht bei etwa zehnfachem Sauerstoffüberschuß ab und scheint in Sättigung überzugehen. Die NO - Rate steigt linear mit dem Sauerstoffdruck an, die Reaktionsordnung beträgt etwa 1. Sie liegt unterhalb der N₂ - Rate und erreicht diese bei einem Druckverhältnis $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von 10 : 1.

Insgesamt zeigt sich für die N₂ - Rate bei 625 K folgender Verlauf: Im Bereich von relativ geringem Sauerstoffdruck bei einem Druckverhältnis $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von weniger als 1 : 10 steigt die N₂ - Rate langsam mit p_{O_2} mit einer Reaktionsordnung von etwa 0.2 an. Ab hier steigt die N₂ - Rate deutlich stärker mit p_{O_2} an, es läßt sich aber keine Reaktionsordnung zuordnen. Die Steigung beträgt zunächst etwa 1 und fällt bei Sauerstoffüberschuß bis auf nahe 0 ab. Die NO - Rate steigt bei niedrigem Sauerstoffdruck linear mit p_{O_2} an, die Reaktionsordnung beträgt nahezu 1. Bei einem Druckverhältnis $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von mehr als 10 : 1 steigt die NO - Rate langsamer an und geht schließlich in Sättigung. Im linearen Bereich sind die NO - Raten kaum vom NH₃ - Druck abhängig, bei $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar liegen sie etwas tiefer als bei kleinerem p_{NH_3} , was einer negativen Reaktionsordnung bezüglich p_{NH_3} entspricht.

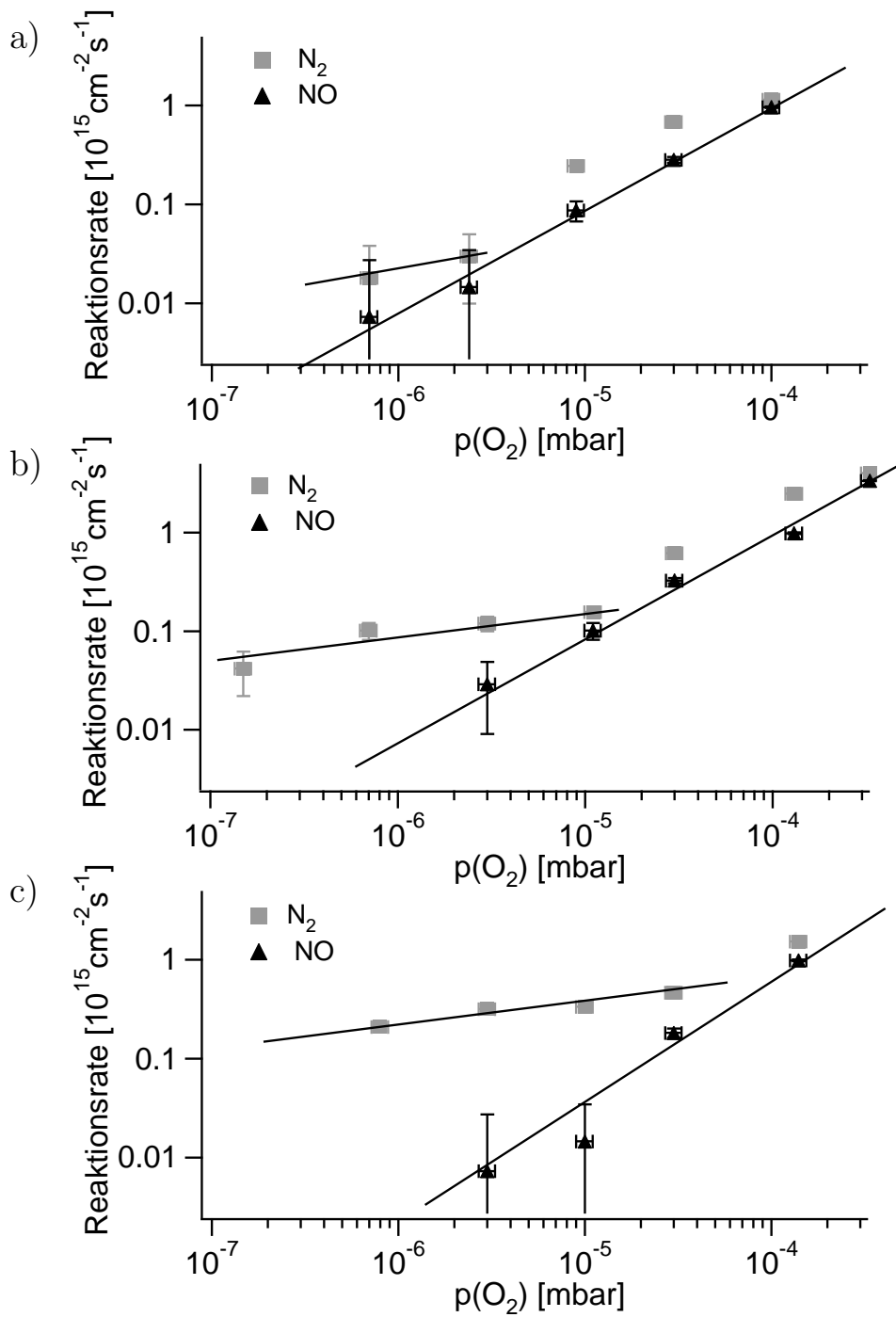


Abbildung 4.18: N₂ - und NO - Produktion auf Pt(533) in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 625 K und a) $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar b) $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und c) $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar

4.3.2 Das System $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(443)$

Wie die temperaturabhängigen Messungen bereits gezeigt haben, sind die Reaktionsraten bei gleichen Drücken an Pt(443) deutlich geringer als an Pt(533). Die Produktionsmaxima von N_2 und NO liegen im Vergleich zu Pt(533) bei deutlich höherer Temperatur. In den Abbildungen 4.19 und 4.20 ist die Reaktionskinetik bei 550 K dargestellt. Bei dieser Temperatur dominiert die N_2 - Produktion. Da das Produktionsmaximum von N_2 auch bei Sauerstoffüberschuß noch bei deutlich höherer Temperatur liegt, sind Sättigungseffekte wie bei Pt(533) hier nicht zu erwarten. Die NO - Produktion ist bei dieser Temperatur nur gering und sollte erst bei starkem Sauerstoffüberschuß an Bedeutung gewinnen.

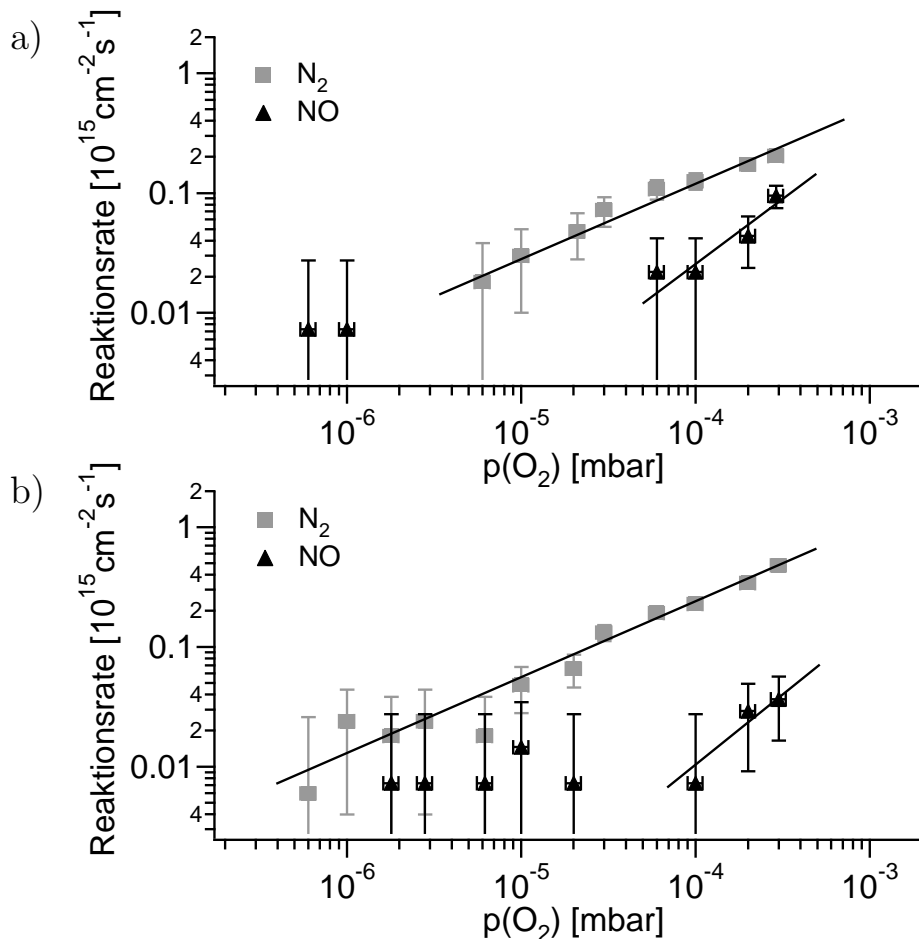


Abbildung 4.19: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(443) in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 550 K und a) $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar b) und $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar

Bei Ammoniakdrücken von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar (Abbildung 4.19a) und $3 \cdot 10^{-5}$ mbar (Abbildung 4.19b) beträgt die Reaktionsordnung der N_2 - Produktion 0.4. Die Reaktionsordnung der NO - Produktion beträgt bei Sauerstoffüberschuß etwa 1, bei kleinerem Sauerstoffdruck ist für $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar eine geringe, im Rahmen der Meßgenauigkeit weitgehend konstante NO - Rate zu erkennen. Bei einem Druckverhältnis $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von etwa 3 : 1 scheint ein lokales Minimum der NO - Produktion zu liegen, diese Vermutung ist zwar aus den vorliegenden Meßdaten nicht sicher zu belegen, wird aber von den Messungen mit variablem NH_3 - Druck in Kapitel 4.4.2 gestützt.

Abbildung 4.20 zeigt die Reaktionskinetik bei höheren NH_3 - Drücken. In Abbildung 4.20a bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar liegt die Reaktionsordnung für die N_2 - Produktion bei 0.6, also höher als bei den Messungen mit geringerem p_{NH_3} . NO ist ab $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar nachweisbar und steigt langsam mit p_{O_2} . Die Reaktionsordnung für die NO - Produktion beträgt bei Ammoniaküberschuß etwa 0.25. Bei Sauerstoffüberschuß geht die NO - Rate etwas zurück, man kann vermuten, daß eine ähnliche Situation vorliegt wie beim lokalen Minimum in 4.19b.

Bei einem Ammoniakdruck von $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar in Abbildung 4.20b ist die N_2 - Produktion erst bei hohem Sauerstoffdruck zu erkennen, die Reaktionsordnung liegt mit 1 deutlich höher als bei den Messungen bei geringerem p_{NH_3} . Die NO - Rate verhält sich ähnlich wie in 4.20a, sie steigt mit p_{O_2} langsam mit einer Reaktionsordnung von etwa 0.3 an und zeigt einen leichten Abfall bei Sauerstoffüberschuß. Bei $p_{O_2} < 1 \cdot 10^{-4}$ mbar ist die NO - Bildung der dominierende Reaktionskanal.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Die N_2 - Rate steigt im gesamten Meßbereich, soweit nachweisbar, in den Diagrammen bei doppelt logarithmischer Auftragung linear mit dem Sauerstoffdruck an, die Reaktionsordnung bezüglich O_2 ist also konstant. Sie ist abhängig vom NH_3 - Druck und liegt zwischen 0.4 bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und 1 bei $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die NO - Produktion ist auch bei deutlichem NH_3 - Überschuß von 100 : 1 nachweisbar. Sie steigt langsam mit dem Sauerstoffdruck an, die Reaktionsordnung beträgt etwa 0.3. Bei einem Druckverhältnis $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von etwa 1 : 1 sinkt die NO - Rate leicht ab und steigt ab

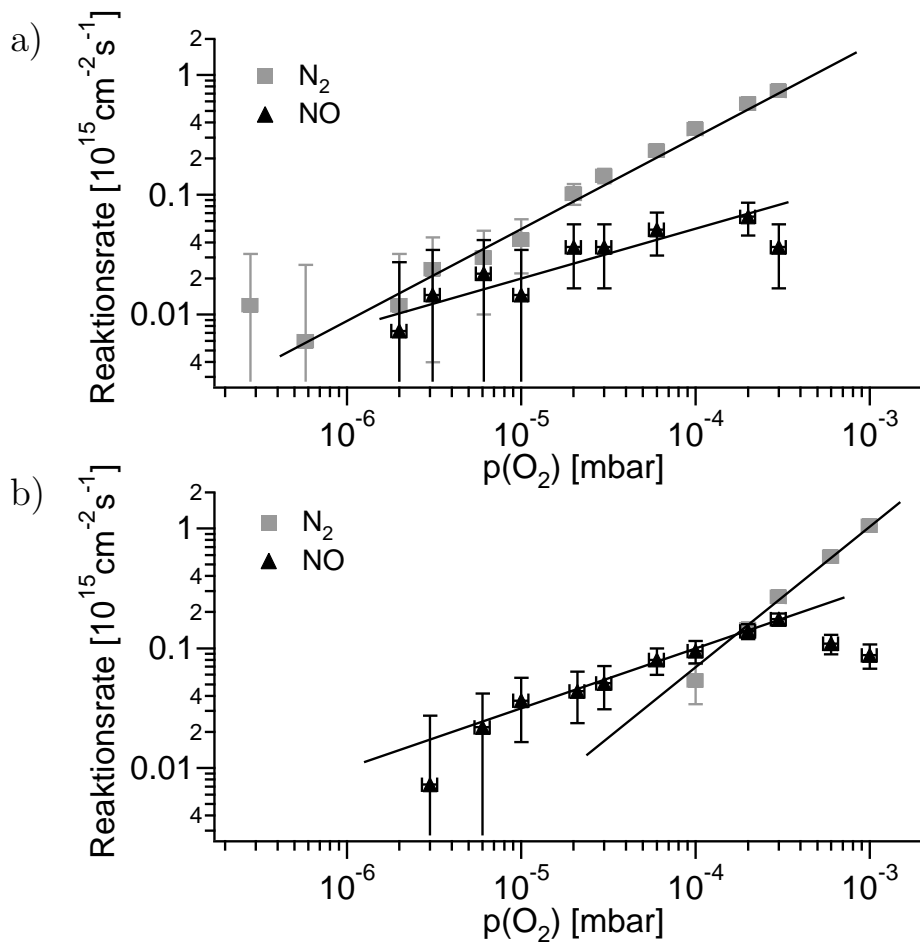


Abbildung 4.20: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(443) in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 550 K und a) $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ b) und $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$

etwa 3 : 1 sprunghaft und deutlich mit p_{O_2} an. Die Reaktionsordnung beträgt hier 1. Es gibt also zwei Mechanismen der NO - Bildung, von denen einer nur schwach vom Sauerstoffdruck abhängt und bei Ammoniaküberschuß dominiert, während der andere stark vom Sauerstoffdruck abhängt und entsprechend bei Sauerstoffüberschuß dominant wird.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Reaktionskinetik bei 625 K. Auch hier dominiert die N_2 - Produktion gemäß den temperaturabhängigen Messungen, solange nicht ein extremer Sauerstoffüberschuß vorliegt. Sättigungseffekte sind nur bei kleinem Gesamtdruck und hohem Sauerstoffüberschuß zu erwarten. Die NO - Raten

liegen höher als bei 550 K.

In Abbildung 4.21a beträgt der NH_3 - Druck $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die N_2 - Rate steigt unterhalb von $p_{\text{O}_2} = 6 \cdot 10^{-5}$ mbar mit einer Reaktionsordnung von etwa 0.5 an. Oberhalb von diesem Druck verlangsamt sich der Anstieg deutlich, es kommt zur Sättigung. Extrapoliert man die temperaturabhängigen Messungen aus Kapitel 4.2.2 zu $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und höherem Sauerstoffüberschuß, dann liegt das Maximum der N_2 - Bildung bei einem Druckverhältnis $p_{\text{O}_2} : p_{\text{NH}_3}$ von 10 : 1 bei etwa 600 K und damit unterhalb der Meßtemperatur. Dies erklärt den Ratenverlauf und ist somit ein Indiz dafür, daß eine solche Extrapolation zumindest in diesem Rahmen erlaubt ist. NO - Raten sind erst in einem Bereich um $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar meßbar, die Reaktionsordnung beträgt etwa 1.

Bei einem höheren NH_3 - Druck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar ist, wie in Abbildung 4.21b dargestellt, im Meßbereich kein Sättigungsverhalten zu beobachten. Eine Extrapolation der Meßdaten aus Kapitel 4.2.2 läßt eine Sättigung der N_2 - Rate erst bei mehr als zehnfachem Sauerstoffüberschuß erwarten, also außerhalb des Meßbereiches dieser Messung. Die N_2 - Rate steigt mit dem Sauerstoffdruck an, die Reaktionsordnung beträgt 0.5. Der Verlauf der NO - Rate zeigt zwei verschiedene Bereiche mit linearem Anstieg. Bei kleinem Sauerstoffdruck bis $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar beträgt die Reaktionsordnung 0.3, ab $p_{\text{O}_2} = 6 \cdot 10^{-5}$ mbar steigt sie sprunghaft auf 1 an. Dieses Verhalten entspricht dem, das auch bei 550 K zu beobachten war.

Bei $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar in Abbildung 4.22a steigt die N_2 - Rate im gesamten Meßbereich linear mit p_{O_2} an, die Reaktionsordnung liegt mit 0.7 höher als bei kleinerem p_{NH_3} . Die NO - Rate zeigt wieder zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung. Bei Ammoniaküberschuß beträgt die Reaktionsordnung 0.3, bei Sauerstoffüberschuß 1, analog zu den Befunden in Abbildung 4.21b.

In Abbildung 4.22b bei einem NH_3 - Druck von $3 \cdot 10^{-4}$ mbar ist nur für $p_{\text{O}_2} > 3 \cdot 10^{-4}$ mbar eine Reaktionsordnung von ca. 0.9 zu beobachten, bei kleinerem p_{O_2} verschwindet die N_2 - Rate sehr rasch mit einer Steigung von mehr als 4. Ein solches Verhalten wurde bei keiner anderen Messung festgestellt, es ist unklar, ob es sich

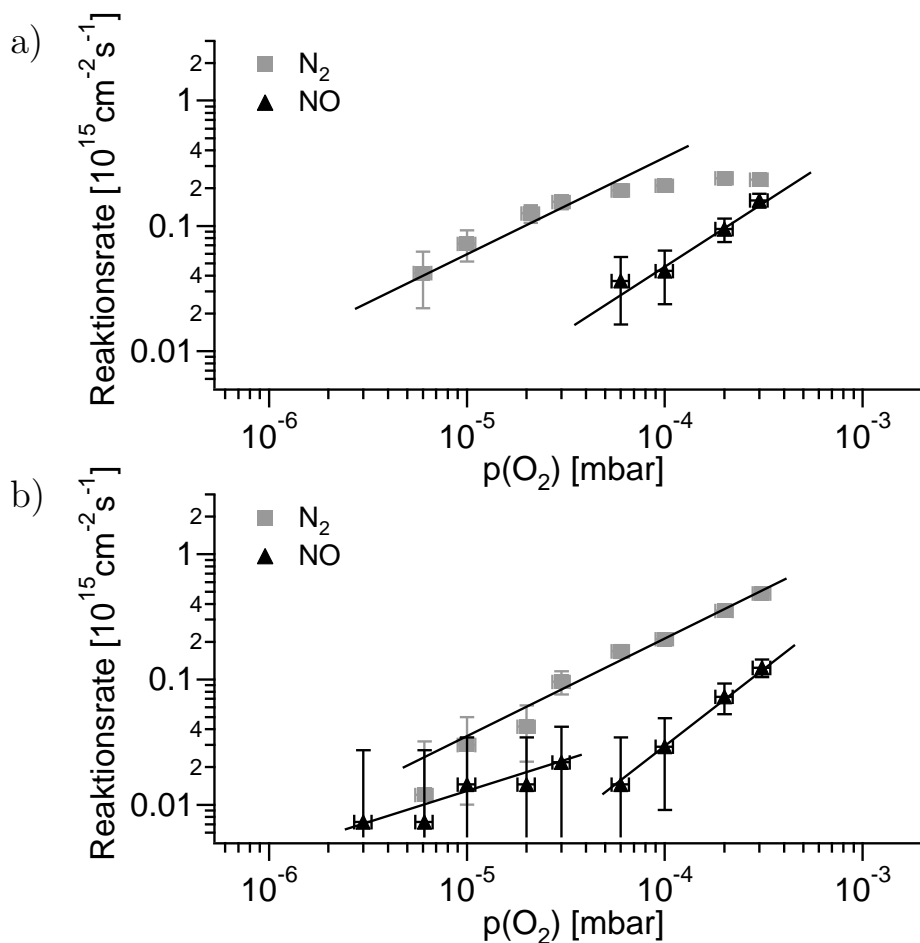


Abbildung 4.21: N_2 - und NO - Produktion an Pt(443) in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 625 K und a) $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar b) und $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar

hier um ein Artefakt handelt. Für die NO - Produktion liegt im gesamten Bereich Ammoniaküberschuß vor, die Reaktionsordnung beträgt 0.3. Bei geringem Sauerstoffdruck ist ausschließlich NO als Reaktionskanal zu beobachten.

Insgesamt verhalten sich die Reaktionsraten bei 625 K ähnlich wie bei 550 K: Die N_2 - Rate steigt im gesamten Meßbereich, soweit nachweisbar, in den Diagrammen mit dem Sauerstoffdruck an, die Reaktionsordnung ist konstant. Nur bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und sehr hohem Sauerstoffüberschuß flacht der Ratenverlauf ab. Die Reaktionsordnung bezüglich O_2 ist wieder abhängig vom NH_3 - Druck und liegt zwischen 0.4 bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und 1 bei $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar. Eine

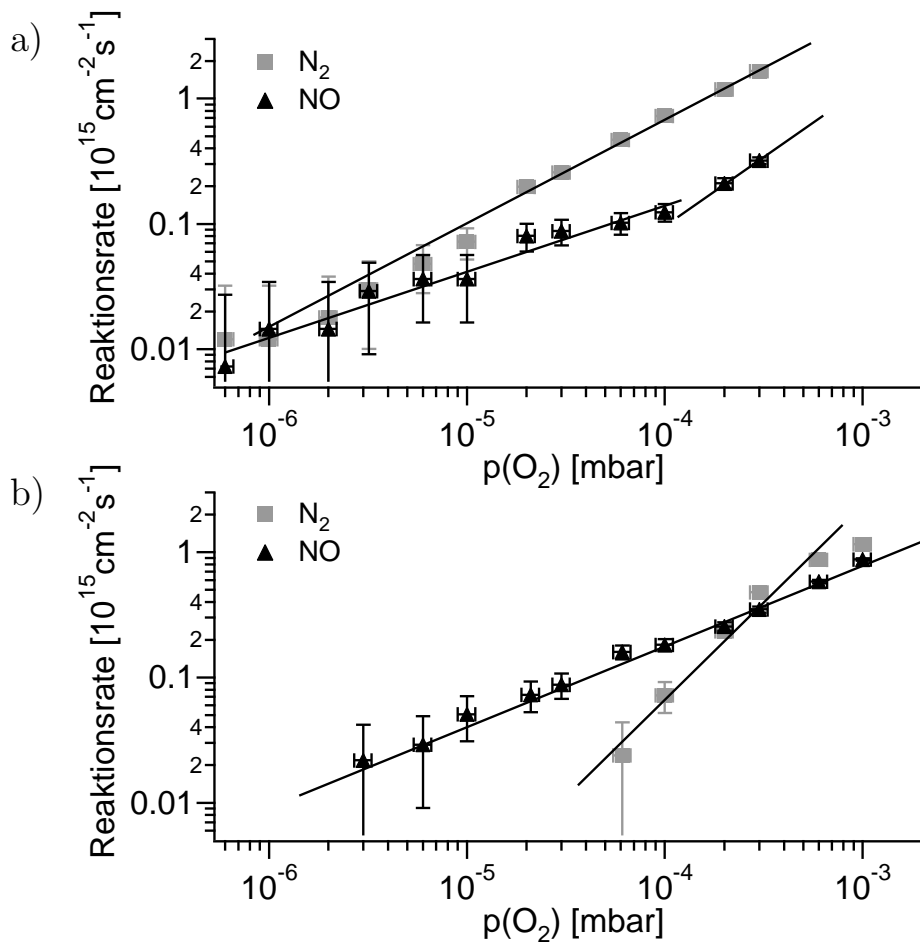


Abbildung 4.22: N_2 - und NO - Produktion an $Pt(443)$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 625 K und a) $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar b) und $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar

NO - Produktion ist auch bei deutlichem NH_3 - Überschuß von 100 : 1 nachweisbar. Sie steigt bis zu einem Druckverhältnis $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von etwa 1 : 1 bis 3 : 1 langsam mit dem Sauerstoffdruck an, die Reaktionsordnung beträgt in diesem Bereich nur etwa 0.3. Oberhalb von diesem Druckverhältnis nimmt die NO - Produktion wesentlich stärker mit p_{O_2} zu, die Reaktionsordnung beträgt hier 1. Der Übergang erfolgt sprunghaft.

4.3.3 Vergleich der Oberflächen Pt(533) und Pt(443)

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Platinflächen liegt in der Reaktivität. Die Reaktionsraten liegen auf Pt(533) um etwa einen Faktor vier höher als auf Pt(443). Der Verlauf der Reaktionsraten in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck ist auf beiden Oberflächen ähnlich, es gibt aber einige bemerkenswerte Unterschiede.

Bei 550 K steigen die Raten auf beiden Flächen in weiten Druckbereichen mit dem Sauerstoffdruck an. Die Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff ist auf Pt(533) mit 0.7 - 0.8 höher als auf Pt(443) mit 0.4 - 0.7. Auf Pt(533) kommt es ab einem Partialdruckverhältnis von $p_{O_2} : p_{NH_3} = 10 : 1$ zu einer Sättigung bei der Stickstoffproduktion. Bei diesem Druckverhältnis liegt das Produktionsmaximum im betrachteten Temperaturbereich von 550 K und verschiebt sich mit steigendem Sauerstoffdruck weiter zu tieferen Temperaturen. Als Folge gleicht sich dann ein Ratenanstieg durch steigenden Sauerstoffdruck mit der Ratenverringerung durch Verlassen des Produktionsmaximums aus und die N_2 - Rate bleibt konstant. Auf Pt(443) ist keine Sättigung zu beobachten. Hier liegt das Produktionsmaximum für N_2 um ca. 80 K höher und bleibt für alle gemessenen Druckverhältnisse oberhalb von 550 K.

Die NO - Rate steigt sowohl auf Pt(533) als auch auf Pt(443) in der doppelt logarithmischen Auftragung linear mit dem Sauerstoffdruck an, Sättigungseffekte gibt es nicht. Es gibt jedoch auf Pt(443) zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung. Unterhalb eines Partialdruckverhältnisses $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von 3 : 1 beträgt sie 0.3, oberhalb davon liegt sie nahe bei 1. Es gibt offenbar auf Pt(443) einen Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes in Abhängigkeit vom Partialdruckverhältnis $p_{O_2} : p_{NH_3}$. Ob zwei verschiedene Reaktionsmechanismen für die NO - Bildung eine Rolle spielen, bleibt ungeklärt.

Bei 625 K liegt die Stickstoffproduktion auf Pt(533) für alle Druckverhältnisse nahe der Maximalrate, daher ist die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck geringer. Eine Sättigung ergibt sich ab einem Partialdruckverhältnis $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von weniger als 3 : 1. Im Bereich eines großen Ammoniaküberschusses von mehr als 10 : 1 zeigt sich ein schwacher linearer Anstieg der N_2 - Rate mit dem Sauerstoffdruck mit einer

Reaktionsordnung von 0.2. Auf Pt(443) steigt die N_2 - Rate mit dem Sauerstoffdruck an und geht oberhalb von zehnfachem Sauerstoffüberschuß in Sättigung. Hier erreicht das N_2 - Produktionsmaximum die Meßtemperatur. Die Reaktionsordnung beträgt etwa 0.7. Dieses Verhalten ähnelt dem auf Pt(533) bei 550 K.

Die NO - Rate steigt auf Pt(533) bei 625 K linear mit dem Sauerstoffdruck mit einer Reaktionsordnung von nahe 1 an. Ab etwa zehnfachem Sauerstoffüberschuß flacht der Anstieg ab, die Rate erreicht einen Sättigungswert. Auf Pt(443) hingegen gibt es keine Sättigung. Hier finden sich wieder wie bei 550 K die beiden Bereiche mit unterschiedlicher Steigung der NO - Rate. Allgemein liegt die NO - Rate bei beiden Flächen im Vergleich zur N_2 - Rate höher. Dies ist bei Pt(533) deutlicher ausgeprägt, weil dort das NO - Produktionsmaximum gegenüber Pt(443) zu tieferer Temperatur verschoben ist.

4.4 Abhängigkeit der Kinetik vom Ammoniakdruck

Die Messungen zur Abhängigkeit der Reaktionsraten vom Ammoniakdruck erfolgten analog zu den Messungen zur Sauerstoffabhängigkeit. Sie wurden bei einem konstanten Partialdruck von O_2 und konstanter Temperatur durchgeführt. Beginnend mit einer sauberen, frisch präparierten Probenoberfläche wurde der Ammoniakdruck in Stufen im Bereich von 10^{-6} mbar bis 10^{-3} mbar erhöht. Die Meßdauer pro Stufe betrug dabei etwa 3 Minuten, da der Ammoniakdruck etwa eine Minute benötigte, um einen stabilen Wert anzunehmen. Mit dem differentiell gepumpten QMS wurden die möglichen Reaktionskanäle N_2 , NO und N_2O simultan aufgezeichnet. N_2O konnte auch bei diesen Messungen nicht nachgewiesen werden, daher werden auch hier nur die Reaktionskanäle N_2 und NO betrachtet. An jede Messung wurde im Anschluß eine Kaltmessung bei Raumtemperatur mit katalytisch inaktiver Probe durchgeführt, um dann, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, per Differenzbildung die Reaktionsraten zu erhalten.

4.4.1 Das System $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(533)$

In Abbildung 4.23 ist die NH_3 - Abhängigkeit der Reaktionsraten bei einem Sauerstoffdruck von $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar für verschiedene Temperaturen dargestellt. Bei 550 K in Abbildung 4.23a steigt die N_2 - Rate zu Anfang bei kleinem NH_3 - Druck leicht an, hat ein Maximum bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und stabilisiert sich dann auf etwas niedrigerem Niveau. Dieses Verhalten läßt sich als Überlagerung folgender Effekte verstehen: Einerseits steigt bei Erhöhung des NH_3 - Druckes die umgesetzte Gasmenge an. Andererseits ändert sich dabei das Partialdruckverhältnis $p_{\text{NH}_3} : p_{\text{O}_2}$, was zu einer Verschiebung der Temperatur maximaler N_2 - Produktion führt. Wie aus Abbildung 4.6 ersichtlich ist, liegt dieses Maximum für ein Partialdruckverhältnis $p_{\text{NH}_3} : p_{\text{O}_2} 1 : 10$ im Bereich der Probertemperatur dieses Experimentes von 525 K. Mit steigendem NH_3 - Anteil entfernt es sich zu höheren Temperaturen. Dies allein betrachtet würde zu sinkenden N_2 - Raten mit steigendem NH_3 - Druck führen, sobald das Verhältnis $p_{\text{NH}_3} : p_{\text{O}_2}$ größer als $3 : 1$ wird. Beide Effekte zusammen ergeben den in der Messung beobachteten Ratenverlauf.

Bei sehr kleinem Ammoniakdruck müssen die Raten von N_2 und NO entsprechend abnehmen. Experimentell sind Messungen in diesem Druckbereich aufgrund der Wandhaftung von NH_3 jedoch schwierig, so daß nur mit Annahme einer Kinetik erster Ordnung bezüglich NH_3 auf Null extrapoliert werden kann.

Eine NO - Produktion bei einem niedrigerem NH_3 - Druck als $3 \cdot 10^{-5}$ mbar ist nicht nachzuweisen. Ab $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar steigt die NO - Rate mit p_{NH_3} an, die Reaktionsordnung beträgt etwa 1. Dieses Verhalten ist überraschend, da sich mit steigendem NH_3 - Überschuß bei dieser Temperatur die Selektivität zugunsten der N_2 - Produktion verschieben sollte. Ein mögliche Grund könnte eine reaktionsinduzierte Veränderungen der Oberflächenstruktur sein.

Bei einer Temperatur von 575 K in Abbildung 4.23b liegt man oberhalb von der Temperatur maximaler N_2 - Produktion bei hohem Sauerstoffüberschuß. Daher steigt die N_2 - Rate zunächst mit dem NH_3 - Druck an und erreicht ein Maximum zwischen $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar. NO ist sowohl

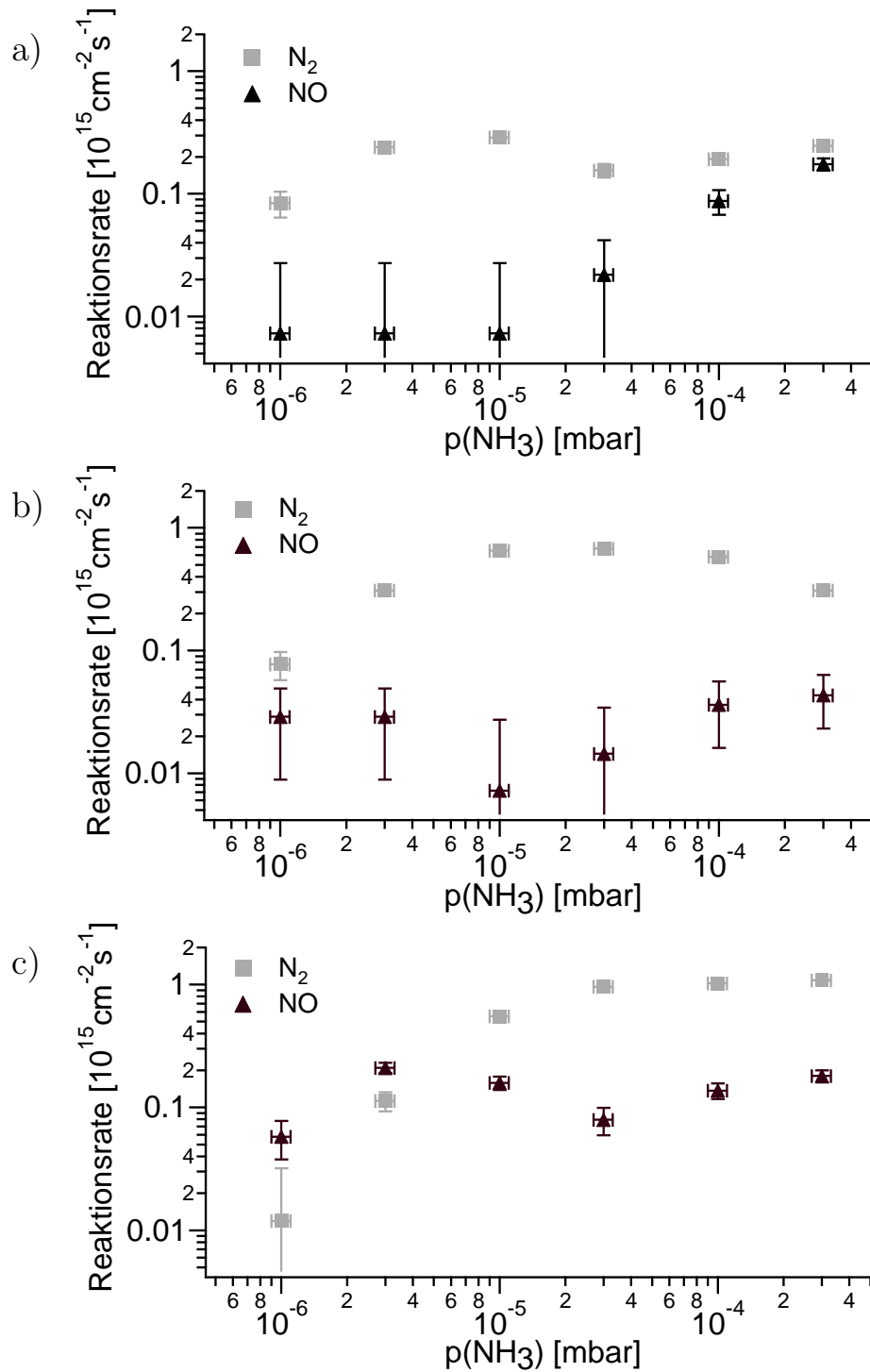


Abbildung 4.23: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(533) in Abhängigkeit vom Ammoniakdruck bei $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar und den Temperaturen a) 525 K, b) 575 K, und c) 625K

bei geringem p_{NH_3} nachzuweisen, als auch bei hohem Ammoniakdruck jenseits von $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Bei diesem Druck zeigt sich ein lokales Produktionsminimum.

Bei einer Temperatur von 625 K in Abbildung 4.23c ist man bei der Temperatur maximaler N_2 - Produktion bei Druckparität bzw. leichtem Sauerstoffüberschuß (vergl. Abb. 4.5a). Entsprechend steigt die N_2 - Rate mit dem NH_3 - Druck bis etwa $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar an und bleibt dann näherungsweise konstant. Die NO - Produktion überwiegt bei starkem Sauerstoffüberschuß. Ein schwach ausgeprägtes Maximum tritt bei $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar auf.

Das Verhalten der N_2 - Raten läßt sich durch die Temperaturverschiebung des Produktionsmaximums von N_2 mit dem Druckverhältnis $p_{NH_3} : p_{O_2}$ und dem allgemeinen Anstieg aller Raten mit dem NH_3 - Druck erklären. Bei der NO - Rate ergibt sich einmal der erwartete Verlauf bei kleinen p_{NH_3} , d. h. die NO - Produktion steigt mit dem Sauerstoffüberschuß und mit der Temperatur, und zum anderen einen unerwarteten Anstieg der Rate bei hohem NH_3 - Druck. Dieser Effekt ist in allen Messungen zu beobachten.

4.4.2 Das System $NH_3 + O_2 / Pt(443)$

Die Messungen zur Ammoniakdruckabhängigkeit der Reaktionsraten auf Pt(443) wurden analog zu denen auf Pt(533) durchgeführt. Auch hier konnte kein N_2O nachgewiesen werden. Die Ergebnisse bei einer Temperatur von 550 K sind für zwei verschiedene Sauerstoffdrücke in Abbildung 4.24 dargestellt.

Bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar steigt die N_2 - Rate mit p_{NH_3} bis $2 \cdot 10^{-6}$ mbar an und bleibt dann in etwa konstant. NO kann erst oberhalb von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar nachgewiesen werden und steigt ab dort langsam mit einer Reaktionsordnung von etwa 0.2 an.

Bei $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar in Abbildung 4.24b steigt die N_2 - Rate bis zu einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar rasch an und steigt ab dann nur langsam weiter.

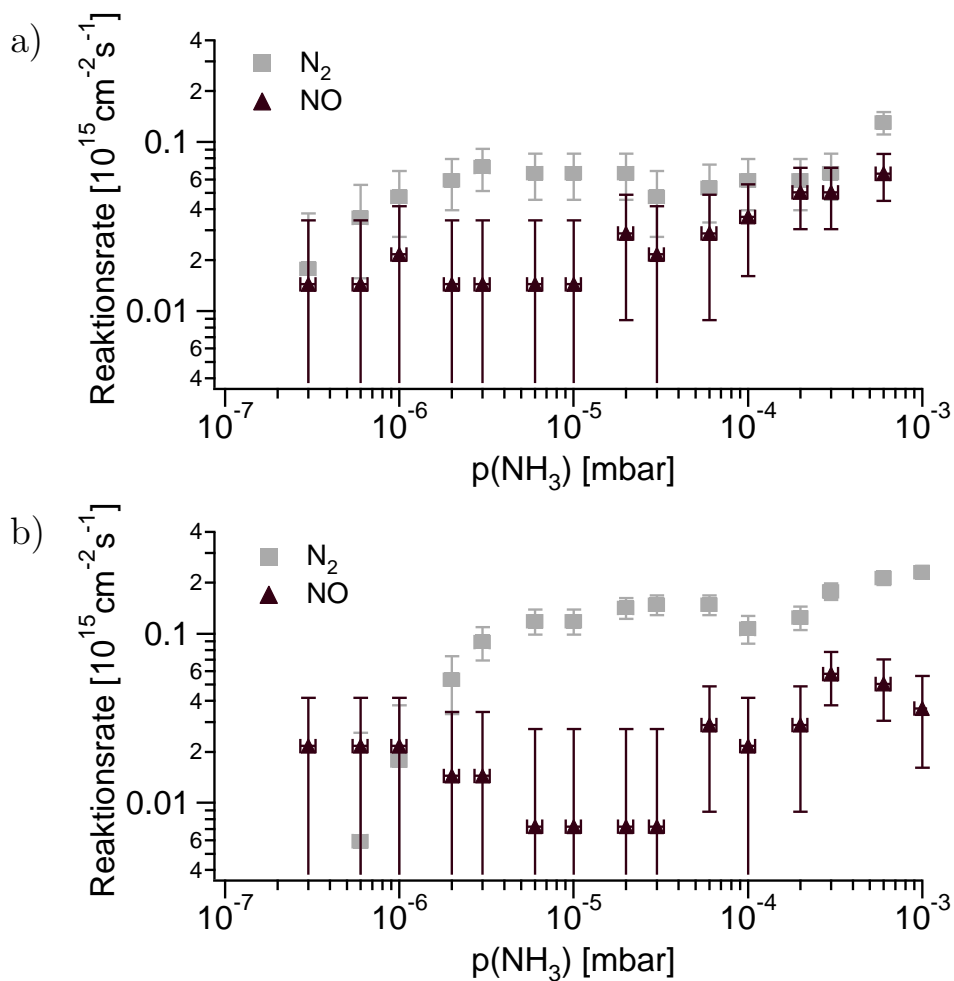


Abbildung 4.24: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(443) in Abhängigkeit vom Ammoniakdruck bei 550 K und a) $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ b) und $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$

Bei geringem Ammoniakdruck ist NO - Produktion zu beobachten, diese dominiert bis etwa $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ und fällt mit steigendem p_{NH_3} ab. Oberhalb von $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ steigt sie wieder an.

Insgesamt zeigt sich nur eine geringe NH_3 - Abhängigkeit der Reaktionsraten. Nur im Bereich sehr großen Sauerstoffüberschusses von 100 : 1 bis 10 : 1 steigt die N_2 - Rate deutlich mit dem NH_3 - Druck an, ansonsten sind die N_2 - Raten weitgehend

konstant. Dieses Verhalten der N_2 - Raten ließe sich auch hier durch die Temperaturverschiebung des Produktionsmaximums von N_2 mit dem Druckverhältnis $p_{NH_3} : p_{O_2}$ und einem allgemeinen Anstieg aller Raten mit dem NH_3 - Druck erklären, allerdings liegen keine temperaturabhängigen Messungen bei so großem Sauerstoffüberschuß vor, so daß man eine Extrapolation für die Temperatur der N_2 - Produktionsmaxima durchführen müßte. Die Meßergebnisse legen jedoch nahe, daß eine solche Extrapolation nicht allzu weit an der Realität vorbeigeht. Ebenfalls bei sehr großem Sauerstoffüberschuß ist eine NO - Produktion zu beobachten, die aber nur bei hinreichend großer Temperatur detektierbar ist. Oberhalb von $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar steigt die NO - Produktion leicht mit dem Ammoniakdruck an, die Reaktionsordnung beträgt etwa 0.2 - 0.3. Dieser Effekt ist weitgehend unabhängig vom Sauerstoffdruck.

4.4.3 Vergleich der Oberflächen Pt(533) und Pt(443)

Im Vergleich der Oberflächen Pt(533) und Pt(443) zeigt sich als Hauptunterschied die deutlich höhere Aktivität der Pt(533) - Fläche. Der Unterschied beträgt etwa einen Faktor 3. Ansonsten ähneln sich die Graphen für die Reaktionsraten stark und lassen sich als Überlagerung zweier Effekte erklären: Anstieg der Raten mit steigendem NH_3 - Druck und Verschiebung der Reaktionsmaxima für beide Reaktionskanäle in Abhängigkeit vom Partialdruckverhältnis $p_{NH_3} : p_{O_2}$.

Für sehr geringen Ammoniakdruck ($p_{NH_3} : p_{O_2} < 1 : 10$) befindet sich in allen Messungen das Produktionsmaximum für N_2 unterhalb der Meßtemperatur. Diese Aussage erfolgt für Pt(443) aus einer Extrapolation der vorhandenen Meßdaten, da keine Messungen bei hinreichend hohem Sauerstoffüberschuß durchgeführt wurden. Da sich mit steigendem Ammoniakdruck das Maximum der N_2 - Produktion zu höherer Temperatur verschiebt, wirken hier beide Effekte in der gleichen Richtung, und die N_2 - Rate steigt deutlich an. Ab einem Partialdruckverhältnis, bei dem das Maximum bei Meßtemperatur liegt, wirken beide Effekte gegensätzlich und gleichen sich nahezu aus, die Raten bleiben weitgehend konstant. Da sich das Maximum auf Pt(533) bei etwa 50 K - 80 K tieferer Temperatur befindet als auf Pt(443), liegt dieses Druckverhältnis auf Pt(533) bei geringerem Sauerstoffüberschuß als auf

Pt(443), der Unterschied liegt bei einem Faktor 3 - 5.

Das Maximum der NO - Produktion liegt bei allen Messungen weit oberhalb der Meßtemperatur und verschiebt sich mit steigendem Ammoniakdruck noch weiter zu höheren Temperaturen. Daher ist die NO - Rate in allen Messungen auch bei großem Sauerstoffüberschuß klein und fällt mit steigendem p_{NH_3} ab. Wie Abbildung 4.23 zeigt, steigt sie mit der Temperatur deutlich an und ist auch bei höherem Ammoniakdruck nachweisbar. Ab einem Ammoniakdruck von etwa $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar beginnt die NO - Rate zu steigen. Dieser Effekt, der auf beiden untersuchten Flächen auftritt und auf Pt(533) deutlicher ausgeprägt ist, ist ungeklärt. Mögliche Gründe sind eine an Stufenkanten lokal erhöhte Sauerstoffbedeckung und Reaktionen an strukturellen Defekten der Oberfläche.

4.5 Hochdruckmessungen

Messungen bei hohen Drücken oberhalb von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar wurden in einer Hochdruckzelle durchgeführt. Aufgrund der veränderten Meßanordnung sind die gemessenen Raten nicht mit den Ergebnissen der bisherigen Messungen vergleichbar. Da eine absolute Eichung über den Sauerstoffdruck hier nicht möglich ist, sind nur relative Raten angegeben. Aufgrund des hohen Druckes und der langen Rohrleitungen zum QMS machen sich unterschiedlichen Strömungseigenschaften der verschiedenen Spezies und Mischungsverhältnisse bemerkbar. Da sich die Mischungsverhältnisse der Gase auf dem Weg zum QMS ändern können, ist auch das relative Verhältnis der Reaktionskanäle N_2 und NO zueinander nicht sicher belegt.

In diesem Druckbereich wurden bisher nur Messungen auf Pt(443) durchgeführt. Hierfür wurde die Probe im UHV - Bereich der Kammer gereinigt und anschließend in die Hochdruckzelle transferiert. Für die im folgenden dargestellten Messungen wurde bei einer Temperatur von 550 K für verschiedene Ammoniakdrücke die Abhängigkeit der Reaktionsraten vom Sauerstoffdruck gemessen. Der untersuchte Druckbereich liegt zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und $2 \cdot 10^{-2}$ mbar. Auch bei diesen

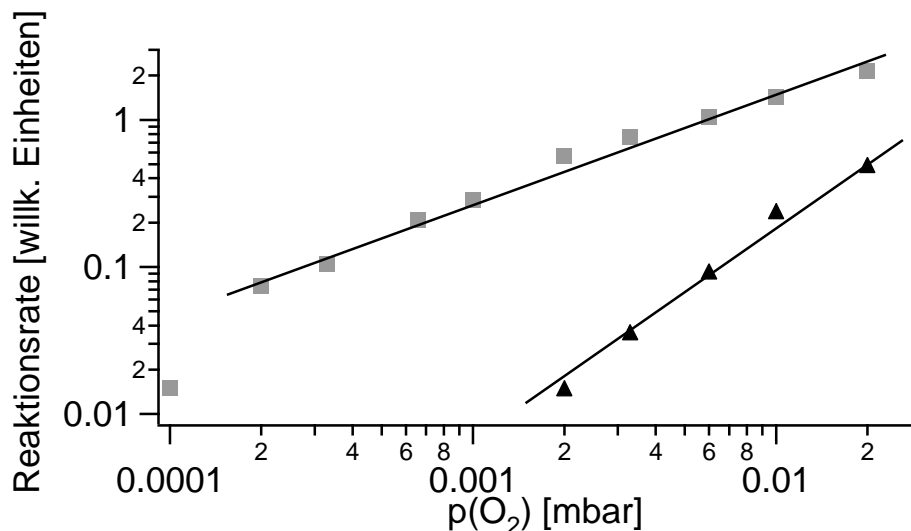


Abbildung 4.25: N_2 - und NO - Produktion auf Pt(443) in Abhängigkeit vom Sauerstoff bei 550 K und $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Drücken konnte kein N_2O nachgewiesen werden.

Abbildung 4.25 zeigt die Meßergebnisse für $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die N_2 - Rate zeigt im gesamten Meßbereich einen linearen Verlauf, die Reaktionsordnung beträgt etwa 0.5. NO kann erst ab $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-3}$ mbar nachgewiesen werden, bei kleinerem Sauerstoffdruck ist die Reaktionsrate kleiner als das Auflösungsvermögen der Meßanordnung, so daß für diesen Bereich keine Aussage über die Produktionsrate von NO gemacht werden kann. Für größeren Sauerstoffdruck als $1 \cdot 10^{-3}$ mbar steigt die NO - Rate an, die Reaktionsordnung beträgt etwa 1.

Der Verlauf der Reaktionsraten entspricht in etwa dem der UHV - Messungen bei kleinerem Ammoniakdruck (vgl. Kapitel 4.4.2). Auch dort wurde ein im gesamten Meßbereich linearer Verlauf der N_2 - Rate mit einer Steigung von 0.4 - 0.7 gefunden und die NO - Rate stieg bei Sauerstoffüberschuß linear mit einer Steigung von etwa 1 an. Ob bei Ammoniaküberschuß ein leichter linearer Anstieg der NO - Rate mit Steigung 0.3 zu beobachten wäre, wie das bei Messungen mit geringerem

Ammoniakdruck der Fall ist, kann aufgrund der Meßungenauigkeit nicht festgestellt werden.

Kapitel 5

Restrukturierung der Oberflächen

5.1 Reaktionsinduzierte Restrukturierung der Pt(533) - Oberfläche

Wie die temperaturabhängigen Kinetikmessungen in Kapitel 4.2.1 gezeigt haben, gibt es auf Pt(533) in einem von den Partialdrücken der Edukte abhängigen Temperaturbereich ausgeprägte Hystereseeffekte. Im Meßzweig steigender Temperatur ist im Vergleich zum Meßzweig fallender Temperatur eine verstärkte NO - Produktion und eine verminderte N₂ - Produktion zu beobachten. Bricht man in diesem Bereich die Messung ab und untersucht die Oberfläche mittels LEED, so zeigt sich im LEED - Bild eine Veränderung der Substratgeometrie gegenüber dem der reinen Oberfläche. Diese Strukturänderung der Oberfläche und ihre Auswirkungen auf die katalytische Aktivität sollen hier genauer untersucht werden.

5.1.1 Strukturanalyse der restrukturierten Oberfläche

Abbildung 5.1 zeigt die Veränderung des LEED - Bildes der Pt(533) - Oberfläche unter Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit von der Zeit. In Abbildung 5.1a ist

das LEED - Bild der frisch gereinigte Pt(533) - Oberfläche zu sehen. Nach der Reinigung wurde die Probe bei einer Temperatur von 550 K einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einem Ammoniakdruck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar ausgesetzt. Abbildung 5.1b zeigt die Oberfläche nach 5 Minuten unter Reaktionsbedingungen. Zwischen

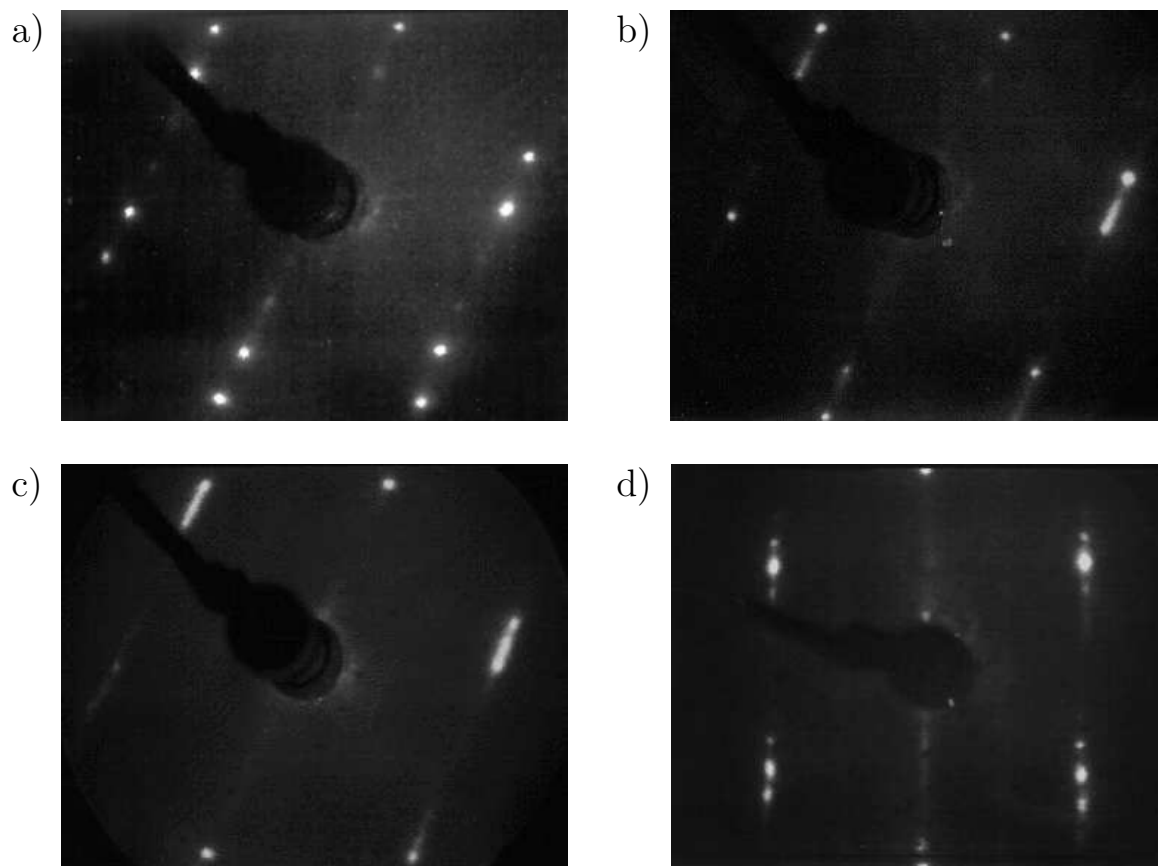


Abbildung 5.1: LEED - Bilder der Pt(533) - Oberfläche, die die reaktionsinduzierte Veränderung der Oberflächenstruktur zeigen. a) Oberfläche in frisch gereinigtem Zustand, b) nach 5 Minuten unter Reaktionsbedingungen ($p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar , $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar , $T = 550K$), c) nach 15 Minuten unter Reaktionsbedingungen und d) nach anschließendem Erhitzen auf 1000 K. Die Winkelveränderung des LEED - Bildes in d) resultiert aus einer Verkipfung der Kamera.

den der (533) - Stufung entsprechenden Reflexpaaren ist ein heller Bereich entstanden, die Reflexpaare selbst verändern ihre Position nicht. Nach weiteren 10 Minuten unter Reaktionsbedingungen in Abbildung 5.1c verdichten sich die hellen Bereiche zunehmend zu neuen Reflexen, die jeweils genau zwischen den Positionen der ursprünglichen Reflexpaare liegen. Die Position der ursprünglichen Reflexe bleibt weiter unverändert.

Die entstandene Restrukturierung ist im Vakuum bis wenigstens 1100 K thermisch stabil. Abbildung 5.1 zeigt das LEED - Bild der Probe nach kurzzeitigem Erhitzen auf 1000 K unter Vakuumbedingungen. Dabei sind die zusätzlichen Reflexe schärfer geworden, die Restrukturierung hat sich also bei hoher Temperatur geordnet.

Da die sich die Größe der Aufspaltung der LEED - Reflexe reziprok zur Terrassenbreite verhält, entspricht das LEED - Bild der restrukturierten Oberfläche dem einer Fläche mit doppelter Terrassenbreite. Bei gleicher Stufenhöhe hätte diese Fläche eine andere Oberflächennormale. Eine Veränderung der makroskopischen Orientierung des Einkristalls ist jedoch auszuschließen. Auch eine Facettierung der Oberfläche kommt nicht in Frage. Jede Facette würde ein eigenes LEED - Muster mit einem eigenen (0,0) - Reflex erzeugen, dessen Position bei Variation der Elektronenenergie invariant ist. Energieabhängige LEED - Messungen zeigten, daß eine solche Überlagerung zweier LEED - Muster nicht auftritt. Die einzige in Frage kommende Möglichkeit ist, daß sich bei Verdopplung der Terrassenbreite auch die Stufenhöhe verdoppelt und damit die makroskopische Flächennormale unverändert bleibt.

Die Stufenhöhe kann, wie in Kapitel 2.3 besprochen wurde, bei LEED - Messungen durch Variation der Elektronenenergie anhand des periodischen Wechsels von Einzel - und Doppelreflexen ermittelt werden. Da bei den vorliegenden Messungen der Elektronenstrahl senkrecht zur Oberfläche und nicht senkrecht zu den Terrassenflächen aufgetroffen ist, gilt die Formel aus Kapitel 2.3 nur näherungsweise. Die Stufenhöhe muß jedoch ein Vielfaches einer Atomlage sein, daher reicht die Näherung aus, um eine Verdopplung der Stufenhöhe zu bestätigen bzw. zu widerlegen. Eine exakte Anpassung der Formel an die geometrischen Gegebenheiten ist nicht nötig.

Es wurden LEED - Messungen in einem Energiebereich von 50 eV - 150 eV in 2 eV - Schritten durchgeführt. In Tabelle 5.1 sind die Energien maximaler Einzelreflexintensität und das korrespondierende n gemäß der Formel $U = \frac{M \cdot n^2}{4d^2 \cdot \cos^2 \theta}$ aus Kapitel 2.3 aufgetragen. Daraus errechnet sich eine Stufenhöhe von etwa 4.4 Å, die leichte Variation der Einzelwerte resultiert aus dem besprochenen Geometrieunterschied zwischen Formel und Experiment. Dieses Ergebnis entspricht in guter Näherung einer Verdopplung der Stufenhöhe der 2.26 Å hohen Pt(533) - Stufen.

Elektronenenergie [eV]	50	70	94	116
Nummer des Maximums	5	6	7	8
berechnete Stufenhöhe [Å]	4.36	4.39	4.42	4.55

Tabelle 5.1: Energien maximaler Einzelreflexintensitäten und die sich daraus ergebenden Stufenhöhen der restrukturierten Pt(533) - Oberfläche

Abbildung 5.2 zeigt ein STM - Bild einer restrukturierten Pt(533) - Oberfläche in atomarer Auflösung. Die Probe wurde zuvor bei einer Temperatur von 550 K einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einem Ammoniakdruck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar ausgesetzt und anschließend im Vakuum kurzzeitig auf 1000 K erhitzt. Das LEED - Bild der Probe entsprach danach dem in Abbildung 5.1d.

Die in Höhe und Breite verdoppelten Stufen sind deutlich zu erkennen. Die Terrassenbreite in Abbildung 5.2a beträgt etwa 18 Å und ist damit doppelt so groß wie die normale Pt(533) - Terrassenbreite in Abbildung 5.2b. Die Terrasse unten im Bild a) ist um eine Atomreihe schmaler. Die Somorjai - Schreibweise der restrukturierten Fläche lautet $7(111) \times 2(100)$ [32].

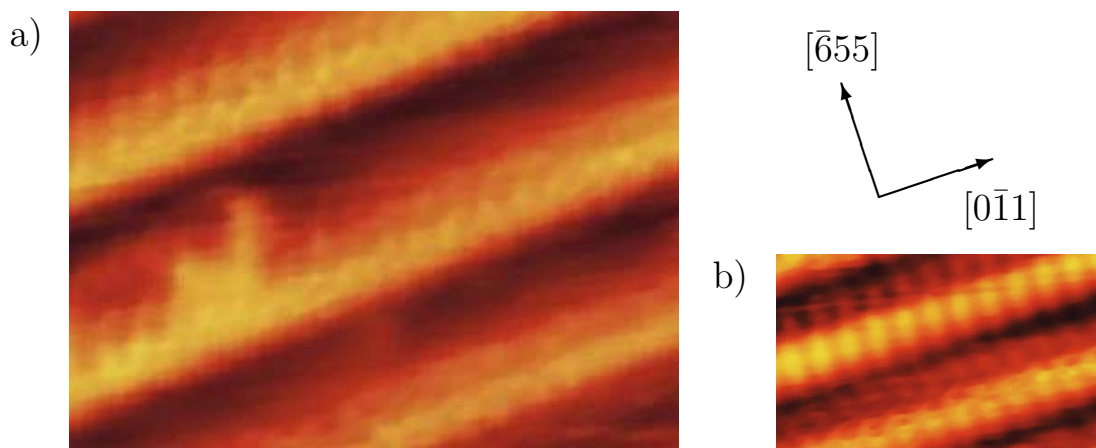


Abbildung 5.2: STM - Aufnahmen der Restrukturierung der Pt(533) - Oberfläche: a) Bild der restrukturierten Pt(533) - Oberfläche, $60\text{\AA} \times 42\text{\AA}$ und b) Bild der einfach gestuften Pt(533) - Oberfläche im gleichen Maßstab, $30\text{\AA} \times 18\text{\AA}$.

5.1.2 Die Kinetik der Ammoniakoxidation auf der restrukturierten Oberfläche

Um den Einfluß der Restrukturierung auf die Kinetik zu untersuchen, wurde bei fester Temperatur und festem Ammoniakdruck der Sauerstoffdruck stufenweise zunächst erhöht und anschließend wieder reduziert und die Raten der beiden Meßzweige miteinander verglichen. Die Durchführung erfolgte analog zu Kapitel 4.3.

Abbildung 5.3 zeigt die N_2 - und NO - Produktionsraten als Funktion des Sauerstoffdruckes bei 550 K. In Abbildung 5.3a bei einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar sind die Ratenverläufe beider Spezies bezüglich Aufwärts - und Abwärtsrichtung nahezu identisch und entsprechen dem in Kapitel 4.3 geschilderten Verlauf. Ein geringer Unterschied bei NO liegt noch im Bereich der Meßgenauigkeit. Hier kommt es nicht oder nur sehr schwach zu Selektivitätsänderungen durch Restrukturierung der Oberfläche.

Abbildung 5.3b zeigt ein deutlich anderes Bild. Bei $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar kommt es zu deutlichen Unterschieden der Ratenverläufe bei beiden Spezies. Die N_2 - Rate sinkt bei fallendem p_{O_2} deutlich schneller als sie bei steigendem p_{O_2} ansteigt. So ist beim Abwärtszweig bereits bei $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar kein N_2 mehr nachzuweisen, während im Aufwärtszweig bereits bei $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar N_2 nachgewiesen werden kann.

Ein gegenteiliges Bild zeigt sich bei der NO - Rate. Während beim Aufwärtszweig NO erst oberhalb von $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar meßbar ist und dann rasch ansteigt, fällt die NO - Rate im Abwärtszweig nur langsam ab und ist bis zu einem Sauerstoffdruck von $6 \cdot 10^{-7}$ mbar nachweisbar. Hier kommt es zu einer deutlichen Selektivitätsänderung zugunsten der NO - Bildung. Bei kleinen Sauerstoffdrücken, bei denen die NO - Produktion ursprünglich nur sehr schwach ist, ist dieses Verhalten am deutlichsten ausgeprägt. Die NO - Produktion dominiert in diesem Fall im Abwärtszweig der Messung.

Bei einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar ist der Effekt noch deutlicher ausgeprägt (Abbildung 5.3c). Im Abwärtszweig ist unterhalb von $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar kein N_2 mehr nachzuweisen. Demgegenüber bleibt die NO - Rate bei fallendem p_{O_2} konstant oder steigt geringfügig. Erst bei kleinerem Sauerstoffdruck fällt sie langsam ab. Die Selektivitätsänderung ist dann so stark, daß sich das Verhältnis der Produkte ins Gegenteil verkehrt hat.

Der Vergleich der drei Messungen zeigt, daß der Effekt der Selektivitätsänderung mit steigendem Ammoniakdruck stärker wird. Bei geringem Ammoniakdruck ist keine Selektivitätsänderung innerhalb der Meßzeit zu erkennen. Langzeitmessungen mit LEED zeigten nach einer Stunde bei $T = 550$ K, $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar und $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar nur eine schwache Veränderung gegenüber der Pt(533) - Fläche, der Restrukturierungsprozeß ist schwach ausgeprägt und langsam. Oberhalb von $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar findet man eine deutliche Restrukturierung der Oberfläche. Der Umbau der Oberfläche erfolgt bei 550 K bei Sauerstoffüberschuß und ist irreversibel bezüglich Partialdruckänderungen. Daher ist die Probe im Zweig mit steigendem p_{O_2} unterhalb eines bestimmten p_{O_2} nicht restrukturiert, die Strukturänderung

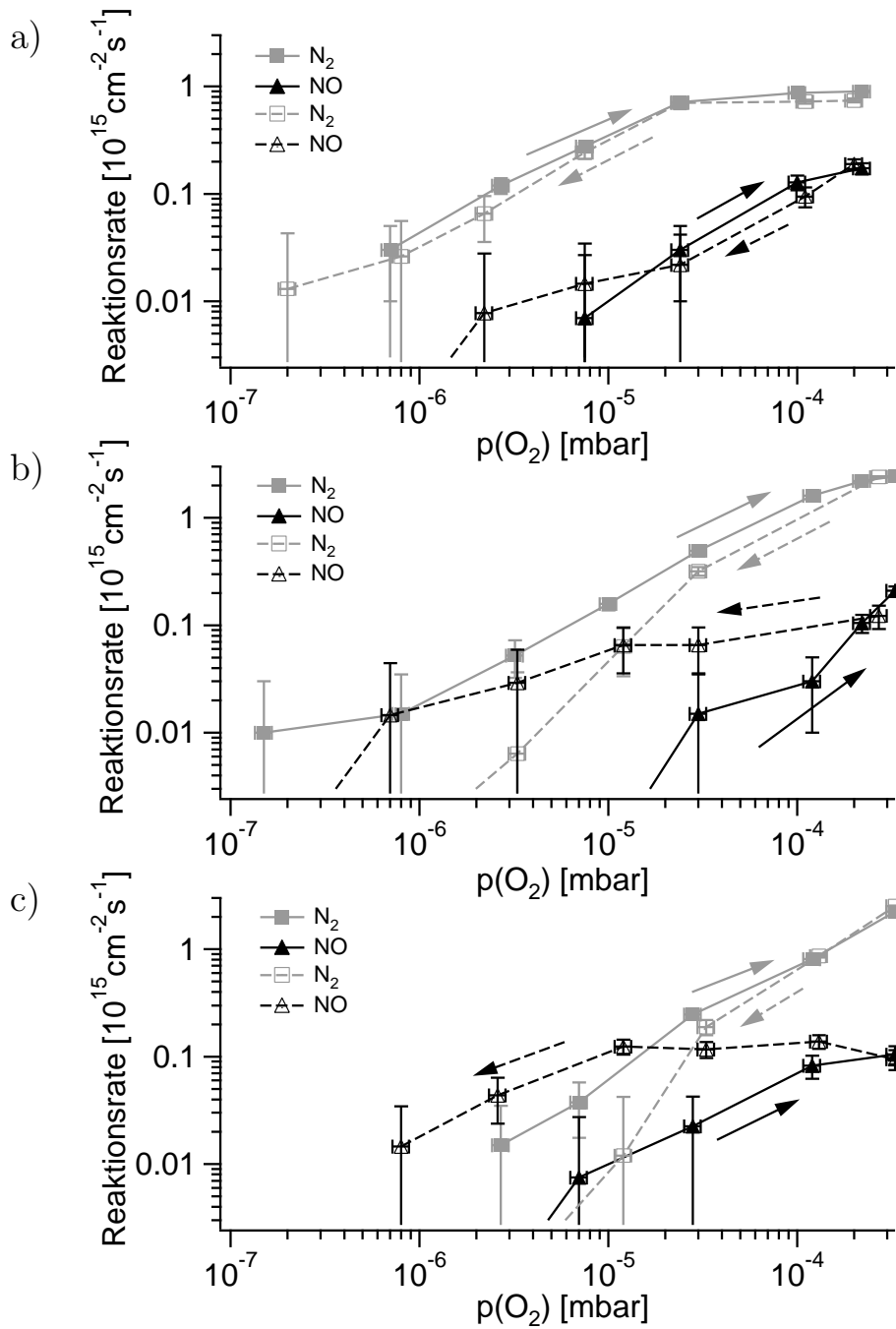


Abbildung 5.3: Effekt einer reaktionsinduzierten, druckabhängigen Substratveränderung auf die katalytische Aktivität von Pt(533); N_2 - und NO - Produktion in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei steigendem p_{O_2} (durchgezogene Linie) und fallendem p_{O_2} (gestrichelte Linie) bei 550 K und einem Ammoniakdruck von a) $1 \cdot 10^{-5}$ mbar , b) $3 \cdot 10^{-5}$ mbar und c) $1 \cdot 10^{-4}$ mbar

erfolgt erst bei hohem Sauerstoffdruck. Die Ratenänderung, die aufgrund dieses Prozesses im Laufe der Zeit bei konstant gehaltenen Partialdrücken der Edukte auftritt, ist dabei deutlich als transientes Verhalten im QMS zu verfolgen.

Abbildung 5.4 zeigt diesen zeitlichen Verlauf für die Messung bei $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Bei Erhöhung von p_{O_2} von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar auf $1 \cdot 10^{-4}$ mbar steigt die N_2 - Rate steil an, fällt anschließend zurück und pendelt sich auf einem tieferen Wert als dem zunächst erreichten ein. Die NO - Rate steigt zunächst auch steil an und steigt anschließend langsam weiter und pendelt sich auf einem höheren Wert als zu Beginn der p_{O_2} - Erhöhung ein. Bei Erhöhung von p_{O_2} auf $3 \cdot 10^{-4}$ mbar wiederholt sich der Prozeß. Der Grad der Restrukturierung steigt also offenbar mit dem Sauerstoffdruck.

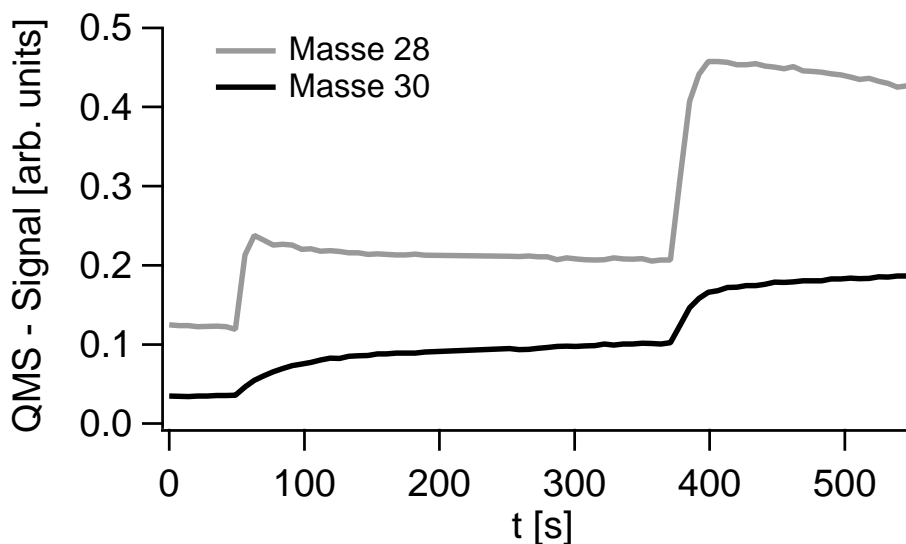


Abbildung 5.4: Änderung der Raten von N_2 und NO mit der Zeit bei reaktions-induzierter Restrukturierung von $\text{Pt}(533)$ bei zwei stufenweisen Erhöhungen des Sauerstoffdruckes einmal von anfangs $3 \cdot 10^{-5}$ mbar auf $1 \cdot 10^{-4}$ mbar zwischen 50s und 60s und zum zweiten auf $3 \cdot 10^{-4}$ mbar zwischen 380s und 395s.

Experimentelle Bedingungen: $T = 550$ K, $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar

Im Meßzweig mit fallendem p_{O_2} bleibt die Restrukturierung der Oberfläche erhalten und die Selektivität der Reaktion ist deutlich zugunsten der NO - Produktion verschoben. Besonders stark wirkt sich dies bei geringem Sauerstoffdruck aus. Hier

ist auf der einfach gestuften Pt(533) - Oberfläche nur N_2 - Produktion, bei restrukturierter, doppelt gestufter Oberfläche nur NO - Produktion nachweisbar.

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den temperaturabhängigen Messungen, bei denen die Hystereseeffekte bei hohem Ammoniakpartialdruck stärker ausgeprägt sind als bei geringem. In den Abbildungen 4.5 und 4.6 ist zu erkennen, daß sich bei höherem p_{NH_3} die Hysterese über ein größeres Temperaturintervall erstreckt, das sich hin zu höheren Temperaturen verschiebt. Der Effekt verringerter N_2 - Produktion und gesteigerter NO - Produktion wird dabei stärker, d. h. die relativen Ratenunterschiede zwischen Heiz - und Kühlzweig im Hysteresebereich steigen mit dem Ammoniakpartialdruck.

Die Selektivitätsänderung ist unter Versuchsbedingungen am ausgeprägtesten, bei denen die N_2 - Produktion stark bevorzugt ist. Daher ist bei höherer Temperatur ein geringerer Effekt zu erwarten als bei geringerer Temperatur. Abbildung 5.5 zeigt die Ratenverläufe bei 625 K.

In Abbildung 5.5a beträgt der Ammoniakdruck $3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Bei diesem Druck zeigte sich bei 550 K bereits eine starke Selektivitätsänderung. Bei 625 K ist dies kaum zu beobachten. Die N_2 - Rate verhält sich im fallenden Ast der Messung ähnlich wie im steigenden, die NO - Rate liegt unterhalb von $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar im abfallenden Ast nur etwas höher als im ansteigendem Ast. Der Unterschied liegt jedoch nahezu im Bereich der Meßungenauigkeit.

Deutliche Hystereseeffekte sind in Abbildung 5.5b bei einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar zu erkennen. Die NO - Raten liegen im abfallenden Ast unterhalb von $p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar wesentlich höher als im ansteigenden Ast. Bei dem gleichen Partialdruckverhältnis $p_{NH_3} : p_{O_2}$ von 3 : 1 wie in Abbildung 5.5a ist hier der Hystereseeffekt deutlich stärker, d. h. der Gesamtdruck hat offenbar einen starken Einfluß auf die Restrukturierung. Bemerkenswert ist, daß die N_2 - Rate fast keine Hysterese aufweist und sich im wesentlichen nur die NO - Bildung ändert.

Bei 625 K ist die Restrukturierung der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen nicht mehr irreversibel. Bei Sauerstoffüberschuß bildet sich wieder die einfach gestufte

Pt(533) - Struktur. Daher beobachtet man nur für $p_{NH_3} > p_{O_2}$ eine leichte Hysterese bei der NO - Rate.

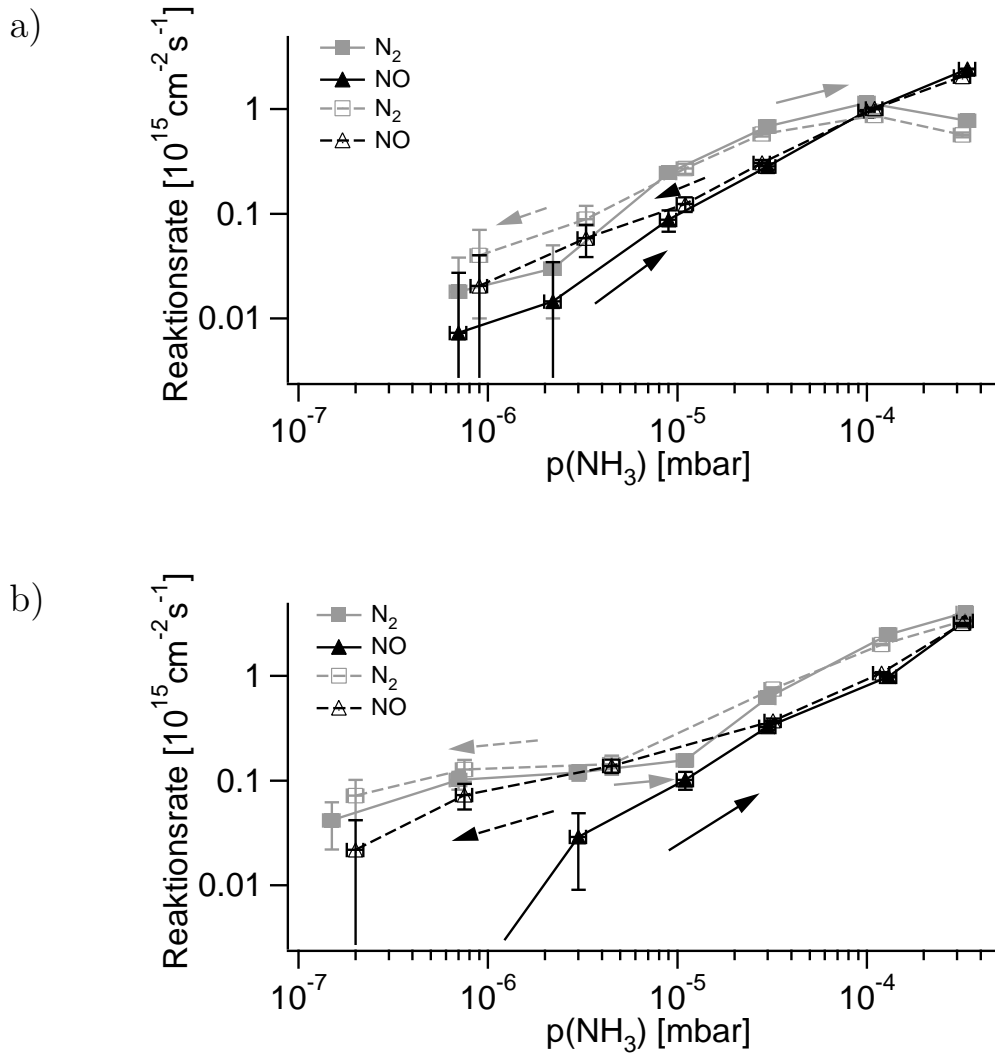


Abbildung 5.5: Einfluß der Temperatur auf die reaktionsinduzierte Restrukturierung von Pt(533). Gezeigt sind die N_2 - und die NO - Produktion in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei steigendem p_{O_2} (durchgezogene Linie) und fallendem p_{O_2} (gestrichelte Linie) bei 625 K und einem Ammoniakdruck von a) $3 \cdot 10^{-5}$ mbar und b) $1 \cdot 10^{-4}$ mbar.

5.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Bei Oberflächenrekonstruktionen von Metallen unterscheidet man zwei Typen von Prozessen [54]. Das sogenannte thermische Ätzen bezeichnet alle Rekonstruktionen, die in Abwesenheit von chemischen Reaktionen von Adsorbaten auftreten. Sie treten bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes des Metalls auf. Die Oberflächenatome haben eine hohe Beweglichkeit und können eine energetisch günstige Oberflächenstruktur aufbauen. Dabei handelt es sich häufig um Facettierungen der Oberfläche. In diese Gruppe gehören auch Rekonstruktionen, die nur in Anwesenheit eines bestimmten Gases auftreten. Dabei wird die Rekonstruktion durch das adsorbierte Gas thermodynamisch stabilisiert.

Unter katalyschem Ätzen versteht man die Ausbildung von Oberflächenrekonstruktionen, die nur auftreten, wenn Spezies aus der Gasphase auf der Oberfläche miteinander reagieren. Die Rekonstruktionen resultieren dabei aus Wechselwirkungen der Oberflächenatome mit Spezies, die während dieser Reaktion auftreten. Solche Effekte zeigen sich oft bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes des Metalles. Häufig kommt es dabei zu einem deutlichen Masseverlust. Die entstehenden Oberflächenstrukturen sind keine Zustände geringster Energie, da die katalytische Reaktion das System oft fernab des thermodynamischen Gleichgewichtes hält [55]. Die Effekte treten nur unter Reaktionsbedingungen auf, die Anwesenheit nur eines Reaktanden oder Produktes bewirkt keine signifikante Änderung der Oberflächenstruktur [56].

Es gibt zwei grundsätzliche Theorien für den Mechanismus des katalytischen Ätzens [54]. Die eine geht von ähnlichen Mechanismen aus, wie sie auch beim thermischen Ätzen stattfinden. Die Rekonstruktion erfolgt demnach durch Oberflächendiffusion zum Beispiel von Metalloxiden. Der Unterschied zum thermischen Ätzen besteht in der Betrachtung von Temperaturgradienten auf der Oberfläche, die durch ungleichmäßige Verteilung der Reaktionswärme aufgrund unterschiedlich aktiver Oberflächenbereiche entstehen und zu einer Oberflächenstruktur fern vom thermodynamischen Gleichgewicht führen [57] [58].

Die zweite Theorie macht freie Radikale, die während der Reaktion entstehen, für die Rekonstruktionen verantwortlich [56] [59]. Sie reagieren mit Metallatomen der Oberfläche und bilden bewegliche, metastabile Übergangprodukte. Diese freien Radikale existieren nur unter Reaktionsbedingungen, so daß der resultierende Effekt nicht mit der Summe der Aktionen der einzelnen Gase übereinstimmt.

Das thermische Modell weist einige Schwächen auf. So kann zum Beispiel mit beweglichen Platinoxiden nicht erklärt werden, warum sich auf Platin bei der Ammoniakoxidation signifikant andere Oberflächenstrukturen ergeben als bei der Propanoloxidation, obwohl beide Reaktionen im gleichen Reaktortyp durchgeführt wurden [3]. Auch der starke Materialverlust der bei der Ammoniakoxidation [60], aber nicht bei der HCN - Synthese auftritt [61], obwohl die Sauerstoffkonzentrationen in beiden Fällen ähnlich sind, kann nicht erklärt werden.

Das Modell der freien Radikale hat diese Probleme nicht und steht in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden experimentellen Daten. Es erklärt auch unterschiedliches Verhalten der Oberfläche in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktanden, denn die Bildung von freien Radikalen ist eine Funktion des Mischungsverhältnisses. Auch benötigt es keine Temperaturgradienten oder unterschiedlich reaktive und ungleichmäßig verteilte Oberflächenregionen.

Eine Stufenverdopplung auf gestuften Pt(111) - Oberflächen mit einer (100) - Stufenorientierung in Anwesenheit von Sauerstoff wurde bereits früher gefunden [2], allerdings unter anderen Meßbedingungen bei einem Sauerstoffdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer deutlich höheren Temperatur von $T = 1120$ K. Dies läßt darauf schließen, daß die Sauerstoffadsorption bei der Stufenverdopplung die treibende Kraft darstellt. Die Adsorptionsenergie könnte bei der Sauerstoffadsorption auf den (100) - Stufen mit doppelter Höhe erhöht sein und so die Doppelstufung zur thermodynamisch bevorzugten Oberflächenstruktur werden. Ein Vergleich der Adsorptionsenergien auf Pt(111) und Pt(100) liefert keine Bestätigung für diese Annahme. In beiden Fällen liegt die Adsorptionsenergie bei ähnlichen Werten im Bereich von 160 kJ - 200 kJ [11] [47]. Da sich aber die Adsorptionsplätze auf den Doppelstufen durch die Nähe der nächsten (111) - Terrasse von denen auf Pt(100) - Flächen unterscheiden, kann

eine Stabilisierung der Doppelstufenstruktur durch Sauerstoffadsorption an diesen Plätzen auch nicht ausgeschlossen werden.

Nimmt man an, daß die Stufenhöhenverdopplung durch Sauerstoff induziert ist, so erklärt die an den Stufenkanten erhöhte Sauerstoffbedeckung auch die Änderung der Selektivität zu einer verstärkten NO - Produktion. Ein weiterer möglicher Grund für die Selektivitätsänderung ist die für die Zersetzung von NO günstige Struktur der Pt(100) - Oberfläche, die nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität auch bei der Produktion von NO besonders aktiv sein sollte. Auf Pt(100) besetzen bei adsorbiertem NO im dissoziativen Übergangszustand sowohl das Sauerstoffatom als auch das Stickstoffatom jeweils eine Brückenposition zwischen zwei Platinatomen [62], wie es in Abbildung 5.6 a) schematisch dargestellt ist. Aus diesem Zustand kann das NO - Molekül leicht zerfallen. Auf anders orientierten Pt - Oberflächen ist dieser Übergangszustand so nicht möglich, da dort andere Pt - Pt - Atomabstände vorliegen und ein solcher Übergangszustand energetisch ungünstig ist.

Bezüglich der Umgebung der (100) - Stufenplätze unterscheidet sich die ursprüngliche Pt(533) - Oberfläche deutlich von der restrukturierten Oberfläche mit den Doppelstufen. Auf den (100) - Plätzen der einfach gestuften Pt(533) - Fläche gibt es keine Plätze, die eine NO - Konfiguration wie in Abbildung 5.6 a) erlauben. Ähnlich geartete Plätze stellen die Brückenplätze auf der Stufenkante dar. Diese Plätze werden jedoch von Sauerstoffatomen bevorzugt, wie Rechnungen von W. Offermans gezeigt haben. Stickstoffatome hingegen bevorzugen fcc - Terrassenplätze [63] (vgl. Abbildung 5.6 b).

Anders sieht es auf der restrukturierten Fläche aus, wie Abbildung 5.6 c) zeigt. Hier gibt es Brückenplätze, die denen auf Pt(100) sehr ähnlich sind. Daher sollte die NO - Produktion auf der doppelt gestuften Oberfläche deutlich begünstigt sein.

Die Betrachtung der Abhängigkeit des Temperaturbereiches der Restrukturierung von den Partialdrücken der Reaktanden und vom Gesamtdruck läßt einige Rückschlüsse zu. Sowohl die Starttemperatur als auch die Endtemperatur der Restrukturierung verschiebt sich mit steigendem Sauerstoffanteil hin zu tieferen Temperaturen.

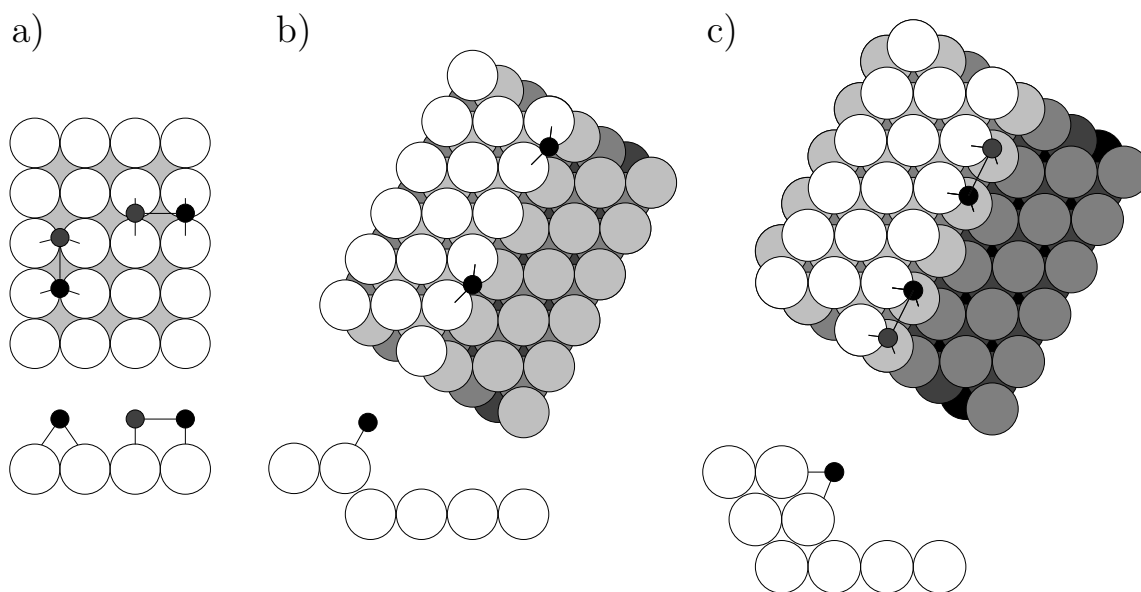


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung von Adsorptionsplätzen auf Pt(533): a) Übergangszustand bei der Dissoziation von NO auf Pt(100) [62], b) O auf den Stufenkanten von Pt(533) [63] und c) möglicher Übergangszustand bei der Dissoziation von NO auf (100) - ähnlichen Plätzen auf doppelgestuftem Pt(533)

Das zeigt, daß der Sauerstoff allein nicht die Doppelstufung thermodynamisch stabilisiert, denn dann müßte sich der Existenzbereich der Restrukturierung mit dem Sauerstoffanteil und damit mit der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche hin zu hohen Temperaturen ausweiten. Es sind also zur Stabilisierung der Restrukturierung auch stickstoffhaltige Spezies notwendig, was sich auch daran zeigt, daß sich der Existenzbereich der Restrukturierung mit dem NH_3 - Anteil hin zu hohen Temperaturen ausweitete. Dies wird auch durch Erhöhung des Gesamtdruckes unter Beibehaltung des Partialdruckverhältnisses bewirkt. Die Rechnungen in Kapitel 6 zeigen, daß sich dabei auch die NH_3 - Bedeckung der Oberfläche erhöht. Die Abhängigkeit der Starttemperatur vom Partialdruckverhältnis sowie vom Gesamtdruck zeigt, daß eine zu hohe Bedeckung mit stickstoffhaltigen Spezies die Restrukturierung verhindert.

Diese Aussage wird auch durch Betrachtung der Produkte gestützt. Die Restrukturierung beginnt immer bei einer Temperatur, bei der die NO - Produktion gerade

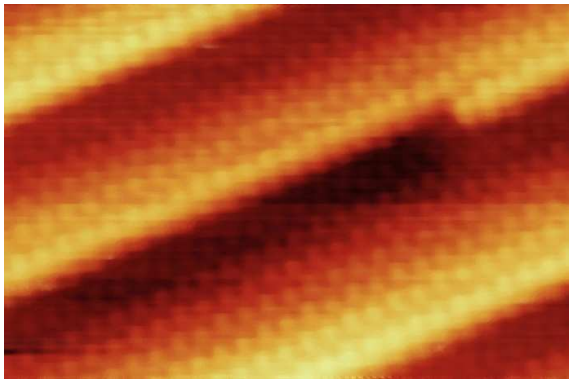
einsetzt und die Stickstoffproduktion knapp unterhalb ihres Maximums liegt. Sie endet bei einer Temperatur, bei der die Stickstoffproduktion ähnlich hoch ist wie bei der Starttemperatur. Der Temperaturbereich der Restrukturierung vergrößert bzw. verkleinert sich bei Variation der Partialdrücke der Reaktanden parallel zum Temperaturbereich dominierender Stickstoffproduktion. All dies deutet darauf hin, daß beim Auftreten der Restrukturierung immer ähnliche Bedeckungen insbesondere mit stickstoffhaltigen Spezies vorliegen. Die Bedeckung mit sauerstoffhaltigen Spezies ist dabei deutlich geringer als die Bedeckung mit stickstoffhaltigen Spezies, da die N_2 - Produktion dominiert. Inwiefern eine thermodynamische Stabilisierung die Restrukturierung bereits vollständig erklärt, bleibt noch nachzuweisen.

5.2 Adsorbatinduzierte Restrukturierung der Pt(443) - Oberfläche

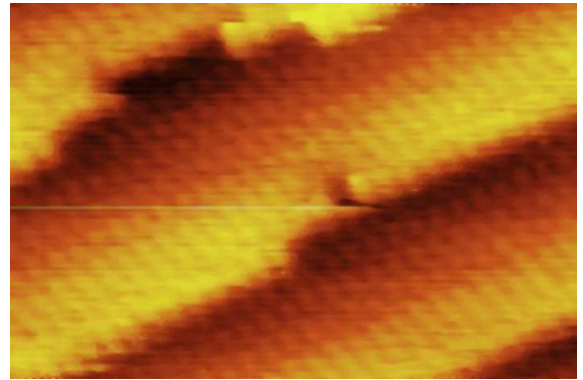
5.2.1 Experimenteller Befund

Bei Raumtemperatur sind unter Vakuumbedingungen die Platinatome auf der Pt(443) - Oberfläche weitgehend immobil. Bei STM - Experimenten mit atomarer Auflösung war festzustellen, daß sich selbst Atome auf Kinkenplätzen, die am schwächsten gebunden sind, in einem Zeitraum von 10 - 15 Minuten nicht von der Stelle bewegten.

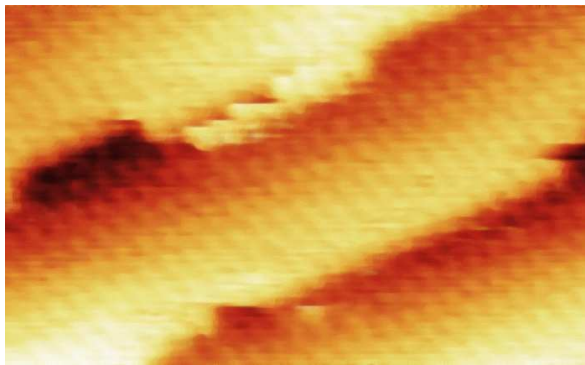
Dieses Verhalten ändert sich dramatisch unter Einfluß von Ammoniak. Die in Abbildung 5.7 dargestellten STM - Bilder zeigen die Veränderungen der Pt(443) - Oberfläche bei 300 K und einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Bild a) zeigt die Oberfläche zum Start der Messung unmittelbar nach Ende der Reinigungsprozedur noch unter Vakuumbedingungen. Die Fläche ist wohlgeordnet, die Stufenkanten sind glatt. Bild b) zeigt die Oberfläche nach 3 Minuten bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar. An einigen Stellen sind einzelne oder mehrere Atome aus den Stufenkanten herausgelöst. In Bild c) zeigt die Oberfläche nach fünf Minuten einen ähnlichen Zustand.



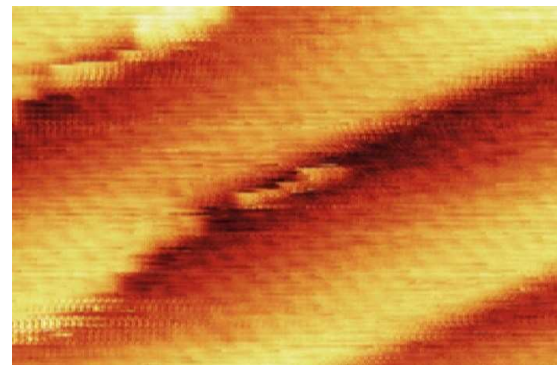
a) frisch gereinigte Pt(443) - Oberfläche



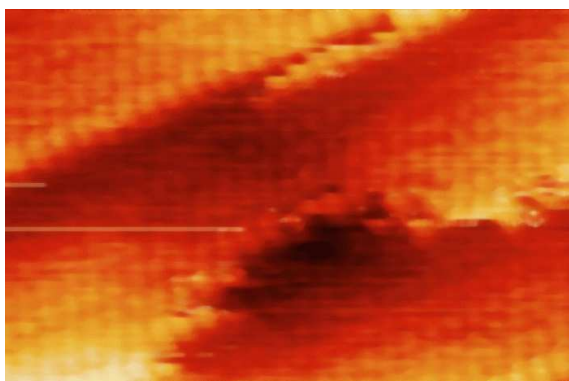
b) nach 3 min bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar



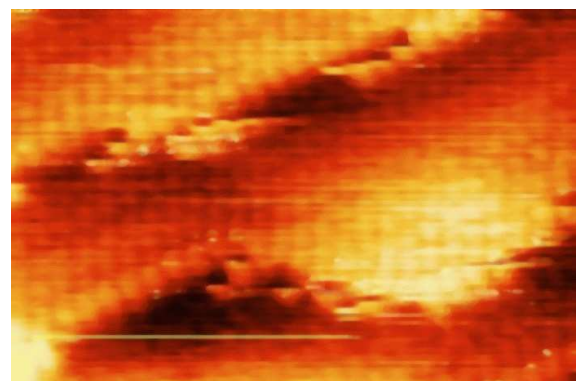
c) nach 5 min bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar



d) nach 7 min bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar



e) nach 10 min bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar



f) nach 12 min bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar

Abbildung 5.7: Veränderung der Pt(443) - Oberfläche bei Raumtemperatur und einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar mit der Zeit

Hier erkennt man eine kleine Gruppe von Atomen, die an eine Stufenkante angelagert sind. Auffällig ist, daß einige von ihnen nur halb aufgenommen wurden. Dieser Effekt entsteht, wenn ein Atom während des Rasterns von einer Zeile zur nächsten seine Position verändert hat. Die Atome bewegen sich entlang der Stufenkanten und ändern ihre Position im Zeitraum von einigen Sekunden. Auch in Bild d) nach sieben Minuten sind solche beweglichen Atome zu sehen.

Nach zehn Minuten in Bild e) und 12 Minuten in Bild f) sind bereits tiefere Einkerbungen in den Stufenkanten von zwei bis drei Atomreihen zu erkennen. Auch die aufgrund ihrer Mobilität nur halb abgebildeten Atome sind wieder zu sehen. Ihr Auftreten ist auf die Stufenkanten beschränkt. Demnach scheinen sich die Atome entlang der Kanten zu bewegen. Neben den Einkerbungen haben sich auch Ausbuchtungen aus der ursprünglichen Stufenkante ausgebildet. Die aus den Stufenkanten herausgelösten Atome sammeln sich an anderen Stellen zu größeren Gruppen und lagern sich an die Stufenkanten an.

Abbildung 5.8 zeigt die Oberfläche in einem größeren Ausschnitt. An allen Stufen wurden an einigen Stellen größere Mengen von Atomen aus der Stufenschicht herausgelöst und an anderer Stelle wiederum in größeren Gruppen angelagert. Die ehemals geradlinigen Stufen mäandern nun stark. Die Tatsache, daß das Erscheinen von nur teilweise abgebildeten Atomen auf die Stufenkanten beschränkt ist, läßt den Schluß zu, daß sich die Atome nur auf ihren Stufen entlang der Stufenkante bewegen, also ihre Terrassen nicht verlassen, oder, falls sie die Stufenbarriere doch überwinden, sich sehr schnell im Vergleich zur Rastergeschwindigkeit zur nächsten Stufenkante bewegen, bevor sie auf den jeweiligen Terrassen detektiert werden können.

Um sicherzugehen, daß dieser Effekt nicht auf Wechselwirkungen der Probe mit der Tunnelspitze zurückzuführen ist, wurde anschließend mehrfach die Scanposition um mehrere hundert nm variiert. Dabei wurden an allen Positionen mäandrierende Stufenkanten wie in Abbildung 5.8 gefunden. Dieser Effekt tritt also unabhängig von der Anwesenheit der Tunnelspitze auf.

Anschließende Messungen mit LEED zeigten keine Veränderung gegenüber dem zu

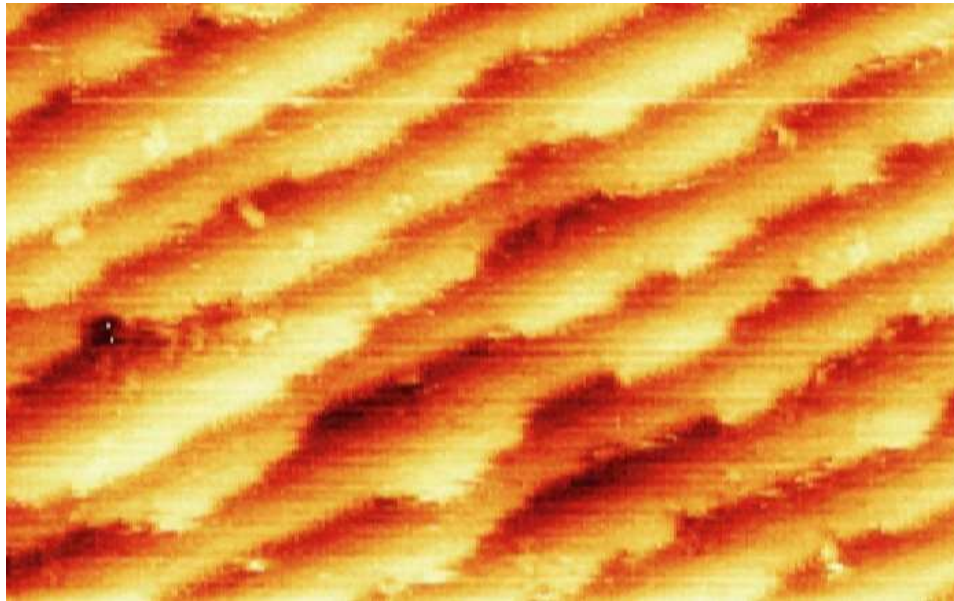


Abbildung 5.8: Mäandern der Pt(443) - Oberfläche unter Ammoniakwirkung. Das Bild wurde bei Raumtemperatur nach 15 Minuten bei einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgenommen. Größe des Bildausschnittes: $150\text{\AA} \times 95\text{\AA}$

Beginn aufgenommenen LEED - Bild. Folglich ist der mittlere Stufenabstand unverändert, und der Effekt ist auf atomare Größenordnungen beschränkt. Auch dies spricht dafür, daß die aus der Stufenkante herausgelösten Platinatome ihre Terrasse nicht verlassen und sich entlang der Stufenkante eine kurze Strecke der Größenordnung 1nm entfernt in Gruppen an die Stufenkante anlagern und Ausbuchtungen bilden.

Nach etwa 30 Minuten kommt der Stufenumbau zum Erliegen und die Form der Stufenkanten verändert sich nicht mehr. Auf den Terrassenflächen bildet sich mit der Zeit eine Überstruktur heraus. Abbildung 5.9 zeigt ein STM - Bild der Oberfläche nach 35 Minuten bei einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Die Struktur ist hexagonal, die Abstände sind doppelt so groß wie die Atomabstände der Pt(111) - Terrassenfläche. Marchini et al. haben derartige Strukturen auf Pt(111) mit dem STM als lokale, schlecht geordnete (2×2) - NH_3 - Überstruktur identifiziert [50].

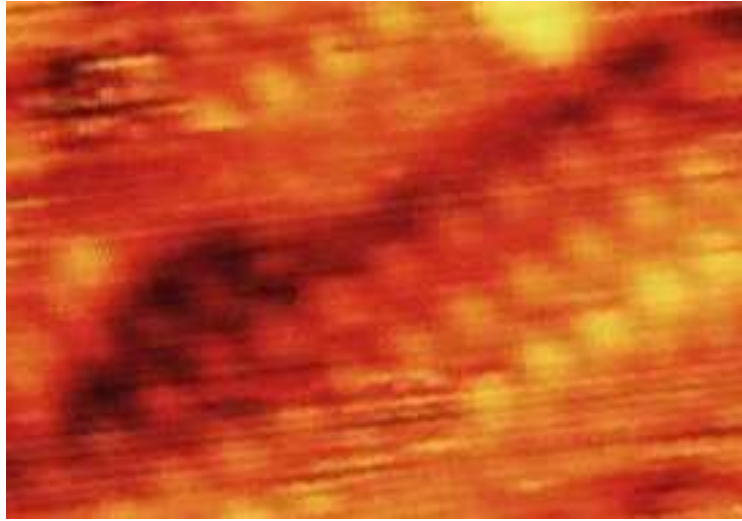


Abbildung 5.9: Ausbildung einer schlecht geordneten (2×2) - NH_3 - Überstruktur auf Pt(443) nach etwa 35 Minuten bei $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar. STM - Bild, $45\text{\AA} \times 30\text{\AA}$

Es war Marchini et al. jedoch nicht gelungen, LEED - Aufnahmen von dieser Überstruktur aufzunehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit war dieser Versuch erfolgreich. Die LEED - Messungen wurden bei einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar durchgeführt. Um die empfindliche Struktur nicht zu zerstören, wurde mit einem geringen Elektronenstrahlstrom von weniger als $0.2 \mu\text{A}$ gearbeitet und der Phosphorschirm mit einer Restlichtverstärkerkamera abgebildet. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Die scharfen Reflexpaare stammen von der gestuften Pt(443) - Oberfläche. Die unscharfen Reflexe auf den halbzahligen Positionen werden durch die Überstruktur hervorgerufen. Sie sind diffus, da die Überstruktur nur schlecht geordnet ist. Die längliche Form der Reflexe wird durch die Stufung der Oberfläche hervorgerufen, die eine anisotrope Ordnung der Adsicht erzwingt.

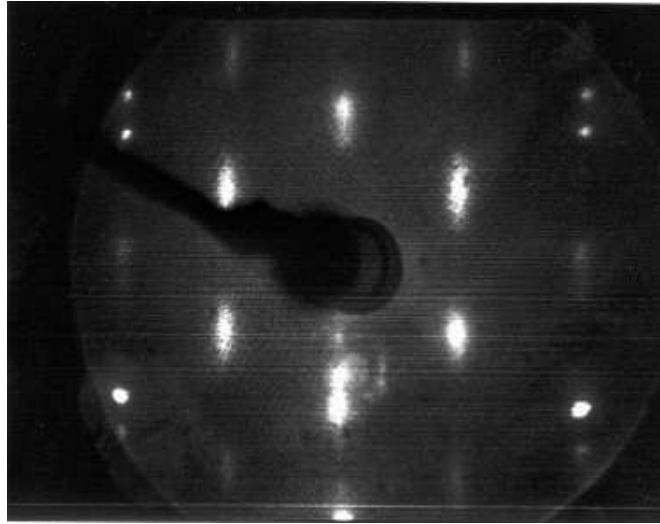


Abbildung 5.10: LEED - Bild (88 eV) der (2×2) - NH_3 - Überstruktur auf Pt(443). Die scharfen Reflexe stammen von der Oberfläche, die diffusen auf den halbzahligen Positionen von der Überstruktur.

5.2.2 Diskussion

Der starke Einfluß von adsorbiertem Ammoniak auf die Stufenstruktur von Pt(443) bei Raumtemperatur ist überraschend. Bei STM - Messungen bei 300 K wurde keine Mobilität der Platinatome unter Vakuumbedingungen gefunden, selbst Atome auf Kinkenplätzen bewegten sich in einem Zeitraum von mehreren Minuten nicht. Die Wechselwirkung von NH_3 mit der Platinoberfläche ist relativ gering, die Aktivierungsenergie der Desorption beträgt etwa 75 kJ/mol. Die Bindungsenergie von NH_3 auf Platin ist nur schwach struktursensitiv [52]. Auch ein unimolekularer Zerfall von NH_3 auf Platin wurde unterhalb von 600 K nie beobachtet.

Betrachtet man den Verlauf der Restrukturierung, so fällt auf, daß die unversehrten Stufenkanten vergleichsweise stabil sind. Es dauert zwei bis drei Minuten, bis die ersten Atome aus den Stufenkanten herausgelöst werden. An diesen Fehlstellen wer-

den anschließend deutlich schneller weitere Atome herausgelöst, einmal entstandene Einbuchtungen wachsen rasch weiter. Die Bindungsstärke der Platinatome im Gitter spielt bei diesem Prozeß eine wichtige Rolle. Stufenatome sind niedriger koordiniert als Atome einer ebenen Oberfläche und damit schwächer gebunden. Am schwächsten gebunden sind Kinkenatome, die nur mit sechs Platinatomen koordiniert sind.

Eine mögliche Erklärung für die Mobilität der Pt - Atome liefern Horch et al., die zeigten, das adsorbierter Wasserstoff auf Pt(110) die Mobilität der Pt - Atome bei Raumtemperatur um einen Faktor 500 erhöht [64]. Dabei bilden sich mobile Pt - H - Komplexe, bei denen der Wasserstoff oben auf dem Platinatom sitzt und als Erhöhung im STM sichtbar wird. Diese Pt - H - Komplexe haben bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von $7 \cdot 10^{-7}$ mbar eine mittlere Lebenszeit von 18 s, was einer Zerfallsenergiebarriere von 0.8 eV entspricht. Die Diffusionsbarriere ist gegenüber Pt - Atomen um etwa 0.16 eV reduziert. Die beobachtete erhöhte Mobilität der Platinatome kann also durch Wasserstoff erklärt werden, wenn wenigstens ein kleiner Teil des adsorbierten Ammoniaks auf der Oberfläche zumindest zu $\text{NH}_{2,ad}$ und H_{ad} zerfällt.

Abbildung 5.11 zeigt eine schematische Darstellung der aufgerauhten Stufenkante. Die Länge der Kantenlinie ist deutlich vergrößert, es gibt also mehr Stufenplätze als bei geraden Stufenkanten. Desweiteren entstehen beim Mäandern der Stufenkanten Stufenplätze mit (100) - Orientierung, und zwar um so mehr, je größer die Korrugation der Stufenkante ist.

Dies läßt darauf schließen, daß es Wechselwirkungen zwischen NH_3 und den Stufenkanten gibt. Wenn diejenigen Adsorptionsplätze auf der Terrasse, die an einer Stufenkante angrenzen, energetisch gegenüber denjenigen auf der freien Terrassenfläche begünstigt wären, dann würde eine einmal entstandene Einbuchtung in der Stufenkante durch hier stärker gebundenes NH_3 thermodynamisch stabilisiert.

Im STM - Bild in Abbildung 5.9 ist zu erkennen, daß sich die NH_3 - Moleküle bei der (2×2) - Überstruktur am Fuß der Stufe ausrichten. Auch die Einbuchtung in der Stufe links im Bild ist mit NH_3 besetzt. Die darüberliegende Stufenfläche ist

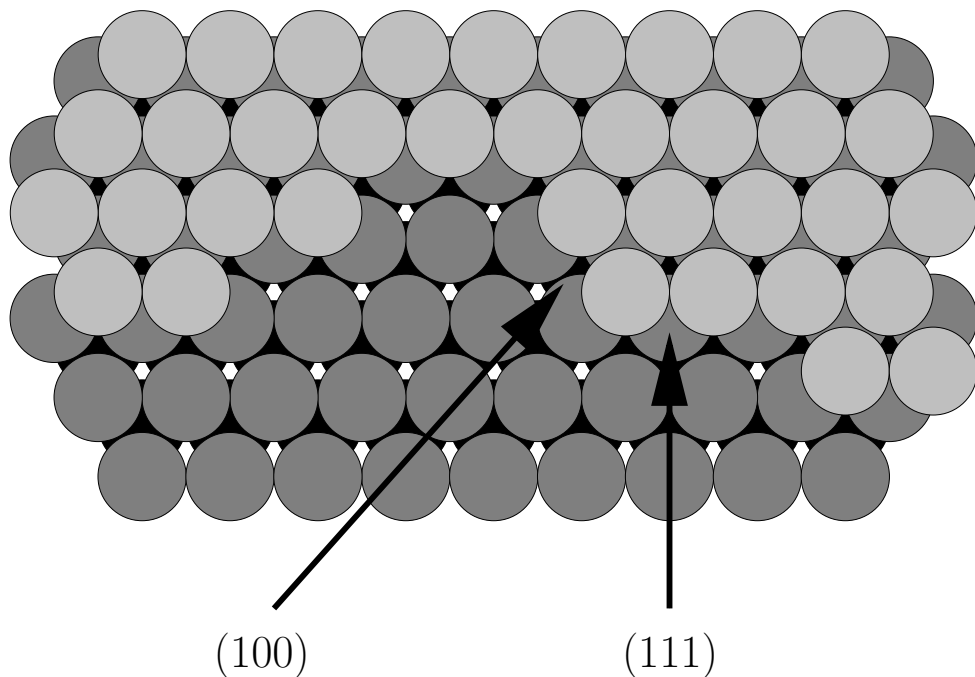


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der restrukturierten Pt(443) - Oberfläche. Durch das Mäandern der Stufenkanten entstehen (100) - orientierte Stufenplätze. Die Gesamtzahl der Stufenplätze ist vergrößert.

an der Kante adsorbatfrei. Dies ist ein Indiz für eine bevorzugte Adsorption an Plätzen zu Fuße von Stufen. Ein weiteres Indiz hierfür ist der Haftkoeffizient von NH_3 auf Platin, der auf gestuften Flächen deutlich größer ist als auf nicht gestuften Flächen [52]. Der höchste Haftkoeffizient wurde auf der sehr rauhen Pt(210) - Fläche gefunden, der geringste auf Pt(111). Der Unterschied betrug dabei einen Faktor 10 [52].

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung der restrukturierten Stufenkanten besteht darin, daß auch bei Raumtemperatur ein geringer Teil der NH_3 - Moleküle zerfällt. Wenn nun der atomare Stickstoff bevorzugt (100) - orientierte Adsorptionsplätze besetzen würde, käme es wiederum zu einer thermodynamischen Stabilisierung einer einmal entstandenen Einbuchtung. Rechnungen von W. Offermans zeigen

allerdings, daß N - Atome bevorzugt fcc - Terrassenplätze besetzen [63]. Aber auch ein Stickstoffatom, daß den fcc - Platz besetzt, den ein Platinatom aus der Stufenkante gerade verlassen hat, würde die gerade entstandene Einbuchtung stabilisieren, wenn es auf diesem Platz fester gebunden wäre als auf fcc - Plätzen auf der freien Terrasse. An dieser Stelle sind weitere Rechnungen erforderlich.

Im Prinzip sollte sich der zuletzt skizzierte Mechanismus, der auf der Dissoziation von NH_3 beruht, leicht von dem eingangs entworfenen unterscheiden lassen, da im 2. Mechanismus in einem thermischen Desorptionsexperiment die Zerfallsprodukte N_2 und H_2 auftreten würden. Aus experimentellen Gründen war ein solches TDS - Experiment hier nicht realisierbar, so daß, solange es keine eindeutigen Belege für die Abwesenheit von dissoziierten NH_3 - Adsorbaten gibt, weiterhin beide Mechanismen in Betracht gezogen werden sollten. Zumindest der Zerfall von $\text{NH}_{3,ad}$ in $\text{NH}_{2,ad}$ und H_{ad} ist sehr wahrscheinlich, da die gegenüber Vakuumbedingungen deutlich erhöhte Mobilität der Platinatome auf die Anwesenheit von freien H - Atomen auf der Oberfläche hindeutet.

Kapitel 6

Numerische Modellierung der Ammoniakoxidation

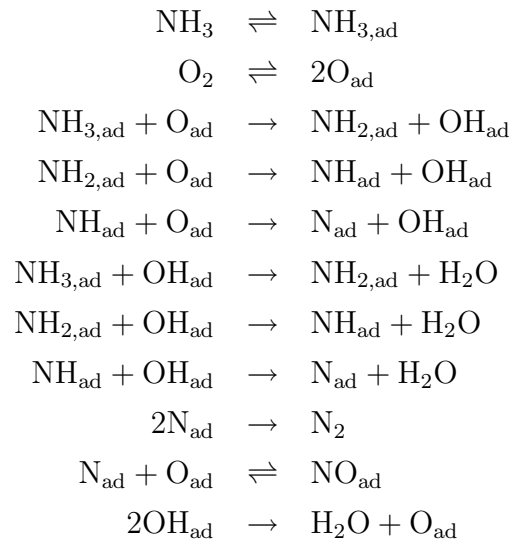
In Kapitel 4 wurde die Kinetik der Reaktionssysteme $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(533)$ und $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(443)$ untersucht. Dabei wurden die Reaktionskanäle N_2 und NO gefunden, im Gegensatz zu Messungen bei hohem Druck > 1 mbar [5] [6] [9] konnte jedoch kein N_2O nachgewiesen werden. Die absolute Reaktionsraten und die Selektivität zeigen eine starke Abhängigkeit von der Proben­temperatur, dem Partialdruckverhältnis, dem Gesamtdruck und der Stufenorientierung der Platin­oberflächen.

Um ein tiefergehendes Verständnis der den Beobachtungen zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen zu erlangen, wird in diesem Kapitel ein realistisches mathematisches Modell durch Differentialgleichungen aufgestellt und eine numerische Simulation der Reaktion durchgeführt. Der Begriff *realistisch* bedeutet hier, daß für die in den Gleichungen auftretenden Konstanten wie Reaktionsgeschwindigkeiten und Haftkoeffizienten experimentelle Werte aus der Literatur verwendet werden. Auf diese Weise können die aus den Simulationen erhaltenen Ergebnisse direkt mit den Experimenten verglichen werden.

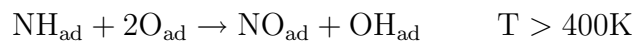
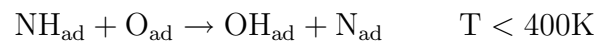
6.1 Das mathematische Modell

6.1.1 Reaktionsgleichungen

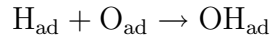
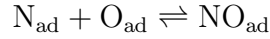
Ausgangspunkt für das hier verwendete Reaktionsgleichungssystem ist das schon in Kapitel 2.1 erwähnte Modell von Mieher und Ho [10]. Es lautet:



Der Zerfall von NH_3 wird dabei durch Wechselwirkung mit Sauerstoff oder OH eingeleitet. Die thermisch aktivierte Dissoziation von Ammoniak wird vernachlässigt. Problematisch dabei ist, daß für die Reaktionen von NH_2 und NH mit O bzw. OH keine kinetischen Daten in der Literatur existieren. Bradley et al. schlagen den Reaktionsweg



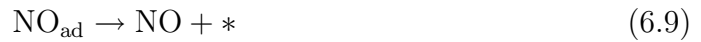
vor, kommen also ohne NH_2 aus. In dem in dieser Arbeit verwendeten Modell wird aus Gründen der Vereinfachung folgender Reaktionsweg verwendet:



Dabei wird davon ausgegangen, daß die Reaktion von NH_3 mit O geschwindigkeitsbestimmend ist, während die Zwischenprodukte NH_2 und NH , die aufgrund ihrer geringeren Adsorptionsenergie [63] mobiler und reaktiver als NH_3 sind, rasch mit Sauerstoff weiterreagieren. Diese Annahme wird durch den hohen reaktiven Haftkoeffizienten von NH_3 bei Sauerstoffüberschuß, der auf Pt(533) bei 0.2 und auf Pt(443) bei 0.15 liegt (vgl. Kapitel 4.2.3), den geringen reaktiven Haftkoeffizienten kleiner als 0.05 auf beiden Oberflächen bei Ammoniaküberschuß sowie die sehr geringen Zerfallsraten für NH_3 in Abwesenheit von Sauerstoff gestützt. Die von Bradley gefundene Temperaturabhängigkeit bei der NO - und OH - Produktion ergibt sich hier aus der deutlich niedrigeren Aktivierungsenergie für die OH - Produktion im Vergleich zur NO - Produktion.

Insgesamt dienen die folgenden vereinfachten Modellgleichungen als Grundlage für mathematische Modell der Ammoniakoxidation.





Die Gleichungen (6.1) und (6.2) beschreiben die Adsorption von O_2 und NH_3 . Dabei werden freie Adsorptionsplätze durch $*$ gekennzeichnet. Bei der Adsorption von O_2 wird davon ausgegangen, daß es sofort dissoziiert. NH_3 adsorbiert zunächst als Molekül. Für die Dissoziation von NH_3 wird als dominanter Reaktionskanal die Reaktion mit chemisorbiertem Sauerstoff, der ein Wasserstoffatom abzieht, und ein anschließender schneller Zerfall des verbleibenden NH_2 angenommen. Diesen Vorgang beschreibt Gleichung (6.3).

Die Bildung von Wasser, welches oberhalb von 150 K sofort von der Oberfläche desorbiert, erfolgt durch die Reaktion von adsorbiertem Sauerstoff mit zwei adsorbierten Wasserstoffatomen oder durch Reaktion zweier OH - Moleküle. Im Modell wird davon ausgegangen, daß die Addition des ersten Protons ratenlimitierend ist (6.4) und der Schritt (6.6) nur unwesentlich zur H_2O - Bildung beiträgt. Untersuchungen von Wintterlin zeigen, daß die Produktion von Wasser nach Gleichung (6.6) nur bei tiefen Temperaturen unterhalb von 400 K relevant ist [65] [66].

Die adsorbierten Stickstoffatome können entweder miteinander zu N_2 reagieren und desorbieren (6.7) oder mit Sauerstoff NO bilden (6.8). Der NO - Bildungsschritt ist dabei reversibel, denn adsorbiertes NO zerfällt leicht auf Pt(100) [12]. Das NO kann desorbieren (6.9) oder zu N_2O weiterreagieren, das anschließend desorbiert (6.10). Da bei Drücken unter $1 \cdot 10^{-2}$ mbar in keiner Messung N_2O nachgewiesen werden konnte, wird die N_2O - Bildung im Modell nicht berücksichtigt.

Atomarer Wasserstoff rekombiniert zu H_2 und desorbiert im betrachteten Temperaturbereich sofort von der Oberfläche.

6.1.2 Das Differentialgleichungssystem

Die Modellgleichungen in Abschnitt 6.1 liefern Ratengleichungen in Form eines Systems gewöhnlicher gekoppelter Differentialgleichungen. Das Modell beschreibt die isotherme NH_3 - Oxidation an gestuften Platinoberflächen unter Niedrigdruckbedingungen ($p < 1$ mbar), d. h. die N_2O - Bildung wird vernachlässigt. Massentransportprobleme werden nicht berücksichtigt, es wird also ein gradientenfreier 'Rührkesselreaktor' vorausgesetzt.

In diesem Modell wird über die gesamte Oberfläche gemittelt. Dabei wird die betrachtete Modelloberfläche als starr angenommen. Adsorbat - und reaktionsinduzierte Änderungen der Oberflächenstruktur, wie sie in Kapitel 5 besprochen wurden, können daher hier nicht berücksichtigt werden.

Das Modell geht davon aus, daß sich die unterschiedlichen Orientierungen, Pt(533) und Pt(443), dadurch modellieren lassen, daß man nur die strukturempfindlichen Konstanten ändert. Dies sind im wesentlichen die O_2 - Adsorption und die NO - Bildung bzw. der NO - Zerfall. Es wurden auf eins normierte Bedeckungsgrade verwendet. Bei NH_3 und O_2 wurde den auf Pt(111) ermittelten Sättigungsbedeckungen Rechnung getragen.

Da für die hier behandelten Oberflächen keine Literaturdaten bekannt sind, werden die Flächen als eine Überlagerung von Pt(111) und Pt(100) behandelt, wobei für die Reaktivität die (100) - Stufen von Pt(533) verantwortlich gemacht werden. Für die Desorption von O_2 und NH_3 werden die Daten von Pt(111) verwendet. Für die (111) - orientierten Stufen von Pt(443) wird angenommen, daß sich diese ähnlich wie die (100) - orientierten Stufen verhalten.

Es ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_O}{dt} = & 2 \cdot k_1 p_{O_2} (1 - 4 \cdot \theta_O - \theta_{NO} - \theta_N - 3 \cdot \theta_{OH} - 3 \cdot \theta_{NH_3})^2 - k_2 \theta_O^2 \\ & - k_3 \theta_{NH_3} \theta_O \theta_{empty}^2 - k_4 \theta_H \theta_O - k_5 \theta_O \theta_N + k_6 \theta_{NO} \theta_{empty} \end{aligned} \quad (6.12)$$

$$\frac{d\theta_{NH_3}}{dt} = k_7 p_{NH_3} (1 - 4 \cdot \theta_{NH_3} - \theta_{OH}) - k_8 \theta_{NH_3} - k_3 \theta_{NH_3} \theta_O \theta_{empty}^2 \quad (6.13)$$

$$\frac{d\theta_{OH}}{dt} = k_3 \theta_{NH_3} \theta_O \theta_{empty}^2 + k_4 \theta_O \theta_H - k_9 \theta_{OH} \theta_H \quad (6.14)$$

$$\frac{d\theta_H}{dt} = 2 \cdot k_3 \theta_{NH_3} \theta_O \theta_{empty}^2 - k_4 \theta_O \theta_H - k_9 \theta_{OH} \theta_H - k_{10} \theta_H^2 \quad (6.15)$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_3 \theta_{NH_3} \theta_O \theta_{empty}^2 - k_5 \theta_O \theta_N + k_6 \theta_{NO} \theta_{empty} - 2 \cdot k_{11} \theta_N^2 \quad (6.16)$$

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_5 \theta_O \theta_N - k_6 \theta_{NO} \theta_{empty} - k_{12} \theta_{NO} \quad (6.17)$$

$$\theta_{empty} = 1 - 2 \cdot \theta_O - 2 \cdot \theta_N - \theta_{NO} - \theta_{NH_3} \quad (6.18)$$

Die Anzahl der pro Zeiteinheit auf die unbedeckte Fläche adsorbierenden Teilchen berechnet sich aus den Konstanten k_1 und k_7 multipliziert mit dem jeweiligen Partialdruck von O_2 bzw. NH_3 . Die kinetische Gastheorie liefert für die Konstanten folgenden Ausdruck:

$$k_i = \frac{S_i^0}{\sqrt{2\pi m_i k T}} \quad i = 1, 7$$

Dabei ist S_i^0 der Anfangshaftkoeffizient des Gases i , m_i die Masse der Teilchen, k die Boltzmannkonstante und T die Gastemperatur. Der Haftkoeffizient von NH_3 ist von der Dichte der Stufen und Kinken auf der Oberfläche abhängig und liegt

auf Pt(210) um einen Faktor 10 höher als auf Pt(111). Auf gestuften Oberflächen ohne Kinken liegt der Wert dazwischen. Absolute Zahlenwerte existieren nicht [52]. Der höchste im Rahmen dieser Arbeit gemessene reaktive Haftkoeffizient liegt bei 0.23. Die Probertemperatur betrug dabei 625 K. Da bei dieser Temperatur NH_3 auch schnell desorbiert, liegt der gesamte Haftkoeffizient höher. In den Rechnungen wurde ein Wert von 0.47 verwendet, mit dem die besten Resultate erzielt wurden, vor allem für die Sättigungsrate von N_2 , auf die sich der Haftkoeffizient von NH_3 am stärksten auswirkt.

Deutlich komplizierter ist die Bestimmung des Haftkoeffizienten für die dissoziative Sauerstoffadsorption. Er ist abhängig von der Oberflächenorientierung, der Stufendichte und der Oberflächentemperatur.

Für gestufte Pt(111) - Oberflächen errechnet Kuipers [67] unter der Voraussetzung, daß der Sauerstoff bei der dissoziativen Adsorption zunächst einen molekularen Precursorzustand durchlaufen muß und aus diesem heraus auch wieder desorbieren kann, folgende Funktion für den Haftkoeffizienten für Sauerstoff:

$$s_0(\theta_S, T) = (0.27 + 0.1 \cdot \theta_S) \cdot \left(\frac{\nu_d}{\nu_c} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{R \cdot T}} \cdot (1 - \theta_S)^2 + 1\right)^{-1}$$

mit θ_S Bedeckungsgrad der Stufenplätze, ν_c und ν_d die präexponentiellen Faktoren von Desorption und dissoziativer Chemisorption des Precursorzustandes und $\Delta E = E_d - E_c$ die Differenz der Aktivierungsenergie dieser beiden Prozesse. ΔE bestimmte er auf 3 kJ/mol für ein θ_S von 0.05 und den doppelten Wert für $\theta_S = 0.1$. $\frac{\nu_d}{\nu_c}$ wurde durch Anpassung an experimentelle Daten auf 11.7 für $\theta_S = 0.05$ bestimmt.

Gee und Hayden führten Messungen mit einem O_2 - Molekularstrahl auf Pt(533) durch [68] Sie verwendeten einen ähnlichen Ausdruck, um den Haftkoeffizienten von Sauerstoff bei niedriger Strahlenergie < 0.15 eV zu berechnen:

$$s_0 = \alpha \cdot \left(\frac{\nu_d}{\nu_c} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{k_B \cdot T}} + 1 \right)^{-1}$$

wobei α die Haftwahrscheinlichkeit des physisorbierten Precursors ist. Beste Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erhielten sie für $\alpha = 0.33$, $\frac{\nu_d}{\nu_c} = 80$ und $\Delta E = 120\text{meV}$.

Aufbauend auf diese Daten wurde für die Rechnungen dieser Arbeit die Formel von Gee und Hayden mit $\alpha = 0.33$ und $\Delta E = 12\text{kJ/mol}$ verwendet, was etwa 120meV/Molekül entspricht. Da bei 300K im Experiment die thermische Energie der Sauerstoffmoleküle mit etwa 0.025eV niedriger ist, wurde das Verhältnis $\frac{\nu_d}{\nu_c}$ nicht übernommen, sondern aus den experimentellen Werten für den reaktiven Haftkoeffizienten bestimmt. Es muß immer $s_{\text{reac}} < s_0$ gelten. Bei hohen Temperaturen und NH_3 - Überschuß liegt die Gesamtbedeckung nahe Null. Hier sollten s_{reac} und s_0 in etwa übereinstimmen. Ein Vergleich dieser Daten mit den errechneten Haftkoeffizienten ergab gute Übereinstimmung für $\frac{\nu_d}{\nu_c} = 18$.

Der Ausdruck $(1 - 4 \cdot \theta_O - \theta_{NO} - \theta_N - 3 \cdot \theta_{OH} - 3 \cdot \theta_{NH_3})$ in Gleichung 6.12 beschreibt die Anzahl der freien Adsorptionsplätze für die Sauerstoffadsorption. Dabei wird angenommen, daß sowohl die molekularen wie auch die atomaren Spezies die Sauerstoffadsorption inhibieren. Atomar adsorbierter Sauerstoff besetzt auf Pt(111) dreifach koordinierte Adsorptionsplätze und bildet bei hoher Bedeckung eine (2×2) - Überstruktur mit einer Maximalbedeckung von 0.25ML . Die Anwesenheit von adsorbierten Sauerstoffatomen entziehen dem adsorbierenden Sauerstoff daher jeweils 4 Adsorptionsplätze, daher geht diese Bedeckung vierfach in die Rechnung ein. Auch atomar adsorbierter Wasserstoff und Stickstoff besetzen jeweils dreifach koordinierte Plätze. Da hier ein Einfluß auf benachbarte Adsorptionsplätze nicht bekannt ist, wird davon ausgegangen, daß sie dem Sauerstoff jeweils einen Adsorptionsplatz entziehen, daher gehen sie einfach in die Rechnung ein. Die auf 'on top' - Positionen adsorbierten NH_3 - und OH - Moleküle inhibieren auch die drei benachbarten dreifach koordinierten Plätze, gehen also dreifach in die Rechnung ein. NO ,

das bei kleiner Bedeckung auf dreifach koordinierten Plätzen adsorbiert ist, wird mit einem Faktor eins berücksichtigt. Eine höhere Sauerstoffbedeckung von 0.5 an den Stufenkanten [63] sowie eine bevorzugte Adsorption von Sauerstoff wird in diesem vereinfachten Modell nicht berücksichtigt. Es ist damit zu rechnen, daß sich daher insbesondere bei geringen Sauerstoffbedeckungen eine verringerte Reaktivität und eine geringere NO - Produktion als im Experiment ergibt.

Die freien Adsorptionsplätze für NH₃ werden durch den Ausdruck $(1 - 4 \cdot \theta_{NH_3} - \theta_{OH})$ in Gleichung 6.13 beschrieben. Bradley et al. zeigten, daß atomar adsorbierter Sauerstoff die Adsorption von NH₃ nicht inhibiert [1]. Einfluß auf die NH₃ - Adsorption haben nur bereits adsorbiertes NH₃ sowie OH, welches wie NH₃ 'on top' Plätze besetzt [63]. NO besetzt nur bei hohen Bedeckungen 'on top' - Plätze. Da bei eigenen XPS - Messungen von NH₃ und O₂ auf Pt(533) unter Reaktionsbedingungen im Temperaturbereich von 350 K bis 770 K keine NO - Bedeckung nachgewiesen werden konnte, spielt NO bei der NH₃ - Adsorption hier keine Rolle. Da NH₃ oberhalb von 160 K unter Ausbildung einer (2 × 2) - Überstruktur eine Maximalbedeckung von 0.25 erreicht, geht die NH₃ - Bedeckung vierfach in die Berechnung ein. OH besetzt einen 'on top' - Platz und geht einfach in die Rechnung ein. Die Größe θ_{empty} bezeichnet die für den NO - Zerfall relevanten freien Adsorptionsplätze.

Bei allen anderen Reaktionsschritten handelt es sich jeweils um aktivierte Prozesse, deren Temperaturabhängigkeit gegeben ist durch:

$$k_i = \nu_i e^{\frac{E_i}{RT}}$$

mit ν_i : Frequenzfaktor, E_i : molare Aktivierungsenergie, R: allgemeine Gaskonstante und T: Temperatur. Die Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien wurden soweit möglich aus der Literatur entnommen. Da für die NO - Bildung die Pt(100) - Fläche die aktive Orientierung ist und Pt(100) auch sonst deutlich reaktiver als Pt(111) ist, wird im Modell davon ausgegangen, daß die Reaktionsschritte hauptsächlich an den (100) - orientierten Stufenplätzen stattfindet und die Reaktionsprodukte durch Diffusion auf die Terrassenplätze gelangen. Daher wurden für die Rechnungen die Konstanten für Pt(100) verwendet. Alle verwendeten Konstanten sind in Tabelle 6.1

aufgelistet.

Wichtige Fitparameter für die Rechnungen sind die Konstanten für die Reaktion von NH_3 mit atomarem Sauerstoff. XPS - Messungen zeigen, daß eine zuvor erzeugte Sauerstoffbedeckung auf Pt(533) bei Raumtemperatur auch bei geringem Ammoniakdruck innerhalb kurzer Zeit abreagiert. Bereits nach weniger als einer Minuten ist eine Sauerstoffbedeckung von 0.25 ML bei $p_{\text{NH}_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar vollständig abreagiert. Rechnerisch ließ sich dieses Verhalten nur mit einer Aktivierungsenergie für diese Reaktion unterhalb von 85 kJ/mol simulieren. In den Rechnungen

Konstante k_i	Prozeß	Fläche	$\nu_i[\text{s}^{-1}]$	$E_i[\text{kJ mol}^{-1}]$	Referenz
k_1	O_2 - Adsorption	(533)		- 12	[68]
k_2	O_2 - Desorption	(111)	$3.6 \cdot 10^{-13}$	213	[41]
k_3	$\text{NH}_3 + \text{O}$	(533)	$1.5 \cdot 10^{11}$	75	fit
k_4	OH - Bildung	(100)	$1 \cdot 10^{13}$	54	[69]
k_5	NO - Bildung	(100)	$5 \cdot 10^{14}$	88	[70] + fit
k_6	NO - Dissoziation	(100)	$5 \cdot 10^{14}$	100	[70] + fit
k_7	NH_3 - Adsorption	(533)	-	-	*)
k_8	NH_3 - Desorption	(100)	$1 \cdot 10^9$	75	[52]
k_9	H_2O - Bildung	(533)	$1 \cdot 10^{13}$	54	geschätzt
k_{10}	H_2 - Desorption	(100)	$8 \cdot 10^{12}$	96	[69]
k_{11}	N_2 - Desorption	(100)	$1.3 \cdot 10^{11}$	85	[71] [72]
k_{12}	NO - Desorption	(100)	$1.7 \cdot 10^{15}$	155	[12]

Tabelle 6.1: Auflistung aller für die Integration der Modellgleichungen verwendeten Konstanten. *) gemäß kinetischer Gastheorie mit einem Haftkoeffizienten von 0.47 (fit)

wurde eine Aktivierungsenergie von 75 kJ/mol verwendet. Der Frequenzfaktor hat bei tieferen Temperaturen einen starken Einfluß auf die Reaktionsraten, besonders auf die N_2 - Rate. Beste Übereinstimmung mit den Experimenten wurde für $\nu_{NH_3+O} = 1.5 \cdot 10^{11} s^{-1}$ gefunden.

XPS - Messungen an Pt(533) zeigten einen Zerfall von NO ab etwa 350 K. Dieser Vorgang legt nahe, daß gestufte Flächen bei der Dissoziation von NO reaktiver sind als die glatte (100) - Fläche. Daher wird bei den Rechnungen von einer reduzierten Aktivierungsenergie für die NO - Dissoziation ausgegangen. Gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund wurde durch eine Verringerung der Aktivierungsenergie um 17 kJ/mol gegenüber dem Literaturwert erreicht. Gemäß dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität wird auch eine reduzierte Aktivierungsenergie für die NO - Bildung verwendet.

Da bei diesem vereinfachten Modell über alle Oberflächenplätze gemittelt wird, muß bei den oberflächenselektiven Prozessen noch berücksichtigt werden, daß nur ein Teil der Plätze wirklich (100) - Orientierung haben. Dies geschieht hier durch eine Verringerung der Frequenzfaktoren. Dabei wurden für die stark struktursensitiven Prozesse NO - Bildung und NO - Dissoziation um einen Faktor vier verringerte Frequenzfaktoren verwendet.

6.2 $NH_3 + O_2 / Pt(533)$

Alle Ergebniswerte wurden auf folgende Weise berechnet: Für ein festes Wertetripel Temperatur, p_{O_2} , p_{NH_3} wurde jeweils die Rechnung bei unbedeckter Oberfläche gestartet und solange fortgeführt, bis sich keine signifikanten Änderungen von Reaktionsraten und Bedeckungen mehr ergaben. Dann wurde einer der drei Parameter verändert und eine neue Rechnung gestartet. Es handelt sich also bei allen Ergebnissen um stationäre Werte.

6.2.1 Einfluß der Temperatur

In Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse der Rechnungen in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Ammoniakdruck von $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einem Sauerstoffdruck von $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar (a), $1 \cdot 10^{-4}$ mbar (b), $3.3 \cdot 10^{-4}$ mbar (c) dargestellt. Zum Vergleich sind die bei diesen Partialdrücken experimentell gefundenen Werte mit aufgetragen. Die Rechnungen ergeben bei tieferen Temperaturen dominierende N_2 - Produktion und bei höheren Temperaturen dominierende NO - Produktion. Beide Maxima verschieben sich mit steigendem p_{O_2} hin zu tieferen Temperaturen, der Temperaturbereich mit dominierender N_2 - Produktion wird dabei schmaler. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Sowohl die Temperaturen der Maxima als auch die Temperatur, bei der das dominierende Produkt wechselt, werden im Rahmen der Meßgenauigkeit exakt reproduziert.

Etwas anders sieht es bei den absoluten Raten aus. Die Maximalraten sind in den Rechnungen stark vom Sauerstoffdruck abhängig, bei Verdreifachung von p_{O_2} verdreifachen sich in etwa auch die Raten sowohl von N_2 als auch von NO. Im Experiment ist diese Abhängigkeit weniger stark ausgeprägt. Hier verdoppeln sich die Reaktionsraten bei Verdreifachung von p_{O_2} in etwa. Die absoluten Raten stimmen bei Rechnung und Experiment nur bei $p_{O_2} = 3.3 \cdot 10^{-4}$ mbar überein, bei kleineren Sauerstoffdrücken liegen die errechneten Raten zu niedrig. Die stärkere Abhängigkeit der NO - Rate vom Sauerstoffdruck im Vergleich zur N_2 - Rate wird aber in den Rechnungen korrekt wiedergegeben.

Die sich aus den oben dargestellten Rechnungen ergebenden Adsorbatbedeckungen sind in Abbildung 6.2 aufgetragen. Die NH_3 - Bedeckung liegt bei 400 K nahe der Maximalbedeckung von 0.25 ML und fällt ab etwa 500 K mit steigender Temperatur deutlich ab. Dies ist auf die mit der Temperatur stark steigende Desorptionsrate zurückzuführen. Bei einem hohen Sauerstoffdruck von $p_{O_2} = 3.3 \cdot 10^{-4}$ mbar in Abbildung 6.2c ist der Rückgang aufgrund des hier deutlich höheren Reaktionsumsatzes stärker als bei einem geringeren Sauerstoffdruck von $p_{O_2} = 3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar in Abbildung 6.2a.

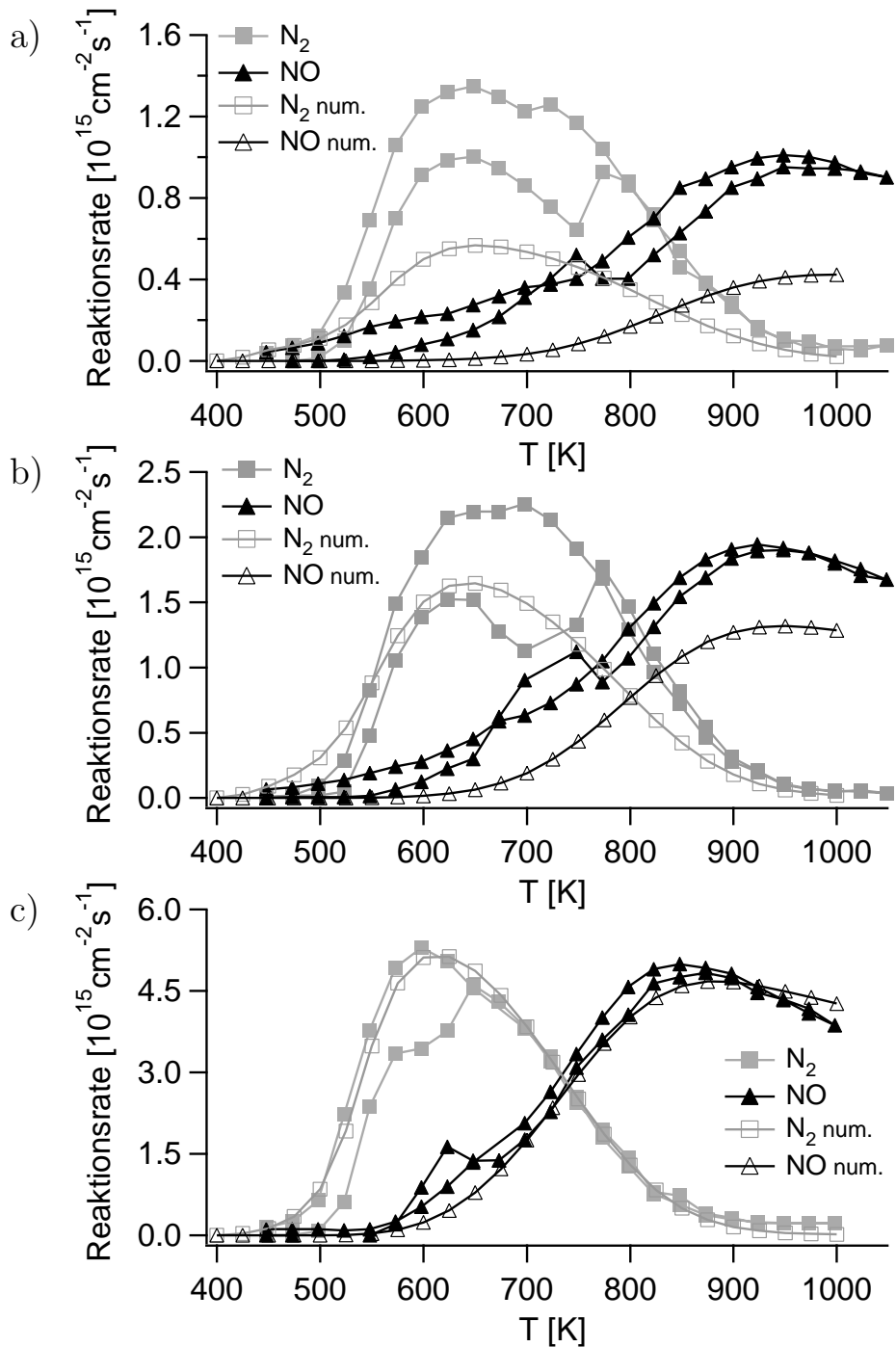


Abbildung 6.1: Abhängigkeit der Produktionsraten von N_2 und NO auf $\text{Pt}(533)$ von der Temperatur bei $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einem Sauerstoffdruck von a) $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar, b) $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und c) $3.3 \cdot 10^{-4}$ mbar. Ergebnisse der Rechnungen und experimentelle Werte im Vergleich.

Noch deutlicher ist der Einfluß des Reaktionsumsatzes anhand der Sauerstoffbedeckung zu erkennen. Bei 400 K liegt sie je nach p_{O_2} bei 0.01 bis 0.03 und fällt zunächst mit steigender Temperatur steil ab. Hier setzt die Oxidation von Ammoniak ein, entsprechend steigen die Bedeckungen von N und NO an. Unterhalb von 450 K sind die Desorptionsraten von N_2 und NO sehr gering und aus Mangel an freien Adsorptionsplätzen kann kein weiterer Sauerstoff adsorbieren. Es stellt sich ein festes Bedeckungsverhältnis bezüglich der Adsorbate ein. Nach außen hin gibt es keinen Reaktionsumsatz, die Probe erscheint katalytisch inaktiv, obwohl auf der Fläche während des transienten Bereichs bereits Reaktion stattgefunden hat.

Oberhalb von etwa 450 K beginnt N_2 zu desorbieren, die N - Bedeckung sinkt. Parallel dazu sinkt auch die NO - Bedeckung. Der Grund hierfür ist der Zerfall von NO - Molekülen. Die NO - Desorptionsrate ist aufgrund der hohen Desorptionsenergie in diesem Temperaturbereich nur sehr gering. Die Sauerstoffbedeckung sinkt weiter, da mit steigender Temperatur die Reaktivität und somit der Umsatz steigt, während die Sauerstoff - Adsorptionsrate aufgrund der sich nur wenig ändernden Gesamtbedeckung nahezu konstant bleibt. Der Reaktionsumsatz ist also durch die von den restlichen Adsorbaten behinderte Sauerstoffadsorption limitiert.

Oberhalb von 500 K stabilisiert sich die Sauerstoffbedeckung. Aufgrund der deutlich zurückgehenden NH_3 - Bedeckung steigt die Adsorptionsrate von Sauerstoff im gleichen Maße wie die Reaktivität, bei hinreichend großem p_{O_2} in Abbildung 6.2c sogar stärker, so daß hier die Sauerstoffbedeckung wieder ansteigt. Die Bedeckungen von N und NO gehen weiter zurück, bei N aufgrund der steigenden Desorptionsrate von N_2 , bei NO aufgrund steigender Zerfallsrate, die Desorption von NO spielt hier nur eine geringe Rolle. Die Selektivität der Reaktion liegt bei den betrachteten Druckverhältnissen weit auf der Seite der N_2 - Produktion.

Oberhalb von 650 K geht die Sauerstoffbedeckung wieder zurück. Da hier die Bedeckungen der übrigen Adsorbate kleiner als 0.05 ML ist, spielt dabei eine adsorbatinduzierte Behinderung der Sauerstoffadsorption keine Rolle mehr. Der Rückgang der Sauerstoffbedeckung ist nun auf die Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten zurückzuführen, der sich mit steigender Temperatur verringert. In diesem

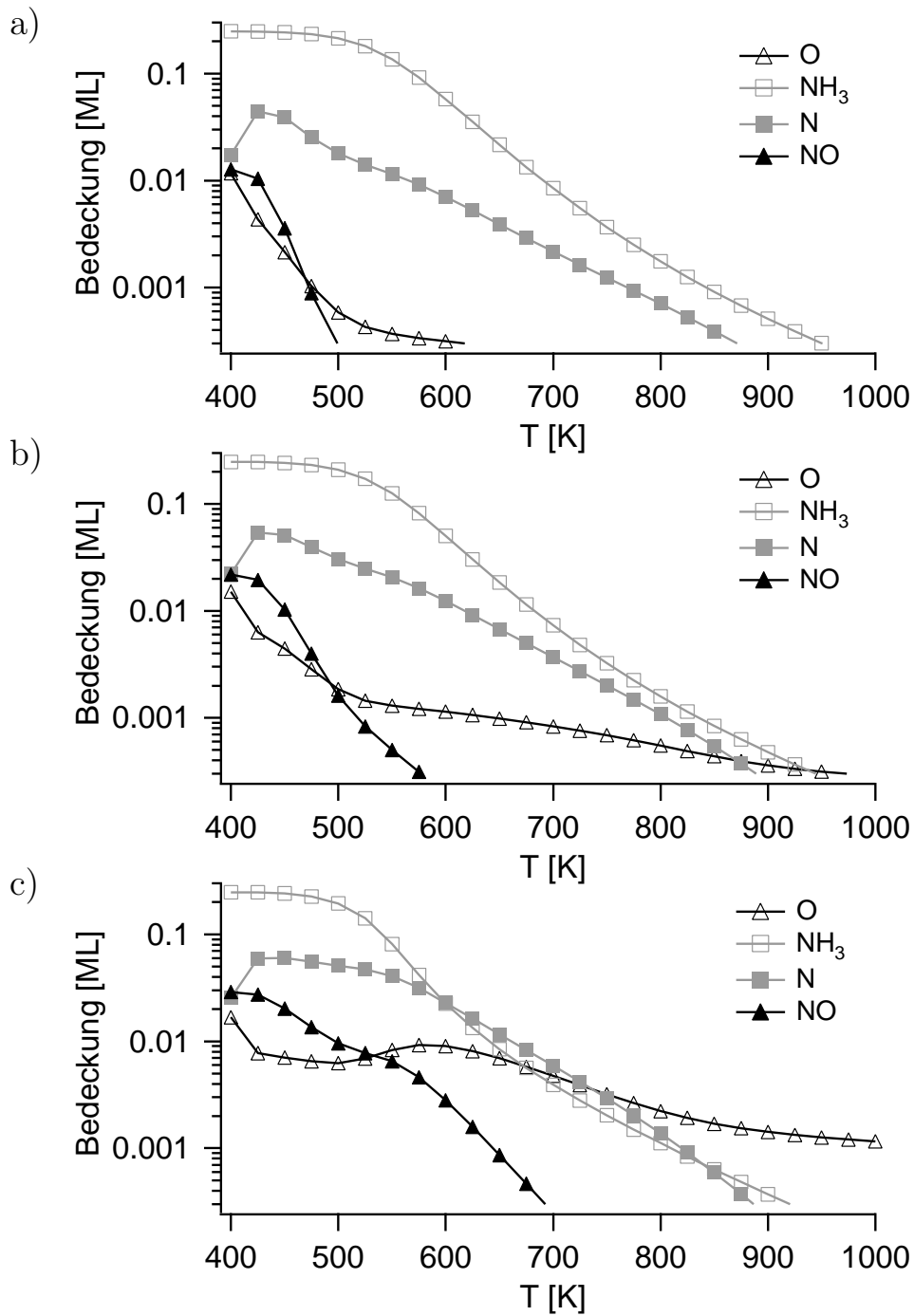


Abbildung 6.2: Simulierte Abhängigkeit der Bedeckungen auf Pt(533) von der Temperatur bei $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einem Sauerstoffdruck von a) $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar, b) $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und c) $3.3 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Temperaturbereich konkurrieren NO - Desorption und NO - Zerfall, die NO - Rate steigt an. Je größer p_{O_2} und somit auch die Sauerstoffbedeckung, desto größer ist die NO - Rate.

Mit weiter steigender Temperatur sinken alle Bedeckungen weiter, die Sauerstoffbedeckung jedoch am langsamsten. Da nun die Desorption von NO schneller ist als der Zerfall und nahezu alles produzierte NO desorbiert, liegt die Selektivität der Reaktion weit auf der Seite der NO - Produktion. Aufgrund der geringen N - Bedeckung wird kaum noch N_2 - produziert. Der bei weiter steigender Temperatur zu beobachtende Rückgang der NO - Produktionsrate ist neben Sauerstoffdesorption auf den weiter sinkenden Sauerstoffhaftkoeffizienten zurückzuführen. Die Reaktivität ist also bei hohen Temperaturen durch den Haftkoeffizienten von Sauerstoff limitiert.

6.2.2 Einfluß des Sauerstoffdruckes

In Abbildung 6.3 sind die berechneten Reaktionsraten für N_2 und NO auf Pt(533) bei 550 K in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck für verschiedene Ammoniakdrücke von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar (a), $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar (b) und $1 \cdot 10^{-4}$ mbar (c) aufgetragen. Zum Vergleich werden auch die experimentell gefundenen Werte dargestellt. Die Rechnungen ergeben einen Anstieg der N_2 - Produktionsraten mit p_{O_2} , die Reaktionsordnung beträgt nahezu 1. Bei etwa dreifachem Sauerstoffüberschuß stellt sich eine nahezu konstante Sättigungsrate ein, die Raten fallen dabei mit steigendem p_{O_2} geringfügig ab. Im Vergleich mit den experimentell gefundenen N_2 - Raten zeigt sich jeweils eine gute Übereinstimmung. Sowohl die Steigung als auch die absoluten Reaktionsraten sind in Rechnung und Experiment in guter Näherung gleich. Nur im Bereich mit starkem Ammoniaküberschuß liegen die experimentellen Werte etwas höher, die Abweichung liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit. Bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar liegen die errechneten Raten bei hohem Sauerstoffdruck, wie auch die Reaktionsordnung allgemein, etwas höher als im Experiment.

Die NO - Produktionsraten sind bei Ammoniaküberschuß gering. Sie steigen mit dem Sauerstoffdruck stark an, die Reaktionsordnung beträgt etwa 2. Bei etwa zehnfachem

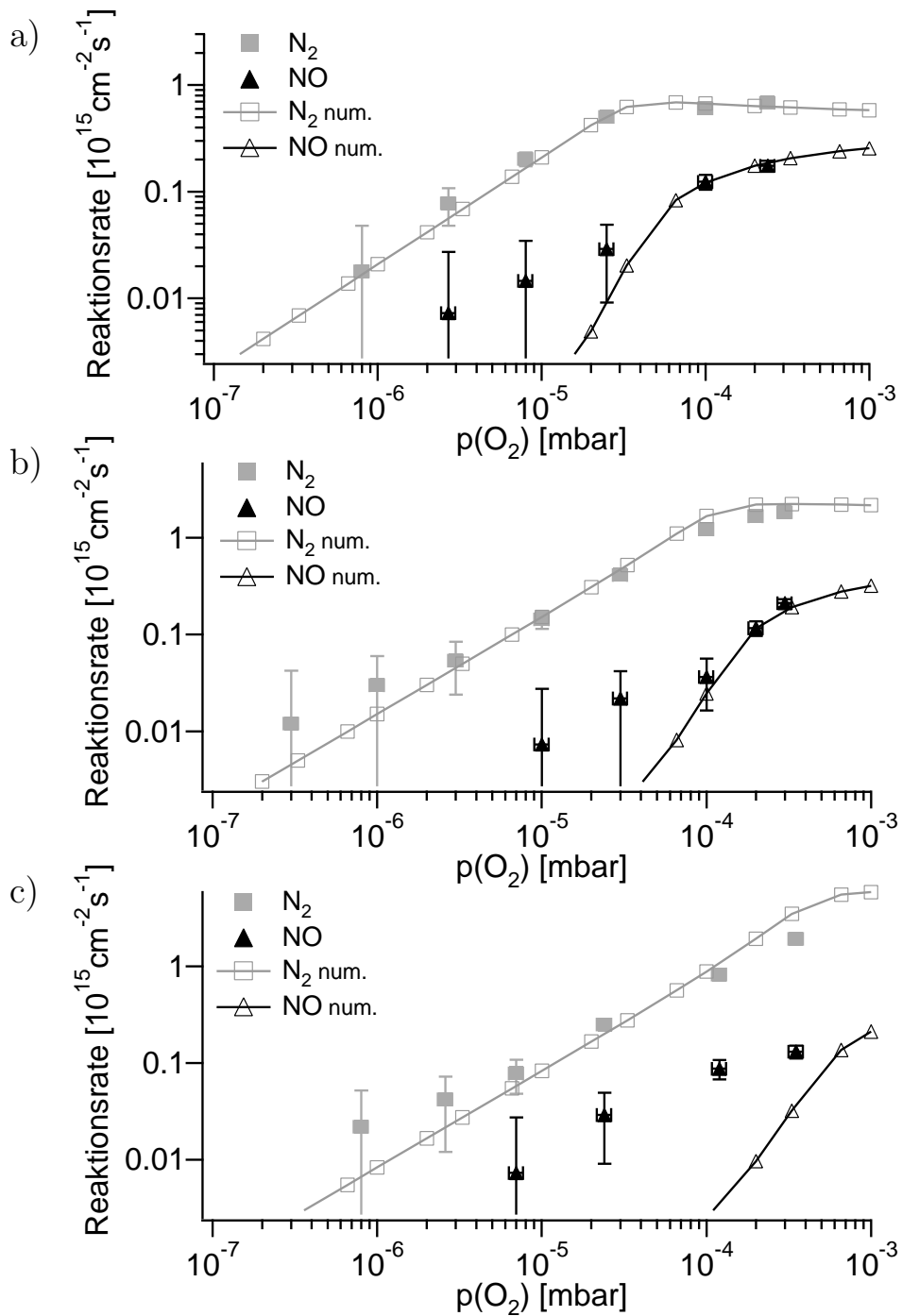


Abbildung 6.3: Abhängigkeit der Produktionsraten von N_2 und NO auf Pt(533) vom Sauerstoffdruck bei 550 K und einem Ammoniakdruck von a) $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, b) $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar und c) $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Ergebnisse der Rechnungen (mit Linien verbunden) und experimentelle Werte (Einzelpunkte) im Vergleich.

Sauerstoffüberschuß flacht der Ratenverlauf deutlich ab und die NO - Rate steigt nur noch leicht mit p_{O_2} an. Der Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt deutliche Unterschiede. In den Bereichen mit NH_3 - Überschuß liegen die Produktionsraten in den Rechnungen signifikant tiefer als im Experiment. Die Reaktionsordnung beträgt im Experiment jeweils etwa 0.8 und ist damit deutlich kleiner als in der Rechnung. Bei deutlichem Sauerstoffüberschuß stimmen die errechneten NO - Raten mit den experimentell ermittelten Werten aber gut überein.

Insbesondere bei geringer Sauerstoffbedeckung erweist sich die Näherung, über alle Adsorptionsplätze zu mitteln, als zu grob. Hier spielen lokale Effekte an den Stufen eine wichtige Rolle. Es ist zu erwarten, daß der Sauerstoff bevorzugt Plätze an den Stufenkanten besetzt, wie auch Rechnungen von W. Offermans ergeben haben [63]. Dadurch stellt sich an den Stufenkanten eine erhöhte Bedeckung und damit verstärkte NO - Produktion ein. Auch ein zweiter Reaktionskanal für die NO - Bildung, der bei tiefen Temperaturen und Ammoniaküberschuß von Bedeutung ist, wie er von Asscher et al. auf Pt(111) gefunden wurde [15], kommt als Ursache in Frage.

In Abbildung 6.4 sind die dazugehörigen Bedeckungen dargestellt. Es ergibt sich für die verschiedenen Ammoniakdrücke jeweils ein ähnliches Bild. Bei kleinem Sauerstoffdruck ist die Oberfläche neben einer geringen Stickstoffbedeckung zunächst nahezu ausschließlich mit Ammoniak bedeckt. Die Bedeckung ist abhängig vom Verhältnis Adsorption zu Desorption von NH_3 und liegt bei den hier betrachteten Drücken zwischen 0.03 Monolagen bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und 0.16 Monolagen bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Sättigungsbedeckung von 0.25 Monolagen wird in diesem Modell bei 550 K erst bei $p_{NH_3} > 1 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht.

Bei Erhöhung von p_{O_2} ändert sich die Ammoniakbedeckung zunächst nur wenig, die N - Bedeckung steigt mit dem Sauerstoffdruck an. Bei einem Partialdruckverhältnis $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von 1 : 1 beginnt die NH_3 - Bedeckung deutlich zurückzugehen, bei $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von 10 : 1 stabilisiert sie sich bei einem Wert, der etwa 10 % der Maximalbedeckung bei geringem p_{O_2} entspricht. Hier endet auch der Anstieg der Stickstoffbedeckung. Sie bleibt bei weiterem p_{O_2} - Anstieg in etwa konstant.

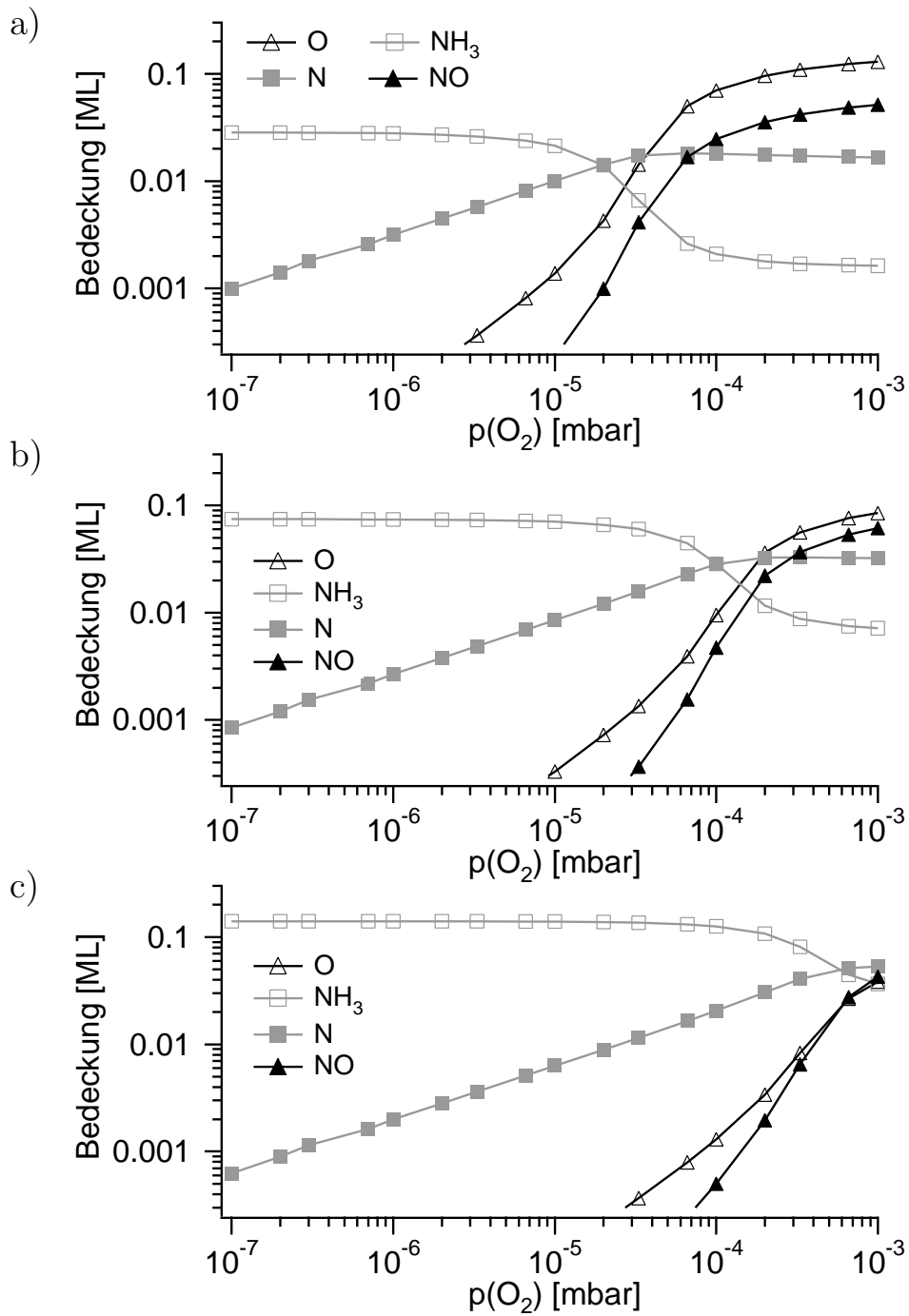


Abbildung 6.4: Simulierte Abhängigkeit der Bedeckungen auf Pt(533) vom Sauerstoffdruck bei 550 K und einem Ammoniakdruck von a) $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, b) $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar und c) $1 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Parallel zum Abfall der NH_3 - Bedeckung steigt die Sauerstoffbedeckung stark an. Bei einem Partialdruckverhältnis $p_{\text{O}_2} : p_{\text{NH}_3}$ oberhalb von 3 : 1 übersteigt sie die Ammoniakbedeckung. Ihr Anstieg flacht bei einem Verhältnis von 10 : 1 deutlich ab.

Ein Vergleich der Bedeckungen mit den dazugehörigen Produktionsraten in Abbildung 6.3 zeigt, daß bei überwiegend mit NH_3 bedeckter Oberfläche die N_2 - Produktion dominiert, die Raten steigen dabei mit dem Sauerstoffdruck an, bis das Verhältnis $p_{\text{O}_2} : p_{\text{NH}_3}$ etwa 3 : 1 beträgt. Hier ist die Oberfläche in etwa zu gleichen Teilen mit NH_3 und O bedeckt. Bei diesem Partialdruckverhältnis beginnt auch eine signifikante NO - Produktion, die bei weiterer Erhöhung von p_{O_2} zunächst noch stark, oberhalb von $p_{\text{O}_2} : p_{\text{NH}_3} = 3 : 1$ langsam ansteigt.

Das Modell zeigt, daß bei überwiegend mit Stickstoffspezies bedeckter Oberfläche hauptsächlich N_2 produziert wird, bei überwiegend sauerstoffbedeckter Oberfläche hingegen die NO - Produktion dominiert. Dies stimmt mit den Messungen von Gland und Korchak überein [11].

Außerhalb des Sättigungsbereiches ab etwa $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ mbar ist die 550 K heiße Oberfläche bei einem Ammoniakdruck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar am reaktivsten. Hier halten sich Adsorption und Desorption von NH_3 die Waage, bei kleinem Sauerstoffdruck stellt sich eine NH_3 - Bedeckung von etwa 0.08 Monolagen ein. Dadurch ist gewährleistet, daß der Sauerstoff genügend Adsorptionsplätze findet, um hohe Reaktionsraten zu erreichen. Bei höherem Ammoniakdruck ist die NH_3 - Bedeckung deutlich größer als alle anderen Bedeckungen und behindert die Adsorption von Sauerstoff, so daß die Reaktion durch die Sauerstoffadsorption limitiert wird. Bei kleinerem Ammoniakdruck wird die Reaktion hingegen von der geringeren NH_3 - Adsorptionsrate limitiert.

Abbildung 6.5 zeigt die berechneten Reaktionsraten für N_2 und NO auf Pt(533) bei 625 K in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck für verschiedene Ammoniakdrücke von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar (a), $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar (b) und $1 \cdot 10^{-4}$ mbar (c). Zum Vergleich werden auch hier die jeweiligen experimentell gefundenen Werte dargestellt. Die

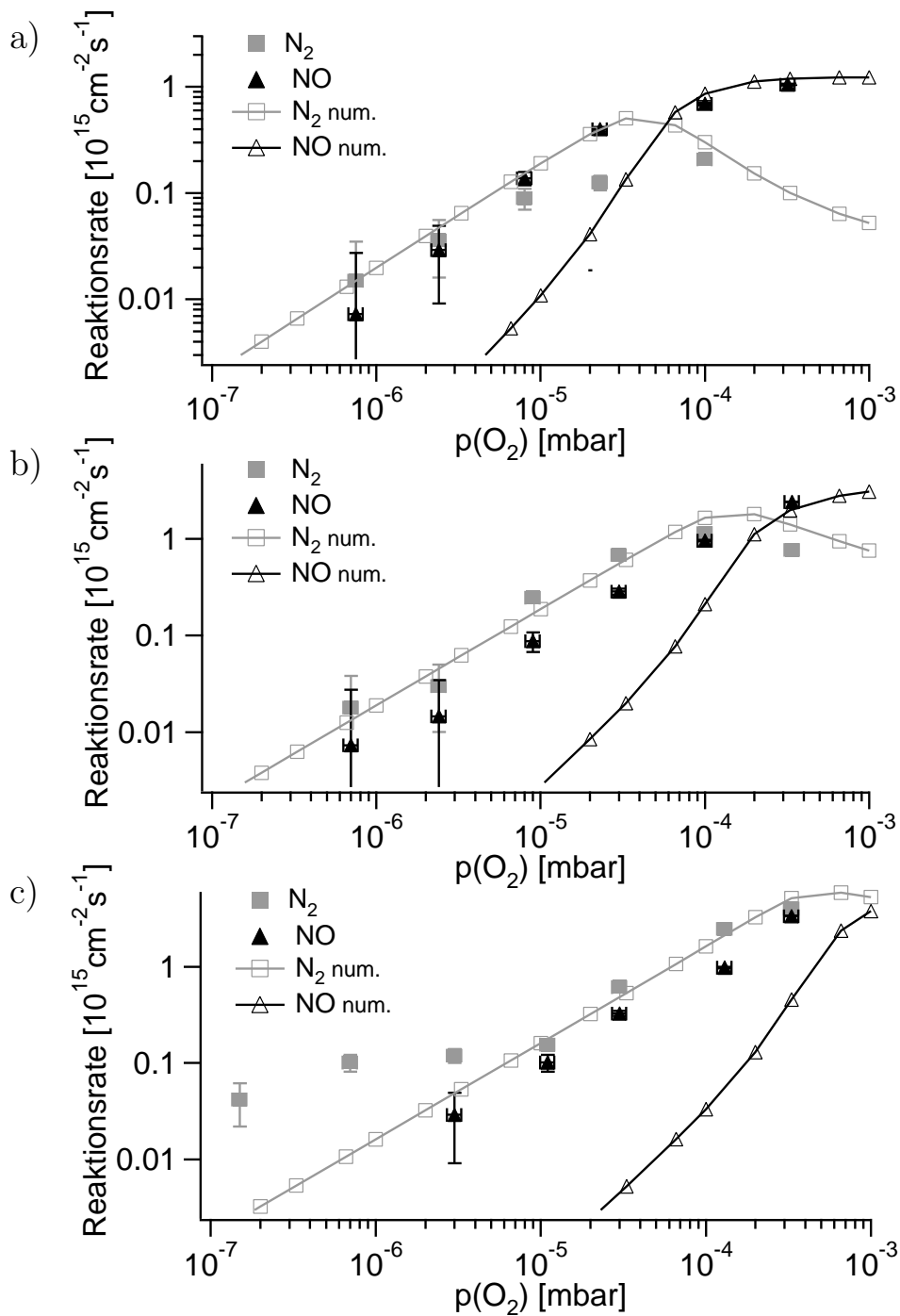


Abbildung 6.5: Abhängigkeit der Produktionsraten von N₂ und NO auf Pt(533) vom Sauerstoffdruck bei 625 K und einem Ammoniakdruck von a) 1 · 10⁻⁵ mbar, b) 3.3 · 10⁻⁵ mbar und c) 1 · 10⁻⁴ mbar. Ergebnisse der Rechnungen (mit Linien verbunden) und experimentelle Werte (Einzelpunkte) im Vergleich.

Produktionsrate von N_2 steigt jeweils zunächst mit p_{O_2} an, die Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff beträgt etwa 1. Im Gegensatz zum Ratenverlauf bei 550 K ergibt sich hier ein deutliches Produktionsmaximum bei einem Partialdruckverhältnis $p_{O_2} : p_{NH_3}$ von 3 : 1, bei weiter steigendem Sauerstoffdruck fällt die N_2 - Rate wieder ab.

Die Übereinstimmung der berechneten N_2 - Raten mit den experimentell ermittelten ist in weiten Bereichen gut. Sowohl die absoluten Raten als auch Reaktionsordnung und Lage des Maximums werden gut wiedergegeben. Der Hauptunterschied zeigt sich deutlich in Abbildung 6.5c bei $p_{O_2} < 1 \cdot 10^{-5}$ mbar. In diesem Bereich findet sich experimentell eine verbleibende N_2 - Rate, die in den Rechnungen nicht wiedergegeben wird. Offenbar gibt es bei der N_2 - Produktion einen konkurrierenden Reaktionskanal, der bei starkem Ammoniaküberschuß dominiert.

Die Natur dieses Reaktionskanals ist unklar, es gibt mehrere Möglichkeiten. Es könnte sich an den Stufenkanten eine lokal erhöhte Sauerstoffdichte aufgrund erhöhter Bindungsenergie des Sauerstoffs an den Stufenplätzen ausbilden. Auch eine an den Stufenkanten lokal erhöhte Konzentration von Stickstoffatomen aufgrund höherer Bindungsenergie an diesen Plätzen kommt als Ursache in Frage. Ein weiterer chemischer Reaktionskanal, z.B. durch die Reaktion von NH - Molekülen, die in diesem Modell nicht separat berücksichtigt werden, ist nicht auszuschließen. Eine weitere Möglichkeit ist der unimolekulare Zerfall von NH_3 an Platin.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen bei 550 K zeigt, daß der zusätzliche Reaktionskanal bei höheren Temperaturen an Bedeutung gewinnt. Auch bei 550 K liegen die experimentellen N_2 - Raten bei hohem Ammoniaküberschuß etwas höher als in den Rechnungen, der Effekt ist hier jedoch klein und liegt im Rahmen der Meßunsicherheit. Bei 625 K ist der Effekt deutlich stärker ausgeprägt. Die Reaktionsraten sind, wie auch schon in Kapitel 4.3.1 ausgeführt wird, stark von p_{NH_3} abhängig, die Reaktionsordnung bezüglich NH_3 beträgt etwa 1.

Eine signifikante NO - Produktion zeigt sich nur oberhalb von $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Sie steigt dann stark mit dem Sauerstoffdruck an, die Reaktionsordnung beträgt

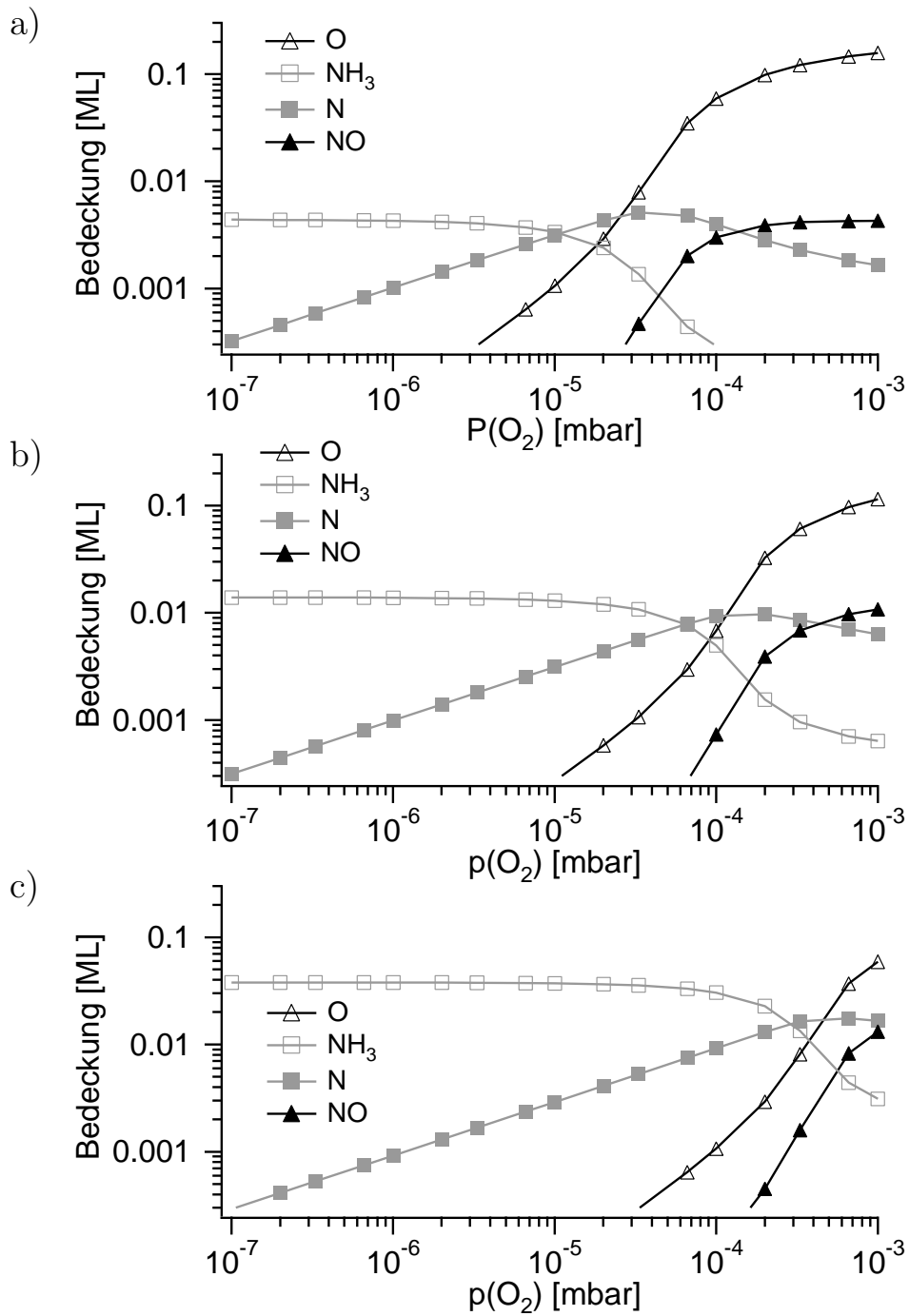


Abbildung 6.6: Simulierte Abhängigkeit der Adsorbatbedeckungen auf Pt(533) vom Sauerstoffdruck bei 625 K und einem Ammoniakdruck von a) $1 \cdot 10^{-5}$ mbar , b) $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar und c) $1 \cdot 10^{-4}$ mbar.

etwa 2. Bei zehnfachem Sauerstoffüberschuß geht die NO - Produktion in Sättigung. Wie auch bei 550 K liegen die errechneten NO - Reaktionsraten bei NH₃ - Überschuß deutlich niedriger als im Experiment. Erst bei mehr als dreifachem Sauerstoffüberschuß, wenn die errechnete NO - Rate in Sättigung geht, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Die zu den Reaktionsraten aus Abbildung 6.5 gehörenden Bedeckungen der Oberfläche sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Der Verlauf der NH₃ - Bedeckung mit p_{O₂} ist grundsätzlich dem Verlauf bei 550 K ähnlich, jedoch sind die Maximalbedeckungen bei allen betrachteten Ammoniakdrücken deutlich niedriger als dort. Die relative Erniedrigung der Bedeckung fällt bei p_{NH₃} = 1 · 10⁻⁵ mbar deutlich stärker aus als bei p_{NH₃} = 1 · 10⁻⁴ mbar. Dies entspricht der bei 625 K deutlich höheren Desorptionsrate sowie der höheren Reaktivität der Oberfläche. Bei gleichen Partialdrücken von O₂ und NH₃ beginnt die NH₃ - Bedeckung sich deutlich mit steigendem p_{O₂} zu verringern und stabilisiert sich erst bei dreißigfachem Sauerstoffüberschuß auf sehr niedrigem Niveau.

Die Stickstoffbedeckung steigt mit p_{O₂} an, erreicht ein Maximum in dem Bereich, in dem die NH₃ - Bedeckung deutlich zurückzugehen beginnt und verringert sich bei höherem Sauerstoffdruck wieder. Eine signifikante Sauerstoffbedeckung zeigt sich erst bei Druckparität der Reaktanden. Sie steigt zunächst stark mit dem Sauerstoffdruck an, übersteigt die NH₃ - Bedeckung bei einem Verhältnis p_{O₂} : p_{NH₃} von 3 : 1 und nähert sich bei höherem Sauerstoffdruck einem Maximalwert oberhalb von 0.1 Monolagen. Die NO - Bedeckung verläuft nahezu parallel zur Sauerstoffbedeckung, liegt jedoch deutlich niedriger. Bei starkem Sauerstoffüberschuß übersteigt sie die Stickstoffbedeckung.

Im Vergleich der Bedeckungen mit den dazugehörigen Reaktionsraten ergibt sich das gleiche Bild wie bei 550 K. Bei überwiegender NH₃ - und N - Bedeckung wird bevorzugt N₂ produziert, sobald die Sauerstoffbedeckung dominiert wird bevorzugt NO produziert. Dies geschieht ab einem dreifachen Sauerstoffüberschuß. Im Gegensatz dazu liegt bei 550 K die N₂ - Rate immer höher als die NO - Rate, was aus der hier langsamen NO - Desorption resultiert.

6.2.3 Einfluß des Ammoniakdruckes

Die Abhängigkeit der numerisch simulierten Reaktionsraten vom Ammoniakdruck sind zusammen mit den experimentellen Werten in Abbildung 6.7 bei einem festen Sauerstoffdruck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar bei den Temperaturen 525 K (a), 575 K (b) und 625 K (c) dargestellt. In den Rechnungen steigt die N_2 - Produktion jeweils bei $p_{NH_3} < 1 \cdot 10^{-5}$ mbar deutlich mit p_{NH_3} an, erreichen hier ein Maximum und gehen dann oberhalb von $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar mit steigendem p_{NH_3} wieder zurück. Bei höherer Temperatur ist die N_2 - Rate bei kleinem p_{NH_3} deutlich geringer und der Anstieg mit p_{NH_3} deutlich steiler als bei tieferer Temperatur. Dies ist auf die mit der Temperatur stark steigende NH_3 - Desorptionsrate zurückzuführen.

Das Produktionsratenmaximum ist nur wenig von der Temperatur abhängig. Es verschiebt sich mit der Temperatur langsam in Richtung höherer Ammoniakdruck, der absolute Wert ändert sich dabei kaum. Ein Unterschied der Ratenverläufe bezüglich der Temperatur zeigt sich bei einem Ammoniakdruck oberhalb von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Bei tieferer Temperatur fällt die N_2 - Rate schneller ab als bei höherer Temperatur.

Der Vergleich der errechneten N_2 - Raten mit den experimentell ermittelten Werten zeigt eine recht gute Reproduktion der Raten unterhalb von $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar, also bei Sauerstoffüberschuß. Bei kleinem Ammoniakdruck liegen die N_2 - Raten für alle drei Temperaturen etwas niedriger als im Experiment, der Ratenanstieg wird aber gut wiedergegeben. Auch die Lage des Produktionsmaximums wird reproduziert. Ab einem Ammoniakdruck von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar liegen die Ergebnisse der Rechnungen unterhalb der experimentellen Werte. Hier macht sich offenbar der in Kapitel 6.2.2 diskutierte konkurrierende Reaktionskanal bemerkbar. Die Reaktionsordnung dieses zweiten Kanals bezüglich NH_3 läßt sich, wie auch schon dort, durch Differenzbildung zwischen experimentellen und numerischen Ergebnissen auf etwa 1 abschätzen.

Signifikante NO - Produktion ergibt sich im Bereich kleiner Ammoniakdrücke bei Sauerstoffüberschuß. Die NO - Raten steigen mit p_{NH_3} an, bis sie ein Maximum bei $p_{NH_3} = 3 \cdot 10^{-6}$ mbar erreichen. Die Lage dieses Maximums ist im betrachteten

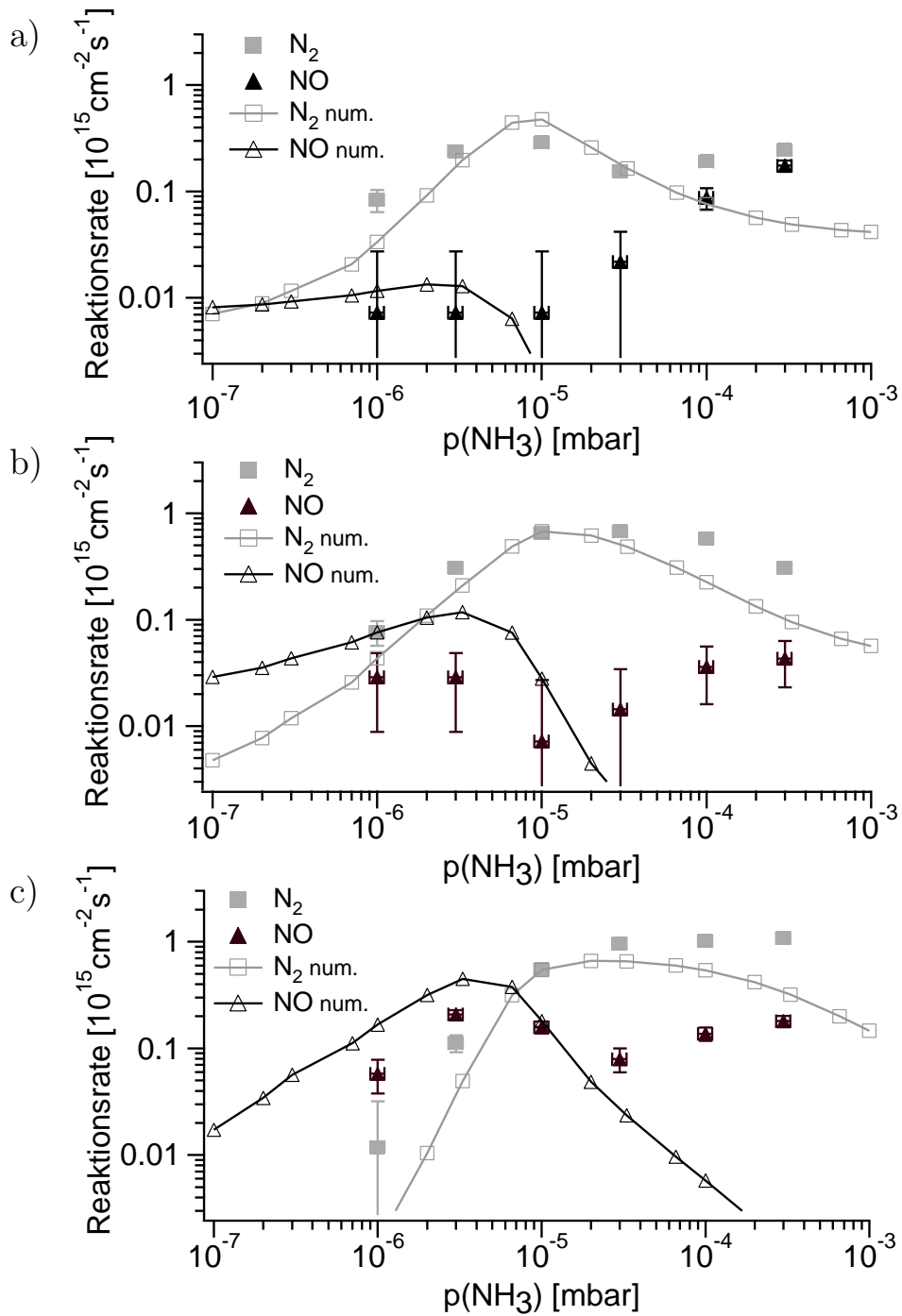


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der Produktionsraten von N_2 und NO auf Pt(533) vom Ammoniakdruck bei $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar und den Temperaturen a) 525 K, b) 575 K und c) 625 K. Ergebnisse der Rechnungen (mit Linien verbunden) und experimentelle Werte (Einzelpunkte) im Vergleich.

Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur. Bei weiter steigendem Ammoniakdruck geht die NO - Produktion rasch zurück. Ein Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen zeigt eine qualitative Übereinstimmung bei Sauerstoffüberschuß, die errechnete NO - Raten liegen jedoch allgemein höher. Der experimentell gemessene Wiederanstieg der NO - Rate mit p_{NH_3} bei Ammoniaküberschuß tritt in den Rechnungen nicht auf. Diese Differenz der NO - Produktion zwischen Experiment und Rechnungen bei Ammoniaküberschuß wurde auch bei den Rechnungen in Kapitel 6.2.2 gefunden und diskutiert. Der deutliche Anstieg der NO - Raten mit p_{NH_3} deutet auf einen konkurrierenden Reaktionskanal hin, der bei tiefen Temperaturen und bei Ammoniaküberschuß relevant ist, wie er auf Pt(111) von Asscher et al. gefunden wurde [15].

In Abbildung 6.8 sind die zu den oben besprochenen Rechnungen gehörigen Adsorbatbedeckungen dargestellt. Bei hohem Ammoniakdruck ist die NH_3 - Bedeckung dominant. Sie wird bei steigender Temperatur und damit steigender NH_3 - Desorptionsrate geringer. Bei geringem Ammoniakdruck dominiert Sauerstoffbedeckung. Auch sie geht bei steigender Temperatur leicht zurück, der Grund ist hier die gesteigerte Reaktivität der Oberfläche.

Der Punkt gleicher NH_3 - und O - Bedeckung liegt jeweils im Bereich von dreifachem Sauerstoffüberschuß und verschiebt sich bei steigender Temperatur etwas in Richtung höheren Ammoniakdruckes. Bei diesem 3:1 - Druckverhältnis liegt das Maximum der Stickstoffbedeckung. Sie sinkt mit steigender Temperatur ab, entsprechend der steigenden Reaktivität zu N_2 bzw. NO. Eine NO - Bedeckung existiert nur bei gleichzeitiger Sauerstoffbedeckung. Sie steigt zunächst mit p_{NH_3} an und fällt im weiteren Verlauf im Bereich zurückgehender Sauerstoffbedeckung rasch ab. Ein Vergleich der verschiedenen Temperaturen zeigt den starken Rückgang der NO - Bedeckung bei steigender Temperatur und entsprechend steigender NO - Desorptionsrate.

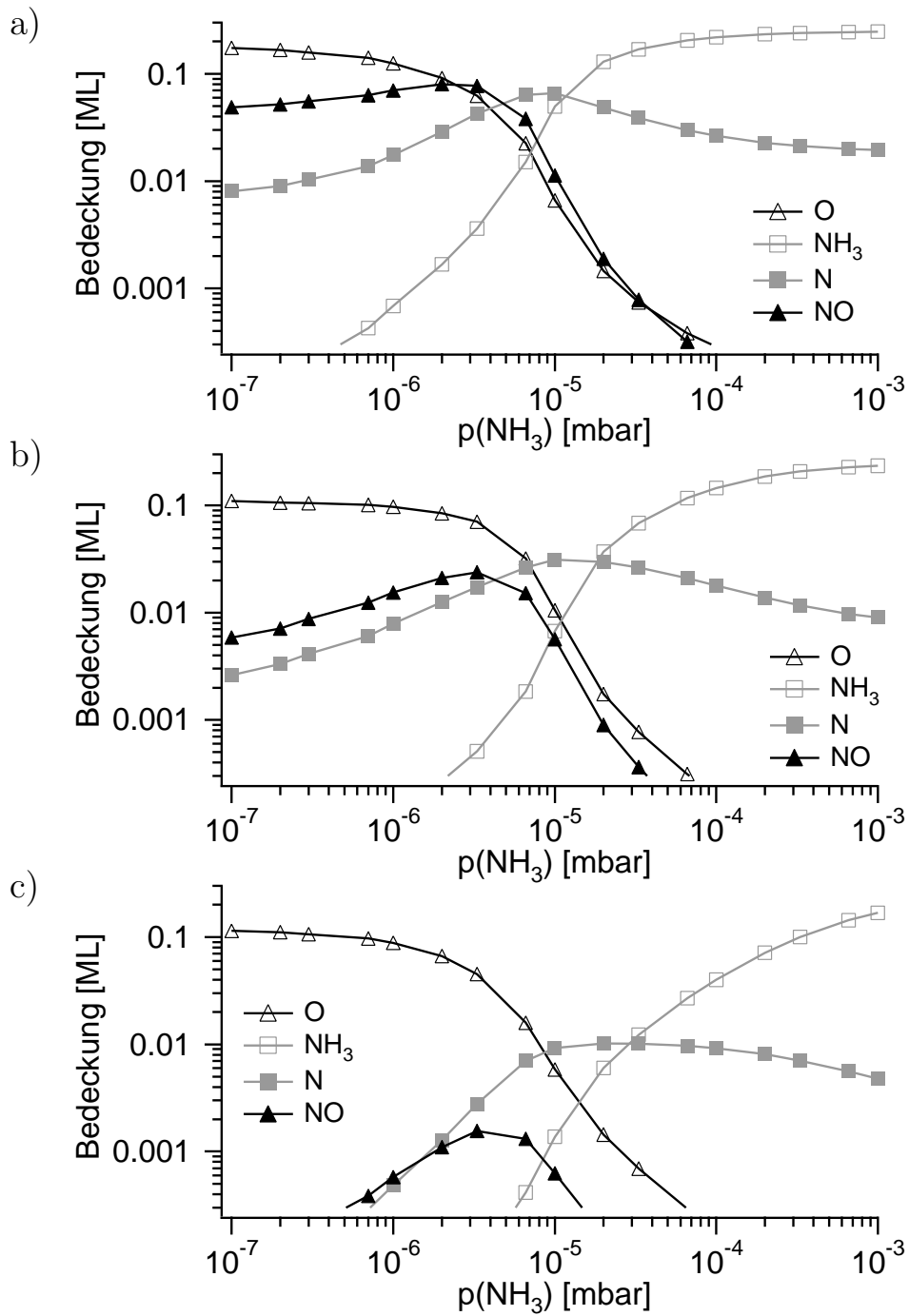


Abbildung 6.8: Simulierte Abhängigkeit der Bedeckungen von N_2 und NO auf Pt(533) vom Ammoniakdruck bei $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar und den Temperaturen a) 500 K, b) 550 K und c) 625 K.

6.2.4 Einfluß der kinetischen Konstanten

Eine wichtige Konstante, für die es in der Literatur keinen sicheren Wert gibt, ist der Haftkoeffizient von NH_3 . Er ist stark von der Oberflächenstruktur abhängig und auf rauhen Flächen deutlich größer als auf glatten Flächen. Zwischen den Flächen Pt(111) und Pt(210) beträgt der Unterschied einen Faktor 10, genaue Werte konnten allerdings nicht ermittelt werden [52]. Der Wert auf Pt(533), das dicht gestuft ist, aber keine Kinken aufweist, sollte in etwa mittig dazwischen liegen. Ein Wert oberhalb von 0.6 ist also unrealistisch, auch wenn man für Pt(210) einen Wert von 1 ansetzt. Bei eigenen Messungen wurde ein reaktiver Haftkoeffizient $s_{\text{reac}} = \frac{n_{\text{reac}}}{n_{\text{ges}}}$ von maximal 0.23 gefunden (vgl. Kapitel 4.2.3). Weil ein NH_3 -Molekül nach seiner Adsorption nur entweder reagieren oder desorbieren kann, muß gelten: $s_0 = \frac{n_{\text{reac}}}{n_{\text{ges}}} + \frac{n_{\text{des}}}{n_{\text{ges}}}$. Dabei sind n_{ges} die Zahl der insgesamt auftreffenden, n_{reac} die Zahl der reagierenden und n_{des} die Zahl der desorbierenden NH_3 -Moleküle jeweils pro Zeiteinheit. Da sich aufgrund der kinetischen Konstanten abzuschätzen läßt, daß sich Desorption von NH_3 und Reaktion von NH_3 mit Sauerstoff bei der entsprechenden Temperatur etwa die Waage halten, ist für den Gesamthaftkoeffizienten ein Wert von um $2 \cdot s_{\text{reac}}$, also um 0.46 realistisch.

Da der Haftkoeffizient die bei einem festen NH_3 -Druck maximal reagierende Menge an NH_3 -Molekülen begrenzt, hat er einen starken Einfluß auf die Sättigungsrate von N_2 bei hohem Sauerstoffüberschuß. Rechnungen mit verschiedenen Werten für den NH_3 -Haftkoeffizienten haben dies bestätigt. Abgesehen von den Konstanten der NH_3 -Desorption hatten andere kinetische Konstanten auf die Sättigungsraten von N_2 bei 550 K keinen spürbaren Einfluß. Daher konnten die experimentellen Sättigungsraten zum Fit des NH_3 -Haftkoeffizienten verwendet werden. Beste Übereinstimmung ergab sich für einen Wert von 0.47, was nahezu genau dem oben abgeschätzten Wert entspricht.

Die Lage der Produktionsmaxima von N_2 und NO verschiebt sich mit steigendem NH_3 -Haftkoeffizienten hin zu höheren Temperaturen. Die Lage dieser Maxima ist auch stark von der Konstante k_3 der Reaktion $\text{NH}_3 + \text{O}$ abhängig. Mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit verschieben sich beide Maxima hin zu tieferen Tempera-

turen. Der Fit dieser Konstante erfolgte über die Anpassung dieser Maxima im Vergleich mit dem Experiment.

Die ebenfalls geschätzten Werte für die Reaktion von OH mit H haben in einem großen Bereich um die gewählten Werte keinen signifikanten Einfluß auf das Ergebnis der Rechnungen, da die Bedeckungen von H und OH immer sehr klein waren. Nur bei unrealistisch hohen Werten für die Aktivierungsenergie zeigen sich Änderungen des Ergebnisses. Die einzige Forderung an die kinetischen Konstanten der Reaktion $H + OH$ ist also, daß dieser Schritt deutlich schneller als die Reaktion $NH_3 + O$ ablaufen muß.

6.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Verhalten der Ammoniakoxidation auf Pt(533) wurde mit einem vereinfachten Reaktionsmodell numerisch simuliert. Dabei wurde das Auftreten der Übergangsspezies NH_2 und NH vernachlässigt und das Ablösen des ersten Wasserstoffatoms vom Ammoniak als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen. Es wurde über die gesamte Fläche gemittelt, lokale Bedeckungsunterschiede aufgrund der Stufung der Oberfläche und möglicher Oberflächendefekte wurden dabei vernachlässigt. Für die strukturempfindlichen Reaktionsschritte wurden, sofern in der Literatur keine Daten für Pt(533) vorhanden waren, kinetische Konstanten für Pt(100) verwendet. Im Falle der NO - Bildung und - Dissoziation wurden diese Konstanten aufgrund eigener XPS - Messungen am System $NH_3 + O_2 / Pt(533)$ abgeschätzt.

Mit diesem Modell läßt sich das Verhalten der Ammoniakoxidation bezüglich Druck- und Temperaturveränderung im Druckbereich um $1 \cdot 10^{-4}$ mbar gut reproduzieren. Die jeweilige Selektivität und die Temperaturen der Produktionsmaxima von N_2 und NO werden nahezu exakt wiedergegeben. Auch die Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff und das Sättigungsverhalten bei starkem Sauerstoffüberschuß wird qualitativ wie quantitativ gut reproduziert.

Abweichungen gibt es bei der NO - Produktion bei Ammoniaküberschuß, die in

den Rechnungen zu gering ausfällt, und bei den absoluten Produktionsraten in den temperaturabhängigen Rechnungen. Hier skalieren die absoluten Reaktionsraten zu stark mit dem Sauerstoffdruck, so daß sie nur für ein bestimmtes Druckverhältnis exakt mit dem Experiment übereinstimmen. Diese Abweichungen lassen sich auf die durchgeführten Vereinfachungen zurückführen. Insbesondere eine lokale Erhöhung der Sauerstoffbedeckung an den Stufenkanten sowie die Existenz von Fehlstellen mit zusätzlicher Adsorptionsmöglichkeit für Sauerstoff und lokal erhöhter Reaktivität dürften für die Abweichungen verantwortlich sein. Der Platinkristall ist auch nicht exakt planar, sondern weist neben der feinen (533) - Stufung eine großflächigere Terrassenstruktur mit zusätzlichen Stufenkanten beliebiger Orientierung auf. Die exakte Planarität der Oberfläche ist dabei von der Probenpräparation abhängig, was nicht berücksichtigt werden kann. Die Vernachlässigung des Reaktionsschrittes $\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$ kann möglicherweise die zu niedrige NO - Produktion bei Ammoniaküberschuß und tiefen Temperaturen erklären.

Aufgrund der Rechnungen wurden Anpassungen einiger Konstanten durchgeführt: Ein als temperaturunabhängig angenommener NH_3 - Haftkoeffizient von 0.47 wurde gefunden, für die Konstante k_3 der Reaktion von NH_3 mit O ergaben sich eine Aktivierungsenergie von 75 kJ/mol und ein Frequenzfaktor von $1.5 \cdot 10^{11}$.

6.3 $\text{NH}_3 + \text{O}_2 / \text{Pt}(443)$

Für die Pt(443) - Fläche sind nur wenige kinetische Daten bekannt. Daher werden für die Rechnungen weitgehend die kinetischen Konstanten der Pt(533) - Fläche übernommen. Ein wichtiger Unterschied zwischen den beiden Flächen ist jedoch der Haftkoeffizient von Sauerstoff. Auf Pt(111) wurde ein Wert zwischen 0.06 bei 300 K und 0.025 bei 600 K gefunden [41]. Auf der gestuften Pt(443) - Oberfläche ist der Haftkoeffizient von Sauerstoff größer, da er mit der Stufendichte ansteigt [45]. Eigene Messungen ergaben einen reaktiven Haftkoeffizienten von maximal 0.06 bei 700 K - 800 K (vgl. Kapitel 4.2.3). Aufgrund der in diesem Temperaturbereich im Vergleich zur Reaktion nur langsamen Sauerstoffdesorption sowie der bei Temperaturen ober-

halb von 700 K nur geringen Adsorbatbedeckung ist er in diesem Temperaturbereich nahezu identisch mit dem Haftkoeffizienten s_0 . Analog zu Pt(533) wird s_0 von Sauerstoff nach der Formel

$$s_0(T) = \alpha \cdot \left(\frac{\nu_d}{\nu_c} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{R \cdot T}} + 1 \right)^{-1}$$

berechnet. Der Wert für ΔE wurde anhand der Werte für den reaktiven Haftkoeffizienten bei hohen Temperaturen aus Kapitel 4.2.3 auf 7.5 kJ/mol abgeschätzt. Dieser Wert von ΔE entspricht dem Wert, der sich nach Kuipers [67] für eine Stufendichte von 0.125 ergibt, wie sie auf Pt(443) in etwa vorliegt.

Die kinetischen Messungen haben gezeigt, daß beide Flächen bei hohen Temperaturen oberhalb von 800 K bei gleichen Druckbedingungen einen ähnlichen NH_3 - Umsatz und somit eine ähnliche Reaktivität aufweisen. Bei Temperaturen um 600 K ist Pt(533) jedoch deutlich reaktiver als Pt(443). Daraus folgt mit den gemachten Annahmen, daß die Aktivierungsenergie für die Reaktion von adsorbierten NH_3 und O miteinander auf Pt(443) höher ist als auf Pt(533). Die beste Übereinstimmung der Rechnungen mit den Experimenten ergab sich für eine Aktivierungsenergie von 90 kJ/mol.

Da bei hohen Temperaturen die NH_3 - Desorption ein mit der Oxidation konkurrierender Reaktionsschritt ist, der Stoffumsatz an NH_3 aber auf beiden Flächen etwa gleich ist, muß bei langsamerer Reaktion die mittlere Verweildauer des NH_3 auf der Pt(443) - Oberfläche größer sein als auf Pt(533). Die andere Möglichkeit, die kleinere Konstante k_3 zu kompensieren wäre ein größerer Haftkoeffizient von NH_3 auf Pt(443). Diese Möglichkeit ist nach den Messungen von Gohndrone auszuschließen, da der NH_3 - Haftkoeffizient mit der Stufendichte steigt [52]. Daher wird in den Rechnungen eine erhöhte Aktivierungsenergie für die NH_3 - Desorption auf Pt(443) von 87 kJ/mol verwendet. Für den Haftkoeffizient von NH_3 wird ein entsprechend niedrigerer Wert angesetzt als für Pt(533). Abschätzungen analog zum Fall von Pt(533) lassen einen um ein Drittel kleineren Wert erwarten als dort. In den Rechnungen

wurde ein Wert von 0.33 verwendet.

6.3.1 Einfluß der Temperatur

Abbildung 6.9 zeigt die Ergebnisse der Rechnungen im Vergleich zum Experiment bei einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einem Sauerstoffdruck von $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar (a), $1 \cdot 10^{-4}$ mbar (b) und $3.3 \cdot 10^{-4}$ mbar (c) Für alle drei Partialdruckverhältnisse wird die Lage des N_2 - Produktionsmaximums sowie die Temperatur, bei der die Selektivität wechselt, reproduziert. Der Rückgang der NO - Rate bei sehr hohen Temperaturen ist in der Rechnung schwächer als im Experiment. Das NO - Produktionsmaximum liegt dadurch in der Rechnung bei etwas höherer Temperatur als im Experiment. Am ausgeprägtesten ist dies bei Ammoniaküberschuß zu erkennen. Ein möglicher Grund hierfür ist die Desorption von Sauerstoff, die in den Rechnungen vermutlich unterschätzt wird.

Bei den absoluten Reaktionsraten zeigt sich ein ähnliches Bild wie auch schon auf Pt(533) in Kapitel 6.2.1 (vgl. Abbildung 6.1). Bei $p_{O_2} = 3.3 \cdot 10^{-4}$ mbar werden sie nahezu exakt reproduziert, mit geringerem Sauerstoffdruck werden die simulierten Raten zunehmend zu klein. Das Verhältnis der maximalen N_2 - Produktion zur maximalen NO - Produktion wird jedoch korrekt wiedergegeben. Bei Verdreifachung von p_{O_2} verdreifachen sich in den Rechnungen auch die Maximalraten, im Experiment verdoppeln sie sich dabei nur. Genau dieses Verhalten zeigt sich auch bei der Pt(533) - Fläche und den zugehörigen Rechnungen.

In Abbildung 6.10 sind die zu Abbildung 6.9 gehörigen Bedeckungen der Oberfläche dargestellt. In allen drei Fällen zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Bei tiefen Temperaturen unterhalb von 600 K ist die NH_3 - Bedeckung nahe an der Maximalbedeckung von 0.25. Oberhalb von 600 K beginnt sie deutlich zurückzugehen. Der Startpunkt des Rückgangs ist dabei kaum vom Sauerstoffdruck abhängig. Bei tiefen Temperaturen zeigt Pt(443) nur eine geringe Reaktivität, denn durch die hohe NH_3 - Bedeckung wird die Sauerstoffadsorption stark behindert, so daß nur wenig Sauerstoff für die Reaktion zur Verfügung steht. Im Maximum der N_2 - Produktion

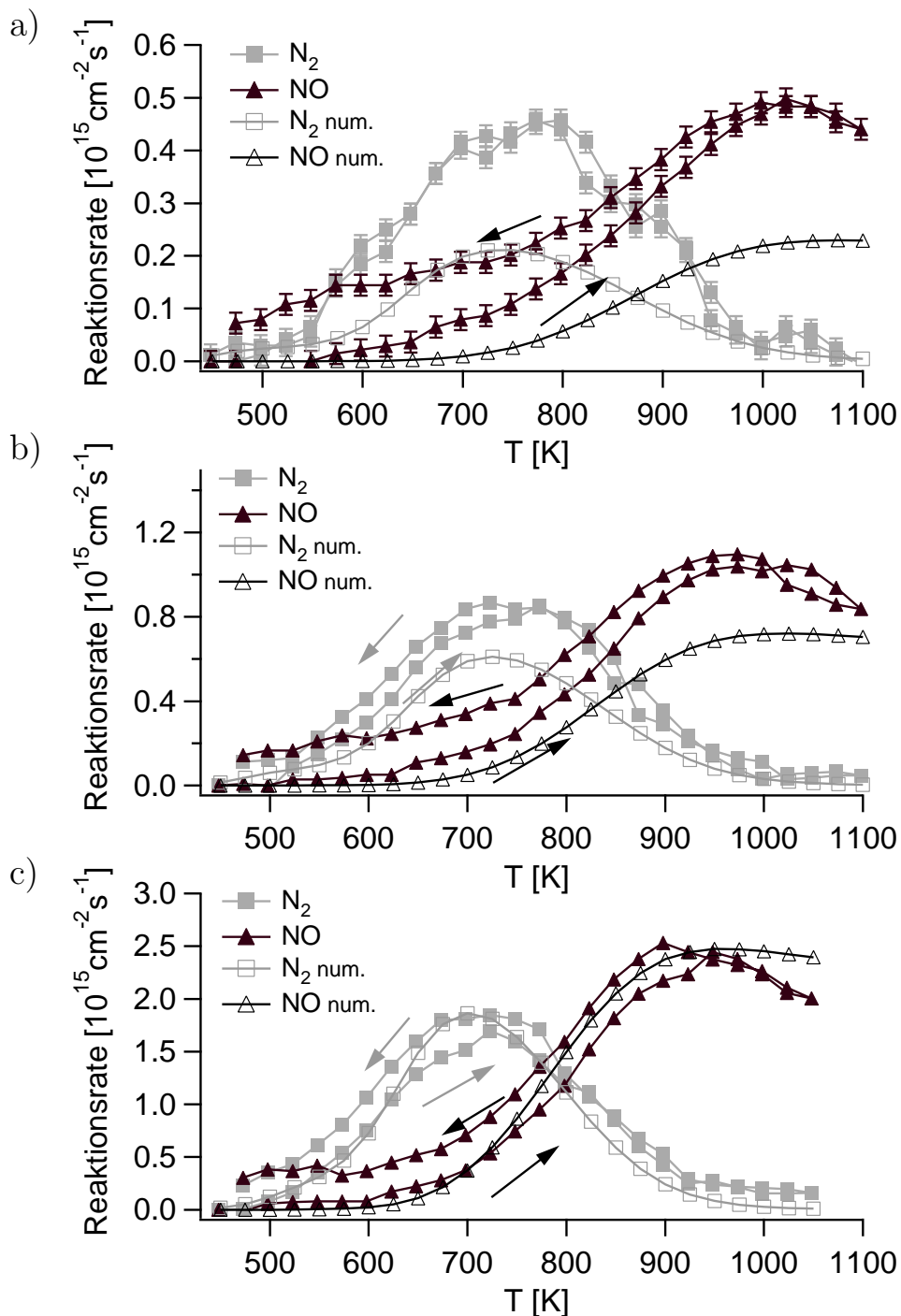


Abbildung 6.9: Abhängigkeit der Produktionsraten von N_2 und NO auf $\text{Pt}(443)$ von der Temperatur bei $p_{\text{NH}_3} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ und einem Sauerstoffdruck von a) $3.3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, b) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ und c) $3.3 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$. Ergebnisse der Rechnungen und experimentelle Werte im Vergleich.

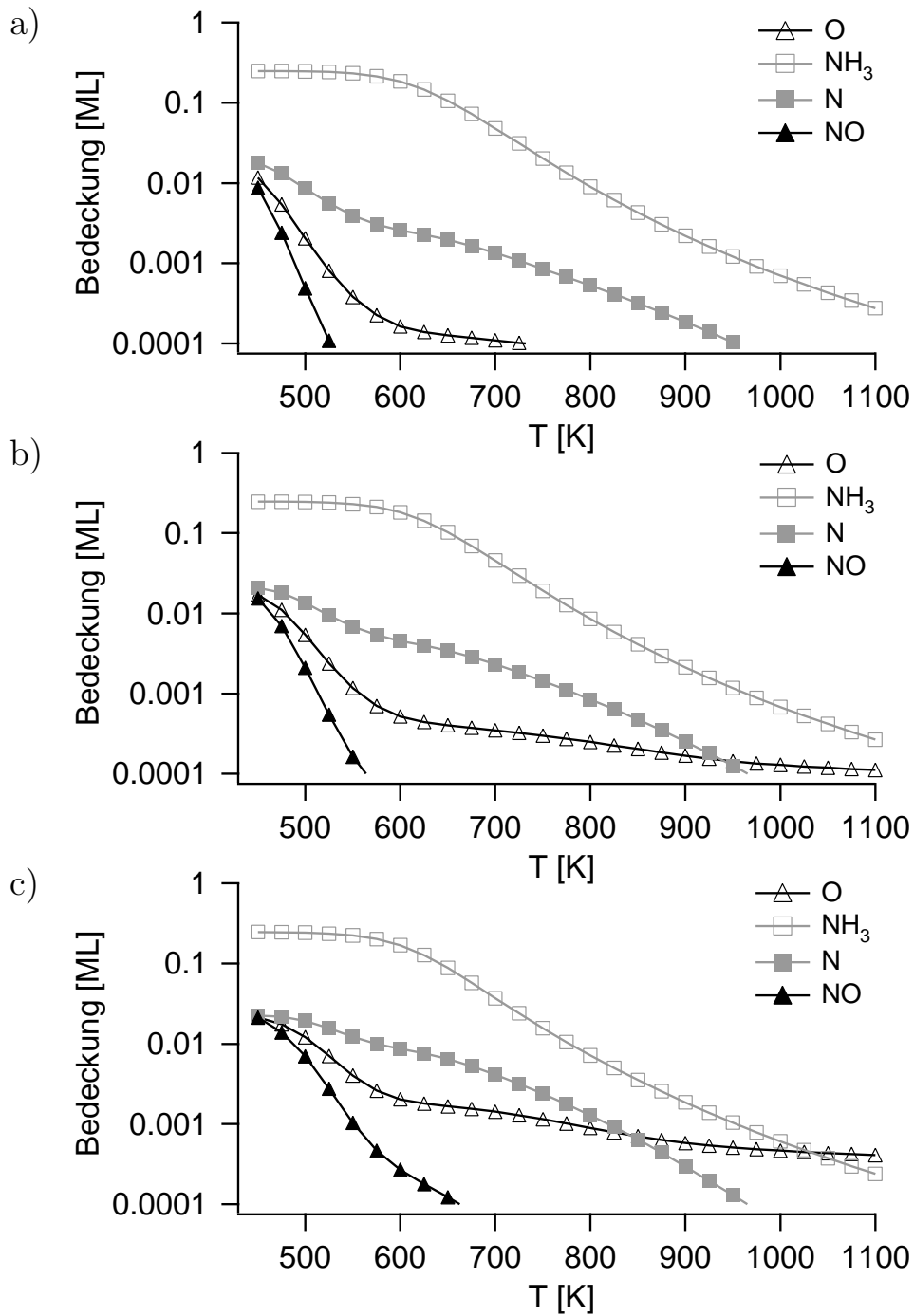


Abbildung 6.10: Simulierte Abhängigkeit der Bedeckungen auf Pt(443) von der Temperatur bei $p_{NH_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einem Sauerstoffdruck von a) $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar, b) $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und c) $3.3 \cdot 10^{-4}$ mbar.

liegt die NH_3 - Bedeckung jeweils bei etwa 0.03.

Die Sauerstoffbedeckung geht im Temperaturbereich unterhalb von 600 K deutlich mit steigender Temperatur und damit steigender Reaktionsgeschwindigkeit zurück. Zwischen 600 K und 800 K schwächt sich der Bedeckungsrückgang bei steigender Temperatur deutlich ab. Hier verringert sich die NH_3 - Bedeckung stark und die Sauerstoffadsorption wird somit erleichtert. Oberhalb von 800 K sinkt die Sauerstoffbedeckung wieder schneller, vor allem wegen des mit steigender Temperatur zurückgehenden Sauerstoffhaftkoeffizienten. Die NO - Bedeckung fällt schon bei 450 K rasch ab. Der Grund hierfür ist der Zerfall von NO . Erst oberhalb von 600 K tritt die Desorption von NO in Konkurrenz zum NO - Zerfall.

6.3.2 Einfluß des Sauerstoffdruckes

Abbildung 6.11 zeigt die berechneten Reaktionsraten für N_2 und NO auf $\text{Pt}(443)$ im Vergleich zum Experiment bei 550 K in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck für verschiedene Ammoniakdrücke von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar (a) und $1 \cdot 10^{-4}$ mbar (b). Hier zeigen sich die Grenzen des Modells. Die berechnete N_2 - Rate steigt mit dem Sauerstoff mit Reaktionsordnung 1 an und geht bei etwa zehnfachem Sauerstoffüberschuß in Sättigung. Experimentell findet man hier keine Sättigung und auch die Reaktionsordnung liegt etwas niedriger. Aus den experimentellen Daten ist nicht zu entnehmen, ob es zu einer Sättigung kommt. Desweiteren zeigt sich, daß die N_2 - Raten bei kleinem Ammoniakdruck zu hoch und bei großem Ammoniakdruck zu niedrig liegen. Die errechnete NO - Produktion erreicht bei zehnfachem Sauerstoffüberschuß die experimentellen Werte, darunter liegen die Produktionsraten deutlich tiefer.

Ein möglicher Grund für die Unterschiede zwischen Rechnung und Experiment zeigt sich bei Betrachtung der errechneten Bedeckungen. Sie sind in Abbildung 6.12 aufgetragen. Bei einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar in Abbildung 6.12 liegt die NH_3 - Bedeckung im gesamten Parameterbereich bei nahezu 0.25 ML. Dadurch wird die Sauerstoffadsorption stark behindert. Hier werden möglicherweise die nicht berücksichtigten Zwischenprodukte NH_2 und NH wichtig. Sie könnten Brückenplätze

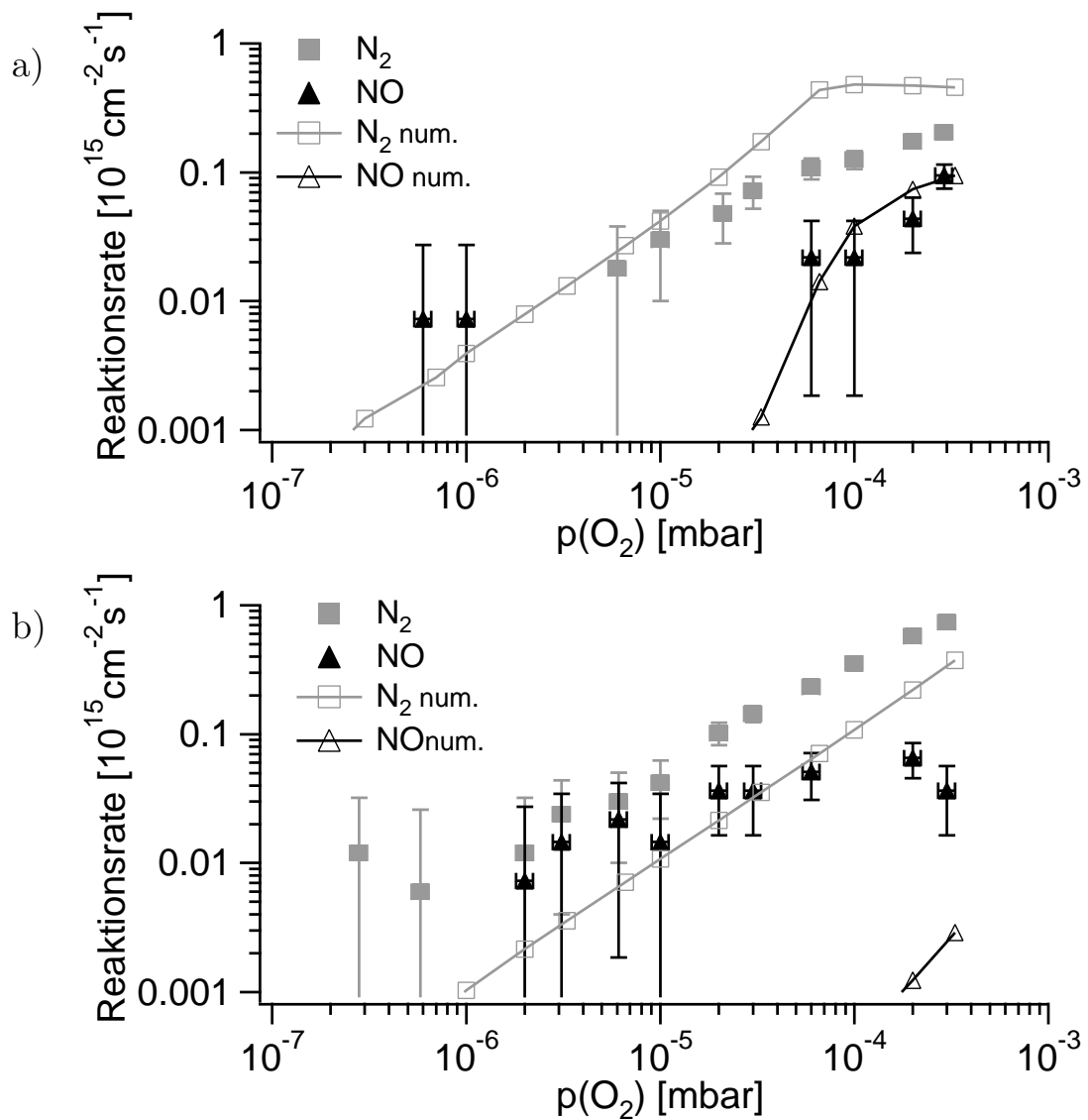


Abbildung 6.11: Abhängigkeit der Produktionsraten von N_2 und NO auf $Pt(443)$ vom Sauerstoffdruck bei 550 K im Vergleich zum Experiment bei einem Ammoniakdruck von a) $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und b) $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Ergebnisse der Rechnungen (mit Linien verbunden) und experimentelle Werte (Einzelpunkte) im Vergleich.

besetzen [63] und, im Gegensatz zu atomarem Stickstoff, die Ammoniakadsorption behindern, lassen dem Sauerstoff jedoch mehr Adsorptionsplätze als NH_3 . Das Vorhandensein von NH_2 - und NH -Spezies würde also zu mehr Sauerstoff und weniger

NH₃ führen, was die Reaktionsrate erhöhen sollte.

Die Anwesenheit von NH_{ad} eröffnet mit $\text{NH} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$ einen weiteren Reaktionskanal für die NO - Produktion. Damit sowie mit der erhöhten Sauerstoffkonzentration auf der Oberfläche ließe sich die NO - Produktion bei kleineren Sauerstoffdrücken erklären.

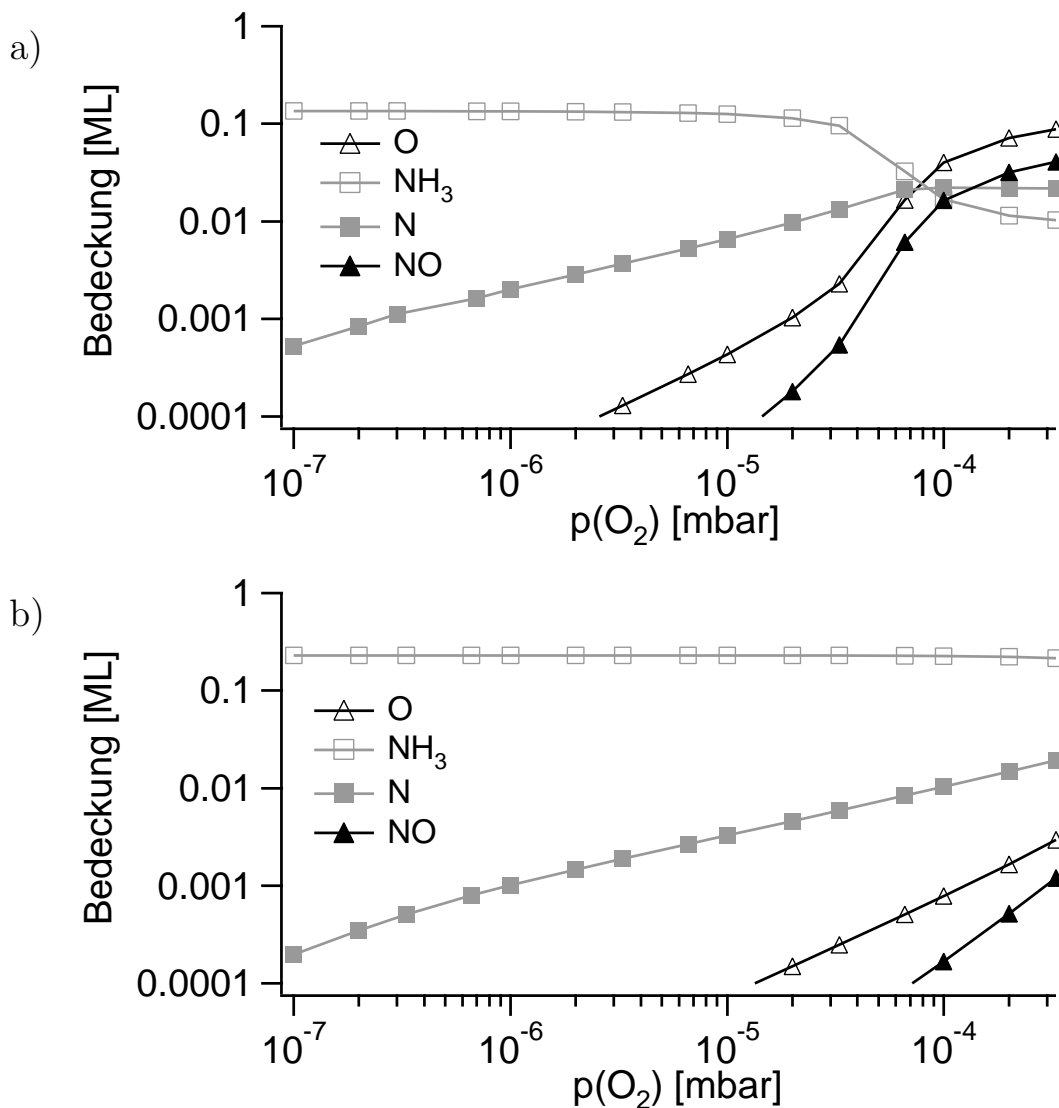


Abbildung 6.12: Simulierte Abhängigkeit der Bedeckungen auf Pt(443) vom Sauerstoffdruck bei 550 K und einem Ammoniakdruck von a) $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und b) $1 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Auch die in den Rechnungen zu früh eintretende Sättigung sollte sich durch die Anwesenheit von NH_2 und NH verzögern. Dadurch, daß bei der Reaktion von NH_3 mit O zunächst NH - Spezies gebildet werden und nicht sofort atomarer Stickstoff, ergibt sich eine geringere Bedeckung mit N_{ad} und damit auch eine geringere N_2 - Desorption. Erst wenn bei einem sehr großen Sauerstoffüberschuß auf der Oberfläche die Spezies NH_2 und NH hinreichend schnell abreagiert werden, gleichen sich die Modelle mit und ohne Betrachtung der NH - Spezies wieder an. Insgesamt sollte also bei Miteinbeziehung der NH - Spezies der starke Ratenanstieg bei drei - bis zehnfachem Sauerstoffüberschuß abgeschwächt werden und die Sättigung erst bei größerem Sauerstoffüberschuß eintreten als im vorliegenden Modell. Auch die bereits im Fall von $\text{Pt}(533)$ diskutierten möglichen Gründe für die Abweichungen wie Defekte der Oberfläche, eine real erhöhte Anzahl von Stufenplätzen und eine an den Stufenkanten lokal erhöhte Sauerstoffkonzentration kommen hier als Erklärung in Frage. Auch mögliche reaktions- oder adsorbatinduzierte Änderungen der Oberflächenstruktur, die in diesem Modell nicht berücksichtigt werden, können zu einem geänderten Reaktionsverhalten führen.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Im dieser Arbeit wurde die Kinetik der Ammoniakoxidation auf den unterschiedlich gestuften Platineinkristallobereflächen Pt(533) und Pt(443) bei Partialdrücken der Reaktanden in einem Bereich von jeweils $1 \cdot 10^{-7}$ mbar $< p < 1 \cdot 10^{-3}$ mbar im Temperaturbereich von 400 K bis 1000 K untersucht. Besonderes Augenmerk lag dabei auf dem Einfluß der Stufenorientierung auf Reaktivität der Oberflächen und ihre Selektivität zu den verschiedenen Reaktionsprodukten. Mit einem differentiell gepumpten QMS konnten die absoluten Produktionsraten der Reaktionsprodukte ermittelt werden. Reaktionsinduzierte Strukturänderungen der Oberfläche konnten mittels LEED und STM beobachtet und identifiziert werden. Aufbauend auf die Ergebnisse der kinetischen Messungen sollte ein vereinfachtes mathematisches Modell der Ammoniakoxidation aufgestellt werden.

Bei den kinetischen Untersuchungen wurden N_2 und NO als konkurrierende Reaktionskanäle gefunden. Eine N_2O - Produktion konnte bei keiner Messung nachgewiesen werden. Auf beiden Oberflächen dominiert N_2 - Produktion bei tieferen Temperaturen und NO - Produktion bei höheren Temperaturen. Als wichtiger Parameter bezüglich der Selektivität der Reaktion erwies sich das Partialdruckverhältnis der Reaktanden. Mit steigendem Sauerstoffanteil verschieben sich beide Produktionsmaxima auf beiden Oberflächen hin zu tieferen Temperaturen. Das Temperaturintervall

mit dominierender N_2 - Produktion wird dabei schmaler.

Der Einfluß der Stufenorientierung auf die Kinetik zeigte sich sowohl in der Reaktivität der Oberfläche als auch in der Selektivität der Reaktion. Auf Pt(533) liegt die Reaktivität deutlich höher als auf Pt(443). Im Bereich um 600 K ist sie um bis zu einen Faktor vier erhöht, oberhalb von 800 K um einen Faktor zwei. Die Produktionsmaxima von N_2 und NO liegen auf Pt(533) im Vergleich zu Pt(443) bei tieferen Temperaturen.

Auf Pt(533) zeigte sich bei zyklischer Variation der Temperatur oder des Sauerstoffdruckes eine deutliche Hysterese in den Produktionsraten. Diese Hysterese geht mit einer Veränderung der Oberflächenstruktur einher, die mittels LEED und STM als Verdopplung der ursprünglichen einatomaren Stufen sowohl in Stufenhöhe als auch in Terrassenbreite identifiziert wurde. Mit Ausbildung der Doppelstufen verschiebt sich die Selektivität der Reaktion von dominierender N_2 - Produktion hin zu verstärkter NO - Produktion. Die Restrukturierung der Oberfläche zeigte sich unter Vakuumbedingungen bis wenigstens 1100 K thermisch stabil, unter Reaktionsbedingungen war sie oberhalb von 600 K reversibel. Ihr thermischer Existenzbereich ist vom Partialdruckverhältnis abhängig und verschiebt sich mit steigendem Sauerstoffanteil hin zu tieferen Temperaturen.

Auf Pt(443) wurde bei 300 K und einem Ammoniakdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar mittels STM ein Mäandern der Stufenkanten beobachtet. LEED - Messungen zeigten, daß der mittlere Stufenabstand dabei konstant bleibt. Nach einiger Zeit bildet sich auf den Terrassenflächen eine (2×2) - NH_3 - Überstruktur aus, der Prozeß des Mäanderns wird dabei gestoppt und die Stufenkanten werden fixiert. Der Nachweis der Überstruktur erfolgte mit dem STM und erstmals auch mittels LEED. Mit Verringerung des Ammoniakdruckes bildete sich die Überstruktur wieder zurück.

Die Ammoniakoxidation wurde mit einem vereinfachtem mathematischen Modell numerisch simuliert. Für die Reaktionskonstanten wurden, soweit vorhanden, experimentell ermittelte Werte eingesetzt. Im Vergleich der numerischen Ergebnisse mit den experimentell ermittelten Werten für die Reaktionsraten wurde bei Sau-

erstoffüberschuß sowohl qualitativ als auch quantitativ eine gute Übereinstimmung erzielt. Bei Ammoniaküberschuß lagen die errechnete NO - Produktionsraten deutlich unter den experimentellen Werten, bei starkem Ammoniaküberschuß galt dies auch für die N₂ - Produktionsraten. Als Ursache hierfür kommen lokale Effekte an Stufenkanten und Fehlstellen der Oberfläche sowie Vereinfachungen im Reaktionsmechanismus in Frage.

Liste der Abkürzungen

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
L	Einheit: Langmuir, $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$
LEED	Low-Energy-Electron-Diffraction
ML	Monolage
QMA	Quadropol-Massenanalysator
QMS	Quadropol-Massenspektrometer
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
STM	Scanning-Tunnelling-Microscopy
TPRS	Temperature-Programmed-Reaction-Spectroscopy
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
XPS	X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy

Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Bradley, A. Hopkinson und D. A. King, *Control of a Biphase Surface Reaction by Oxygen Coverage: The Catalytic Oxidation of Ammonia over Pt(100)* J. Phys. Chem. **99**, 17032 – 17042 (1995).
- [2] D. W. Blakely und G. A. Somorjai, *The Stability and Structure of High Miller Index Platinum Crystal Surfaces in Vacuum and in the Presence of Adsorbed Carbon and Oxygen* Surf. Sci. **65**, 419 – 442 (1977).
- [3] M. Flytzani-Stephanopoulos, S. Wong und L. D. Schmidt, *Surface Morphology of Platinum Catalysts* J. Catal. **49**, 51 (1977).
- [4] M. Flytzani-Stephanopoulos und L. D. Schmidt, *Morphology and Etching Processes on Macroscopic Metal-Catalysts* Prog. Surf. Sci **9**, 83 (1979).
- [5] N. I. Il'chenko, *Catalytic Oxidation of Ammonia* Russ. Chem. Rev. **45**, 1119 (1976).
- [6] R. Krähnert, Pers. Mitteilung (2003).
- [7] Ya. M. Fogel, B. T. Nadykto, V. F. Rybalko, V. I. Shvachko und I. E. Korobchanskaya, *Use of Secondary Ion Emission to Study the Catalytic Oxidation of Ammonia on Platinum* Kinet. Catal. **5**, 496 – 504 (1964).
- [8] T. Pignet und L. D. Schmidt, *Kinetics of NH₃ Oxidation on Pt, Rh and Pd* J. Catal. **329**, 212 – 225 (1975).
- [9] V. Kondratenko, Pers. Mitteilung (2003).

- [10] W. D. Mieher und W. Ho, *Thermally Activated Oxidation of NH₃ on Pt(111): Intermediate Species and Reaction Mechanisms* Surf. Sci. **322**, 151 – 167 (1995).
- [11] J. L. Gland und V. N. Korchak, *Ammonia Oxidation on a Stepped Platinum Single-Crystal Surface* J. Catal. **53**, 9 – 23 (1978).
- [12] R. J. Gorte, L. D. Schmidt und J. L. Gland, *Binding States and Decomposition of NO on Single-Crystal Planes of Pt* Surf. Sci. **109**, 367 (1981).
- [13] 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 (1989).
- [14] C. W. Nutt und S. Kapur, *Oxidation of Ammonia on Platinum* Nature **224**, 169 (1969).
- [15] M. Asscher, W. L. Guthrie und T.-H. Lin und G. A. Somorjai, *A Molecular Beam Surface Scattering Study of Ammonia Oxidation on the Pt(111) Crystal Face* J. Phys. Chem. **329**, 61 – 70 (1984).
- [16] M. Kim, S. J. Pratt und D. A. King, *In Situ Characterisation of the Surface Reaction Between Chemisorbed Ammonia and Oxygen on Pt(100)* J. Am. Chem. Soc. **1**, 2409 – 2410 (2000).
- [17] G. Binnig und H. Rohrer, *Vacuum Tunnel Microscope* Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [18] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy* Helv. Phys. Acta **55**, 726 (1982).
- [19] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, 1994.
- [20] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope* Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [21] M. Schmidt, H. Stadler und P. Varga, *Direct Observation of Surface Chemical Order by Scanning Tunneling Microscopy* Phys. Rev. Lett. **70**, 1441 (1993).
- [22] E.L.D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, M. Schmidt und P. Varga, *Pt₂₅Rh₇₅(111), (110), and (100) Studied by Scanning Tunneling Microscopy with Chemical Contrast* Surf. Sci. **441**, 441 (1999).

- [23] D. Coulman, J. Wintterlin, R. J. Behm und G. Ertl, *Novel Mechanism for the Formation of Chemisorption Phases - The $(2 \times 1)O-Cu(110)$ Added-Row Reconstruction* Phys. Rev. Lett. **64**, 1761 (1990).
- [24] N. Hartmann und R. J. Madix, *Growth and Ordering of Cu-O Islands During Oxygen Adsorption on Cu(110) at 470 K* Surf. Sci. **488**, 107 (2001).
- [25] N. Hartmann und R. J. Madix, *Dynamical rearrangements of the $(2 \times 1)O$ adlayer during CO oxidation on Cu(110)* Surf. Sci. **516**, 230 (2002).
- [26] L. Ruan, I. Stensgaard, E. Lægsgaard und F. Besenbacher, *The Decomposition of Ammonia on an Oxygen-Precovered Ni(110) Surface Studied by Scanning-Tunneling-Microscopy* Surf. Sci. **314**, L873 (1994).
- [27] J. Wintterlin, S. Völkening, T.V. W. Janssens, T. Zambelli und G. Ertl, *Atomic and Macroscopic Reaction Rates of a Surface-Catalyzed Reaction* Science **287**, 1931 (1997).
- [28] M. Kiskinova, *Surface Structure and Reactivity: Reactions on Face-Centered Cubic (100) Metal Surfaces Involving Adatom-Induced Reconstructions* Chem. Rev. **96**, 1431 (1996).
- [29] T. Matsui, H. Kambara, I. Ueda, T. Shishido, Y. Miyatake und H. Fukuyama, *Construction of an Ultra Low Temperature STM with a Bottom Loading Mechanism* Physica B-Condensed Matter **329**, 1653 (2003).
- [30] T. Shimakura, H. Minoda, Y. Tanishiro und K. Yagi, *In-Situ Study of Gold-induced Surface Structures and Step Rearrangements on the Si(001) Surface by High-Temperature STM* Surf. Sci. **407**, L657 (1998).
- [31] H. Kuramochi, H. Uchida und M. Aono, *Local Hydride Formation of the Si(111)- (7×7) Surface by Hydrogen-Atoms Deposited from a Scanning Tunneling Microscope Tip* Phys. Rev. Lett. **72**, 932 (1994).
- [32] M. A. van Hove und G. A. Somorjai, *New Microfacet Notation for High-Miller-Index Surfaces of Cubic Materials with Terrace, Step and Kink Structures* Surf. Sci. **92**, 489 (1980).

- [33] J. L. Gland, B. A. Sexton und G. B. Fisher, *Oxygen Interactions with the Pt(111) Surface* Surf. Sci. **95**, 587 (1980).
- [34] H. Steininger, S. Lehwald und H. Ibach, *Adsorption of Oxygen on Pt(111)* Surf. Sci. **123**, 1 (1982).
- [35] S. Lehwald, H. Ibach und H. Steininger, *Overtones and Multiphonon Processes in Vibration-Spectra of Adsorbed Molecules* Surf. Sci. **117**, 342 (1982).
- [36] J. Stöhr, J. L. Gland, W. Eberhardt, D. Outka, R. J. Madix, F. Sette, R. J. Koestner und U. Doebler, *Bonding and Bond Lengths of Chemisorbed Molecules From Near-Edge X-Ray-Absorption Fine-Structure Studies* Phys. Rev. Lett. **51**, 2414 (1983).
- [37] D. Outka, J. Stöhr, W. Jark, P. Stevens und R. J. Madix, *Orientation and Bond Length of Molekular-Oxygen on Ag(110) and Pt(111) - A Near-Edge X-Ray-Absorption Fine-structure Study* Phys. Rev. B **35**, 4119 (1987).
- [38] C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernnäs, O. Karis, P. Bennich und N. Mårtensson, *Physisorbed, Chemisorbed and Dissociated O₂ on Pt(111) Studied by Different Core Level Spectroscopy Methods* Surf. Sci. **342**, 119 – 133 (1995).
- [39] J. L. Gland, *Molecular and Atomic Adsorption of Oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111) × (111) Surfaces* Surf. Sci. **93**, 487 – 514 (1980).
- [40] P. R. Norton, J. A. Davies und T. E. Jackman, *Absolute Coverages of CO and O on Pt(111) - Comparison of Saturation CO Coverages on Pt(100), (110) and (111) Surfaces* Surf. Sci. **122**, 593 (1982).
- [41] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner, *A Molekular Beam Study of the Adsorption and Desorption of Oxygen from a Pt(111) Surface* Surf. Sci. **107**, 220 (1981).
- [42] M. E. Bartram, R. G. Windham und B. E. Koel, *The Molecular Adsorption of Nitrogen-Dioxide on Pt(111) Studied by Temperature Programmed Desorption and Vibrational Spectroscopy* Surf. Sci. **184**, 57 (1987).
- [43] D. H. Parker, M. E. Bartram und B. E. Koel, *Study of High Coverages of Atomic Oxygen on the Pt(111) Surface* Surf. Sci. **217**, 489 (1989).

- [44] C. Panja N. A. Saliba, Y. L. Tsai und B. E. Koel, *Oxidation of Pt(111) by Ozone (O_3) Under UHV Conditions* Surf. Sci. **122**, 593 (1999).
- [45] H. Hopster, H. Ibach und G. Comsa, *Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Stepped Platinum(111) Surfaces* J. Catal. **46**, 37 – 48 (1977).
- [46] R. Ducros und R. P. Merrill, *The Interaction of Oxygen with Pt(110)* Surf. Sci. **55**, 227 – 245 (1976).
- [47] P. R. Norton, K. Griffiths und P. E. Bindner, *Interaction of O_2 with Pt(100) .2. Kinetics and Energetics* Surf. Sci. **138**, 125 (1984).
- [48] G. B. Fisher, *The Electronic-Structure of 2 Forms of Molekular Ammonia Adsorbed on Pt(111)* Chem. Phys. Lett. **79**, 452 (1981).
- [49] B. A. Sexton und G. E. Mitchell, *Vibrational-Spectra of Ammonia Chemisorbed on Platinum (111) .1. Identification of Chemisorbed States* Surf. Sci. **99**, 523 (1980).
- [50] S. Marchini, Studio STM dell'interazione di ammoniaca e monossido di azoto sulla superficie (111) del platino, Diplomarbeit, Universita'Degli Studi Di Trieste, 2001.
- [51] W. L. Guthrie, J. D. Sokol und G. A. Somorjai, *The Decomposition of Ammonia on the Flat (111) and Stepped (557) Platinum Crystal-Surfaces* Surf. Sci. **109**, 390 (1981).
- [52] J. M. Gohndrone, C. W. Olsen, A. L. Backman, T. R. Gow, E. Yagasaki und R. I. Masel, *Ammonia Adsorption and Decomposition on Several Faces of Platinum* J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1986 – 1990 (1989).
- [53] C. T. Campbell, G. Ertl und J. Segner, *A Molecular-Beam Study on the Interaction of NO with a Pt(111) Surface* Surf. Sci. **115**, 309 (1982).
- [54] T.-C. Wei und J. Phillips, *Thermal and Catalytic Etching* Adv. Catal. **41**, 359 (1996).

- [55] M. R. Lyubovsky und V. V. Barelko, *Formation of Metal Wool Structures and Dynamics of Catalytic Etching of Platinum Surfaces During Ammonia Oxidation* J. Catal. **149**, 23 (1994).
- [56] N. L. Wu und J. Phillips, *Reaction-Enhanced Sintering of Platinum Thin-Films During Ethylene Oxidation* J. Appl. Phys. **59**, 769 (1986).
- [57] R. W. McCabe, T. Pignet und L. D. Schmidt, *Catalytic Etching of Platinum in NH_3 Oxidation* J. Catal. **32**, 114 (1974).
- [58] M. Flytzani-Stephanopoulos und L. D. Schmidt, *Morphology and Etching Processes on Macroscopic Metal-Catalysts* Prog. Surf. Sci **39**, 83 (1979).
- [59] N. L. Wu und J. Phillips, *Catalytic Etching of Platinum During Ethylene Oxidation* J. Phys. Chem. **89**, 591 (1985).
- [60] R. W. Bartlett, *Platinum Oxidation Kinetics with Convective Diffusion and Surface Reaction* J. Electrochem. Soc. **114**, 547 (1967).
- [61] B. Y. K. Pan und R. G. Roth, *Optimization of Yield Through Feed Composition - HCN Process* Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev **7**, 53 (1968).
- [62] Q. Ge und M. Neurock, *Structure Dependence of NO Adsorption and Dissociation on Pt Surfaces* J. Am. Chem. Soc., in press (2003).
- [63] W. Offermans, Pers. Mitteilung (2003).
- [64] S. Horch, H. T. Lorenzen, S. Hetveg, E. Lægsgaard, I. Stansgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov und F. Besenbacher, *Enhancement of Surface Self-diffusion of Platinum Atoms by Adsorbed Hydrogen* Nature **398**, 134 (1999).
- [65] C Sachs, M. Hildebrand, S Volkening, J Wintterlin und G. Ertl, *Spatiotemporal Self-organization in a Surface Reaction: From the Atomic to the Mesoscopic Scale* Science **293**, 5535 (2001).
- [66] C Sachs, M. Hildebrand, S Volkening, J Wintterlin und G. Ertl, *Reaction Fronts in the Oxidation of Hydrogen on Pt(111): Scanning Tunneling Microscopy Experiments and Reaction-Diffusion Modeling* J. Chem. Phys. **116**, 5759 (2002).

- [67] H. P. C. E. Kuipers, Untersuchung von Oberflächenreaktionen an Pd und Pt mit der Molekularstrahlmethode, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1980.
- [68] A. T. Gee und B. E. Hayden, *The Dynamics of O₂ Adsorption on Pt(533): Step Mediated Molecular Chemisorption and Dissociation* J. Chem. Phys. **113**, 10333 (2000).
- [69] M Gruyters, A. T. Pasteur und D. A. King, *Simulation of Oscillatory Behaviour in the Reduction of NO by Hydrogen on Pt100: The Role of Non-linear Restructuring* J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**, 2941 (1996).
- [70] A. G. Makeev, *Mathematical Model of NO + CO / Pt(100) Reaction. Comparison of Simulation Results with Experimental Data* Math. Modelling. **2**, 115 (1996).
- [71] K. Schwaha und E. Bechtold, *Adsorption of Activated Nitrogen on Platinum Single-Crystal Faces* Surf. Sci. **66**, 383 (1977).
- [72] Th. Fink, J.-P. Dath, M. R. Bassett, 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).

Lebenslauf

Personalien

Geburtsdatum: 10.1.1969
Geburtsort: Hannover
Familienstand: ledig

Ausbildung

16. Mai 1988 Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife am Gymnasium
Lehrte

1988 - 1989 Grundwehrdienst

1989 - 1996 Studium der Physik an der Universität Hannover mit dem
Abschluss Diplom Physiker

1995 - 1996 Diplomarbeit am Institut für Atom - und Molekülphysik der
Universität Hannover (Ltg. Prof. Dr. J. Brehm) Thema: Be-
stimmung der absoluten Größe von Querschnitten für ionisie-
rende Stöße zwischen H - Atomen und H₂, D₂, N₂ und O₂ -
Molekülen

seit September 1996 Beginn der Arbeiten zur Dissertation am Institut für Physika-
lische Chemie und Elektrochemie, Universität Hannover unter
der Anleitung von Prof. Dr. R. Imbihl

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Ronald Imbuhl für die interessante Aufgabenstellung, die hervorragende Betreuung und das stetige Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro bedanke ich mich für die Bereitschaft, das Koreferat zu übernehmen.

Dank gebührt auch Herrn Dr. Sebastian. Günther, der mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand und maßgeblich zum Gelingen der Messungen am Speicherring BESSY beigetragen hat.

Ich danke Uwe Linz für die gute Zusammenarbeit und viele erfolgreiche Messungen.

Ich möchte allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe in Hannover für die gute Zusammenarbeit bedanken. Dr. Eckart Schütz, Dr. Andreas Schaak, Carsten Rezny, Dr. Hubertus Marbach, Dr. habil. Yuri Suchorski, Monika Hinz, Tobias Neubrand, Björn Lürßen, Alexandra Fenske, Rüdiger Hoyer, Natalie Pavlenko, Panteleimon Panagiotou, Dariusz Moszynski, Ling Zhou, Carmen Gatzel, Yingfeng Zeng und Daniel Albrecht haben alle zum guten Klima und zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen.

Der Aufbau der UHV - Kammer wäre ohne die Werkstätten des Institutes nicht möglich gewesen. Dafür möchte ich allen Mitarbeitern herzlich danken.

Zum Schluß möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich jederzeit bei meiner Promotion unterstützt hat.

