

# Kapitel 5

## Experimente zur CO-Oxidation

In diesem Kapitel sollen kurz die experimentellen Ergebnisse zur CO-Oxidation am bekannten getragenen Modellsystem vorgestellt werden. Da ein Teil bereits an anderer Stelle beschrieben wurde [64], möchte ich mich hier auf die Aspekte die für die Methanol-Oxidation und die anschließend erläuterten Simulationen von Belang ist, konzentrieren. Die Messungen zur winkelaufgelösten CO-Oxidation werden ausführlich besprochen. Zur näheren Ausführung der Ergebnisse sei auf [82, 84, 98, 146–149] verwiesen.

### 5.1 Palladium-Deponate Typ I

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Analyse der CO-Oxidation auf den getragenen Palladiumpartikeln des Typs I (siehe Kapitel 4.2). Zur besseren Orientierung wird dieser Abschnitt in die Beobachtung des Gleichgewichtsverhaltens, das heißt bei gleichbleibender Gasphase, des Übergangsverhaltens – bei sich ändernder Gasphase, auch *transientes* Verhalten genannt – und in winkelaufgelöste Messungen unterteilt. Letztere behandeln den Versuch, die CO<sub>2</sub>-Produktion unterschiedlicher Facetten der dreidimensionalen Partikel zu messen.

#### 5.1.1 Gleichgewichtsverhalten

Die Messungen zum Gleichgewichtsverhalten sind auf stabilisierten Pd-Partikeln vom Typ I mit zwei Effusivstrahlquellen durchgeführt worden. Dabei wird der Sauerstofffluss konstant gehalten, der CO-Fluss zu- und abgeschaltet, so dass mit einer gesättigten Sauerstoffoberfläche begonnen wird. Bis zum Ausbilden einer konstanten CO<sub>2</sub>-Produktion muss je nach Mischungs- und Temperaturverhältnissen bis zu fünf Minuten gewartet werden. Diese CO<sub>2</sub>-Produktionsrate wird als Gleichgewichtswert genommen, gleichzeitig kann mit Hilfe eines Infrarotspektrums die Menge und Art der adsorbierten Spezies ermittelt werden. Es hat sich in umfangreichen Messungen gezeigt, dass die umgekehrte Herangehensweise, das heißt der Beginn mit einer CO-gesättigten Oberfläche und das Zuschalten des O<sub>2</sub>-Flusses, keinen Unterschied im Gleichgewicht ergibt.

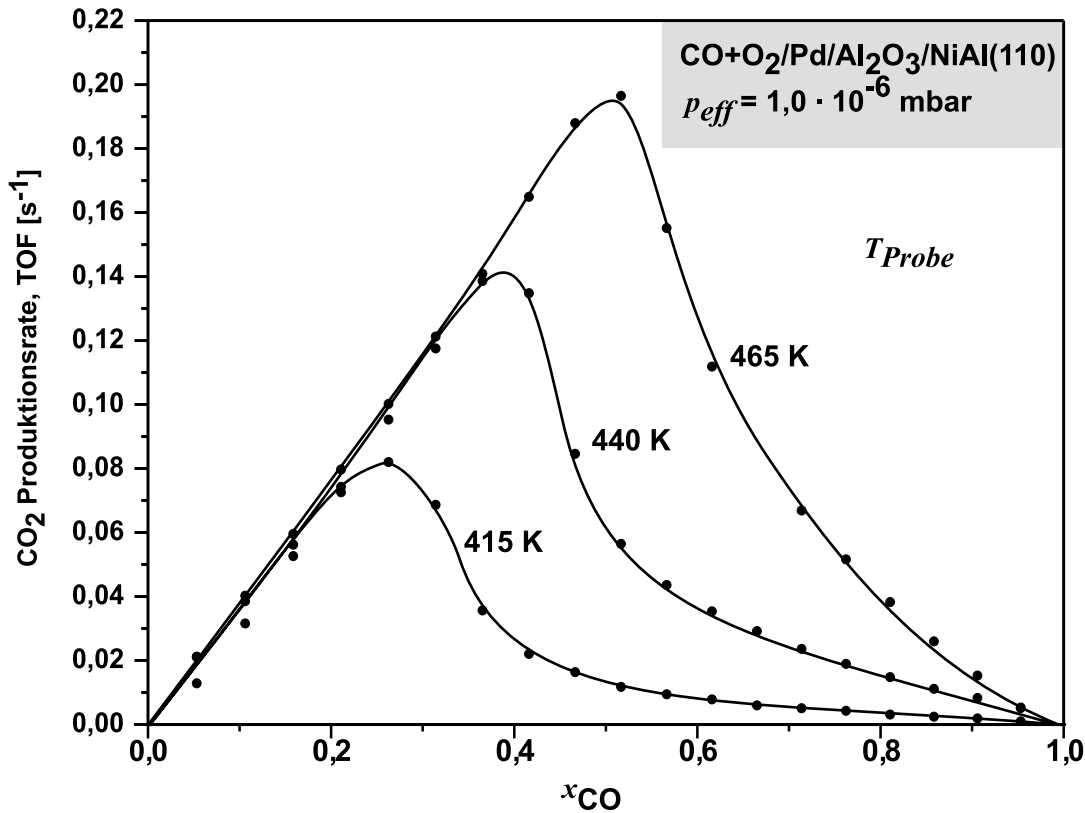


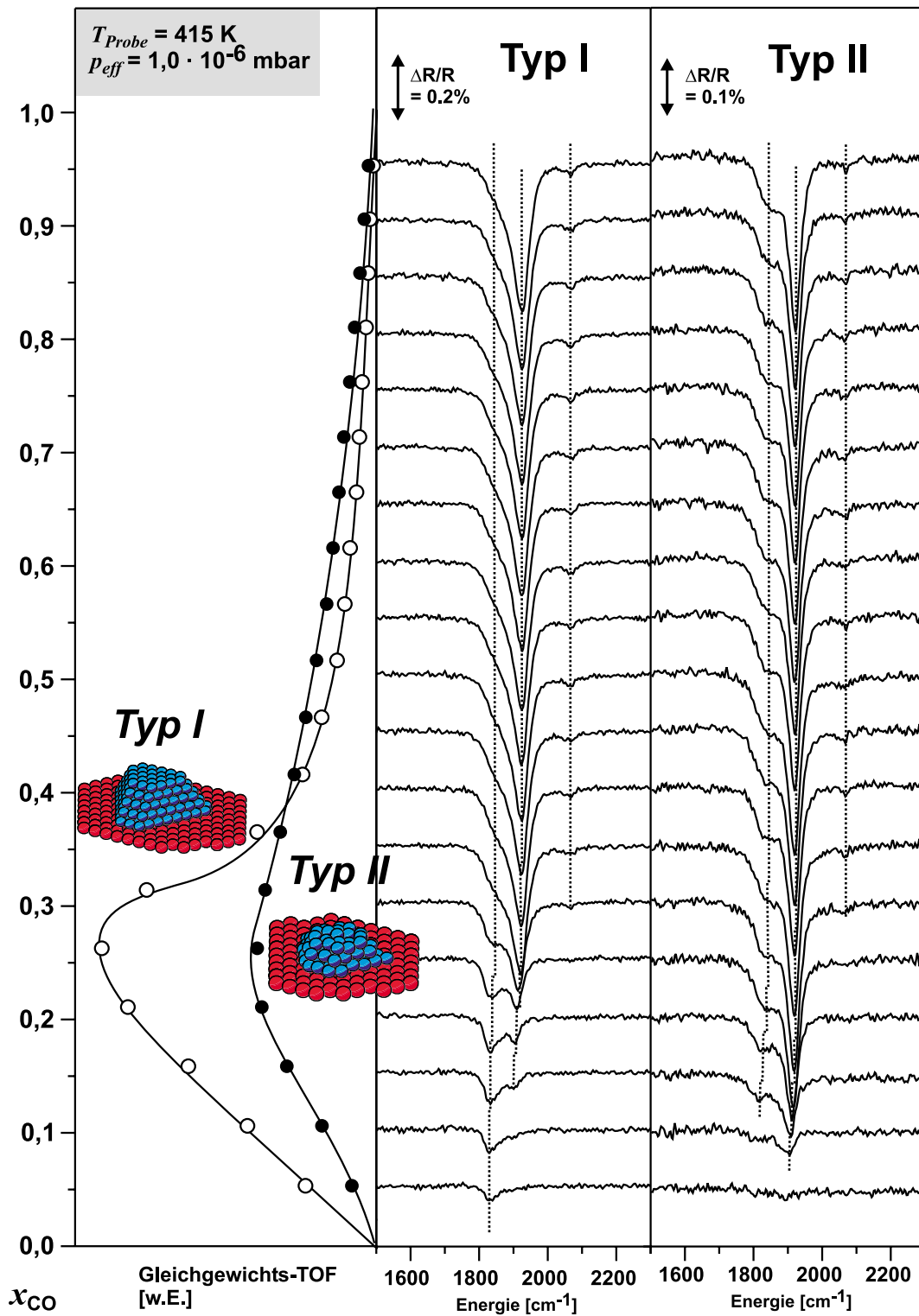
Abbildung 5.1: Gleichgewichts-CO<sub>2</sub>-Produktionsrate in Abhängigkeit des relativen CO-Flusses an Pd-Partikeln des Typs I.

Abbildung 5.1 zeigt die ermittelten Gleichgewichts-CO<sub>2</sub>-Produktionsraten bei verschiedenen CO-Anteilen am Gesamtfluss. Der Flussanteil  $x_{CO}$  wird dabei wie folgt aus den Flüssen  $F_i$  der beteiligten Spezies, respektive den Drücken, berechnet.

$$x_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CO} + F_{O_2}} \quad \text{mit} \quad F_i = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}} \quad (5.1)$$

Hier ist  $T$  die Temperatur des Strahlgases vor Einlass ins Vakuumsystem (das heißt 300 K). Der Gesamtdruck  $p_{eff}$  ist die Summe der Partialdrücke:  $p_{eff} = p_{CO} + p_{O_2}$ . Das Gleichgewichtsverhalten lässt sich dabei mit Hilfe von Infrarotspektren (siehe Abbildung 5.2) grob in zwei Bereiche unterteilen, wobei der Übergangspunkt temperaturabhängig ist:

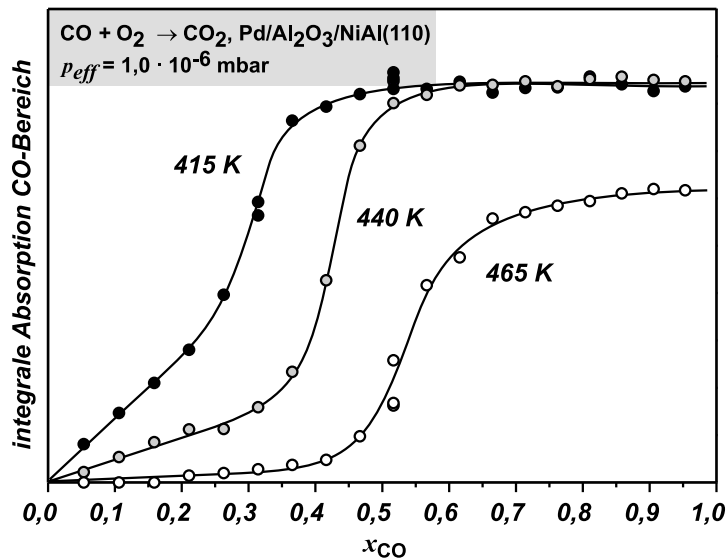
- Unter O-reichen Bedingungen ( $x_{CO} < 0,2$  bei  $T = 415$  K) bildet sich eine geringe Gleichgewichts-CO-Bedeckung aus (siehe IR-Spektren in Abbildung 5.2). Die Adsorption von CO erfolgt dabei hauptsächlich in Muldenplätzen. Da die CO-Adsorption nur schwach von der momentanen Sauerstoffbedeckung abhängt [150], steigt die CO<sub>2</sub>-Produktion linear mit dem CO-Flussanteil. Diese Zone ist neben der dominierenden O-Bedeckung durch ein typisches Übergangsverhalten gekennzeichnet (Kapitel 5.1.2) und wird deshalb *Sauerstoffbereich* genannt.



**Abbildung 5.2:** Infrarotspektren im Gleichgewicht bei verschiedenen CO-Flussanteilen für große Pd-Partikel (Typ I) mittig und kleine (Typ II) rechts bei 415 K. Zum Vergleich ist die Gleichgewichts-CO<sub>2</sub>-Produktionsrate links eingezeichnet (Typ I: ○, Typ II: ●).

- Bei höheren CO-Flüssen ( $x_{\text{CO}} > 0,3$  bei  $T = 415\text{ K}$ ) steigt die CO-Bedeckung rasch an. Dadurch wird CO zunehmend auch verbrückt und terminal gebunden. Wie hinlänglich bekannt ist [145], behindert die Anwesenheit von CO an einer Oberfläche die Adsorption von  $\text{O}_2$ . Dies liegt zum einen daran, dass  $\text{O}_2$  dissoziativ adsorbiert, das heißt zwei Bindungsplätze benötigt, zum anderen an der hohen Sättigungsbedeckung von CO, die wenig Lücken für eine Sauerstoffadsorption frei lässt. Zudem kann es zu Verdrängungseffekten kommen. Dadurch fällt die  $\text{CO}_2$ -Produktion rasch ab, wenn die CO-Adsorption die Summe aus CO-Desorption und -Oxidation übersteigt – die Oberfläche „läuft mit CO voll“. Insbesondere ist der Abfall im so genannten *CO-Bereich* nichtlinear, was den Inhibierungseffekt unterstreicht. Das Verhalten ist wegen der Desorption von CO ( $T_{\text{des}} = 480\text{ K}$ , siehe Kapitel 2.2.5) stark temperaturabhängig. Bei hohen Temperaturen verschiebt sich deshalb der Übergangspunkt zwischen dem Sauerstoff- und CO-Bereich zu immer größeren  $x_{\text{CO}}$ -Werten.

Die CO-Bedeckung, gemessen mit *IR*-Spektroskopie, zeigt Abbildung 5.3. Der Übergangsbereich sowie die Temperaturabhängigkeit ist entsprechend der bereits geschilderten Abhängigkeiten zu erkennen.



**Abbildung 5.3:** CO-Bedeckungen bei verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht bei den Oxidationsexperimenten. Aufgetragen ist die integrale Absorption im gesamten CO-Streckschwingungsbereich.

### 5.1.2 Übergangsverhalten

Das zweigeteilte Verhalten, das im Gleichgewicht beobachtet wird, zeigt sich ebenfalls in der systematischen Untersuchung des Übergangsverhaltens. Dabei läuft das Experiment wie folgt ab: Der erste Effusivstrahl sättigt die Oberfläche mit Sauerstoff; nach

Anschalten des CO-Effusivstrahls startet die CO<sub>2</sub>-Produktion, bis sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht ausbildet (je nach Mischungsverhältnis nach einigen Sekunden oder Minuten). Anschließend wird der CO-Strahl wieder ausgeschaltet und das Abklingen der CO<sub>2</sub>-Produktion abgewartet. Dieses Verfahren wird für alle Mischungsverhältnisse CO/O<sub>2</sub> bei konstantem Gesamtdruck durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 5.4.

Analog dem Gleichgewichtverhalten lassen sich zwei breite Verhaltensbereiche identifizieren, wobei der Übergang zwischen den beiden gesondert erwähnt werden sollte:

- Im Sauerstoffbereich steigt die CO<sub>2</sub>-Produktion unmittelbar nach Anschalten des CO-Strahls auf einen hohen Wert. Anschließend steigt die Produktion langsam weiter gegen den Gleichgewichtswert. Der erste Anstieg hängt mit der Wahrscheinlichkeit zusammen, dass eingefangenes CO chemisorbieren kann. Die Besetzung des getrappten Zustandes ist dabei sehr schnell hoch. Die durch die CO-Oxidation entstehenden Sauerstofflücken auf der Oberfläche erhöhen die Wahrscheinlichkeit zur Chemisorption, so dass die CO<sub>2</sub>-Produktionsrate langsam weiter steigt [150]. Nach Abschalten des CO-Strahls wird das sich auf der Oberfläche befindliche CO rasch verbraucht. Die Reaktionsrate nimmt damit einhergehend ab.
- Das Verhalten im CO-Bereich ist nach Anschalten des CO-Strahls mit dem obigen vergleichbar. Nach einem raschen Anstieg zu Beginn folgt ein langsamerer. Allerdings durchläuft die CO<sub>2</sub>-Produktionsrate ein Maximum aufgrund der schon beschriebenen Tatsache, dass die Sauerstoff-Adsorption durch die immer höher werdende CO-Belegung inhibiert wird. Dies wird durch die *IR*-Spektren untermauert. Nach Abschalten des CO-Strahls durchläuft die Produktion diesen Weg umgekehrt: die CO-Belegung fällt wegen Desorption und Reaktion. Die entstehenden Lücken werden durch Sauerstoff aufgefüllt. Damit kann die Produktionsrate wieder steigen und es bildet sich ein zweites Maximum aus bevor die Reaktion zum Erliegen kommt, weil alles CO verbraucht ist.
- In einem schmalen Bereich ( $0,26 < x_{\text{CO}} < 0,36$ ) lässt sich nach Abschalten des CO-Strahls eine Besonderheit feststellen. Die CO<sub>2</sub>-Produktionsrate fällt zunächst schnell ab, bevor sich ein kleines Maximum ausbildet. Zunächst wurden für dieses Verhalten stärker gebundene CO-Moleküle verantwortlich gemacht [12,151], die kaum zur Gleichgewichtsproduktion beitragen, in der Anwesenheit von Sauerstoff nach Abschalten aber langsam abreagieren. Durch eine gleichzeitige *IRAS*-Messung während des Abschaltens konnte dies widerlegt werden [147]. Es zeigt sich dabei, dass die zwei identifizierten CO-Spezies auf der Oberfläche zeitlich in gleicher Weise abnehmen. Diese beiden Spezies werden also lediglich unterschiedlich gebundenem CO zugeordnet, nicht aber einer zweiten Spezies mit deutlich höherer Bindungsstärke. Eine alternative Erklärung kann in den Kapiteln 5.2 und 7.2.2 gefunden werden. Sie laufen im Wesentlichen auf die Einführung eines bindungsschwächeren CO-Adsorptionsplatz hinaus. Durch die geringe Defektdichte an Typ I-Partikeln gibt es aber hier kaum experimentelle Belege für das Auftreten dieses Bindungsplatzes.

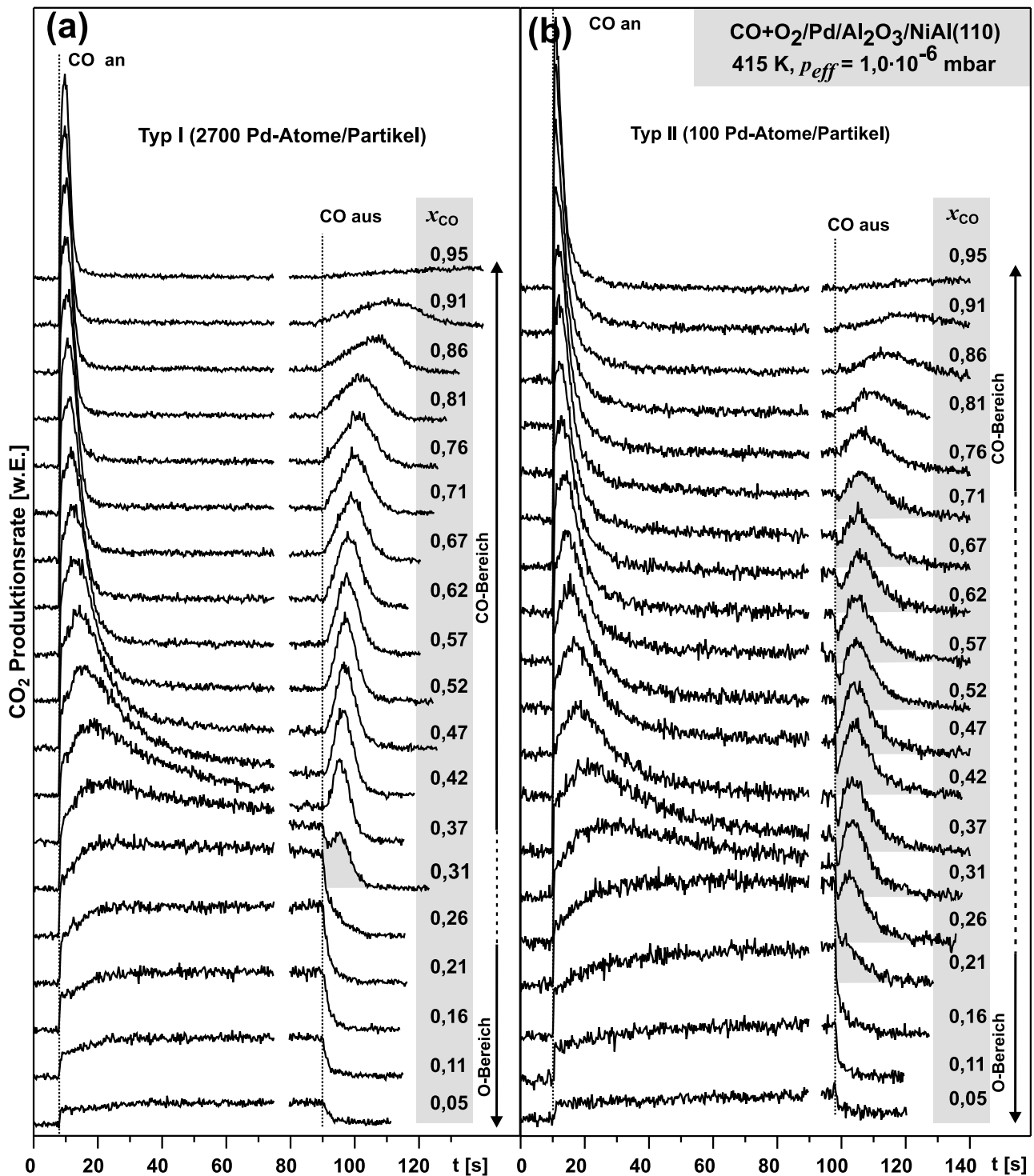
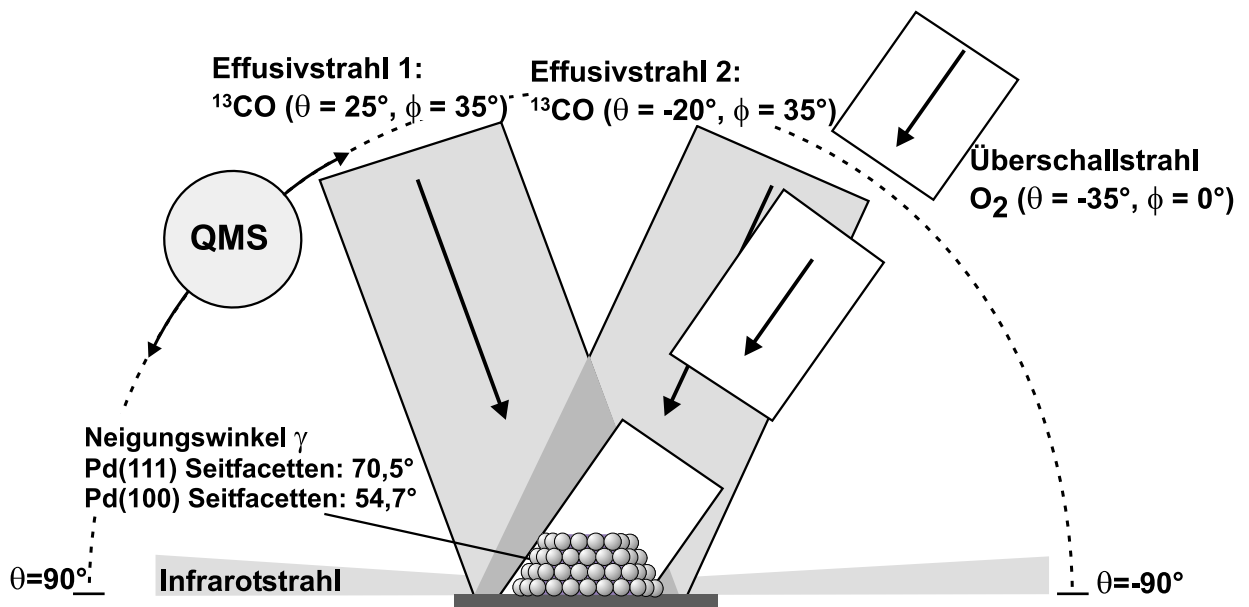


Abbildung 5.4: Übergangsmessungen zur CO-Oxidation an Partikeln des Typs I (a) und an Partikeln des Typs II (b). Die Experimente wurden bei 415 K und  $p_{eff} = 1,0 \cdot 10^{-6}$  mbar durchgeführt. Der Übergangsbereich ist grau markiert.

### 5.1.3 Winkelaufgelöstes Verhalten

Die Prozesse, die die heterogenen Katalyse bestimmen, werden in der Regel auf Einkristalloberflächen untersucht. Andererseits sind viele technische Katalysatoren oxidge-

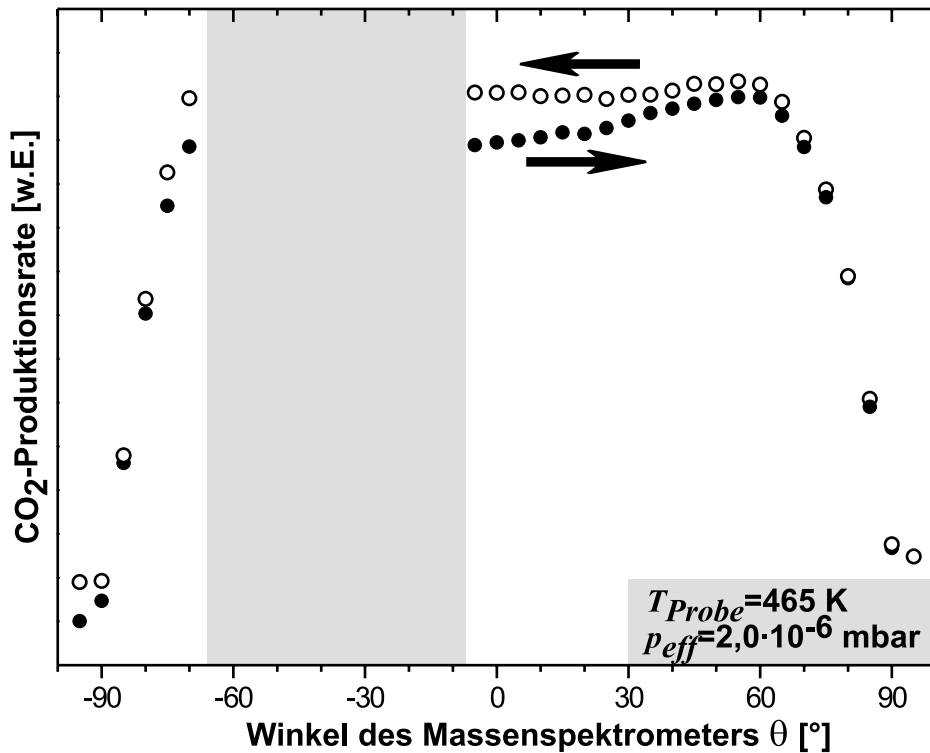
tragene Partikelsysteme. Aus diesem Grund wurde eine Vielzahl von Modellsystemen entwickelt, um die zusätzlichen originären mikroskopischen Prozesse besser verstehen zu können [13, 152–154]. Die Prozesse auf den Facetten, Kanten und dem Übergang zwischen Substrat und Metallpartikel sind bisher allerdings kaum untersucht. Die Kombination des getragenen Modellkatalysatorsystems mit Molekularstrahltechniken und einer winkelaufgelösten Detektion der desorbierenden Spezies ermöglicht es hier prinzipiell, die  $\text{CO}_2$ -Produktion von verschiedenen Facetten der dreidimensionalen Pd-Partikel zu unterscheiden. Dazu wird eine spezielle Versuchsanordnung gewählt, die einen asymmetrischen Sauerstofffluss durch den Überschallstrahl mit einem weitgehend homogenen CO-Fluss durch die zwei Effusivstrahlen verbindet. Die resultierende  $\text{CO}_2$ -Produktion wird winkelaufgelöst mit dem schwenkbaren Massenspektrometer aufgenommen (siehe Abbildung 5.5 für die geometrische Anordnung).



**Abbildung 5.5:** Geometrische Anordnung der Molekularstrahlen und des schwenkbaren Massenspektrometers relativ zu den Partikeln.

Wie die Anordnung zeigt, hat der  $\text{O}_2$ -Überschallstrahl den gleichen Winkel relativ zu allen Facetten, die dem Strahl zugewandt sind ( $35^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen). Dadurch ergibt sich dort auch der gleiche direkte Sauerstofffluss, wobei eine Seitfacette im Schatten des Partikels ist und damit keine direkte O-Adsorption zulässt. Als zweiter Reaktand wird  $^{13}\text{CO}$  verwendet, um das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern. Die beiden Effusivstrahlen sorgen dabei aufgrund ihrer Anordnung und wegen ihrer Strahleigenschaften (Kapitel 2.3.2) für einen weitgehend homogenen Teilchenfluss.

Wie bereits bei den CO-Oxidationsexperimenten oben beschrieben, können zwei Verhaltenstypen unterschieden werden. Dementsprechend sind alle Experimente sowohl für den  $\text{O}_2$ - wie den CO-dominierten Bereich durchgeführt worden. Abbildung 5.6 zeigt den experimentellen Ablauf.



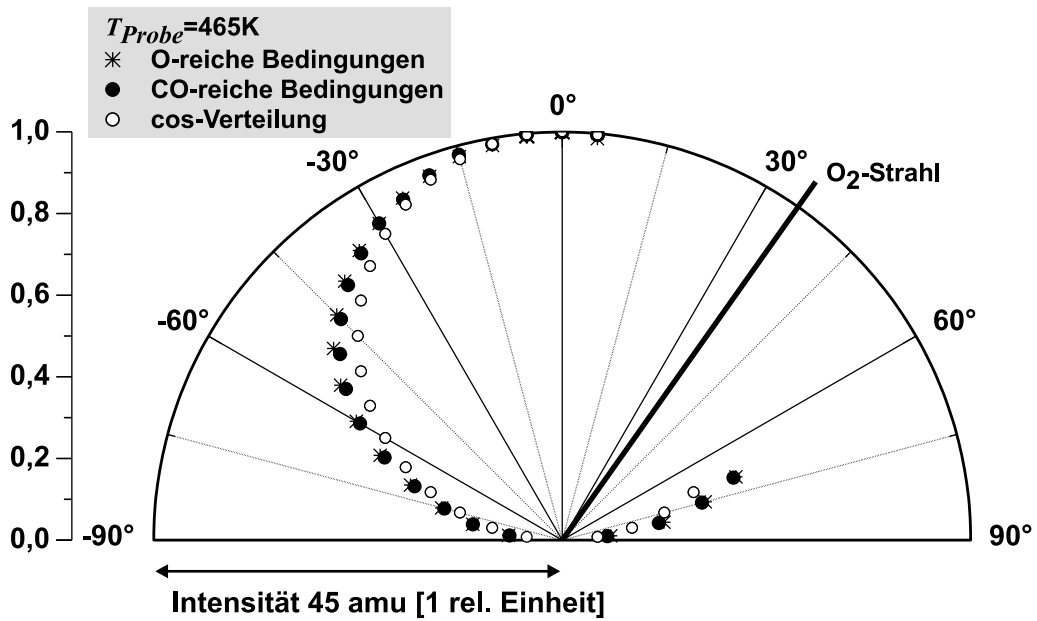
**Abbildung 5.6:** Messung der  $\text{CO}_2$ -Produktion bei 465 K und  $2,0 \cdot 10^{-6}$  mbar in Abhängigkeit des Winkels relativ zur Oberflächennormalen. Die Pfeile deuten die Richtung der Drehung an: gestartet wird bei  $\theta = -90^\circ$ , gewendet bei  $\theta = 90^\circ$  (ab dort  $\circ$ , vorher  $\bullet$ ). Die Drift im Massenspektrometersignal kann so ermittelt werden. Der Bereich, in dem das schwenkbare Massenspektrometer den Überschallstrahl verdeckt, ist grau markiert.

Nach Korrektur der Drift kann die  $\text{CO}_2$ -Produktionsrate in einem Polardiagramm dargestellt werden (siehe Abbildung 5.7). Da die Messung sowohl unter CO- wie O-reichen Bedingungen gemacht wurde, sind beide Ergebnisse dargestellt.

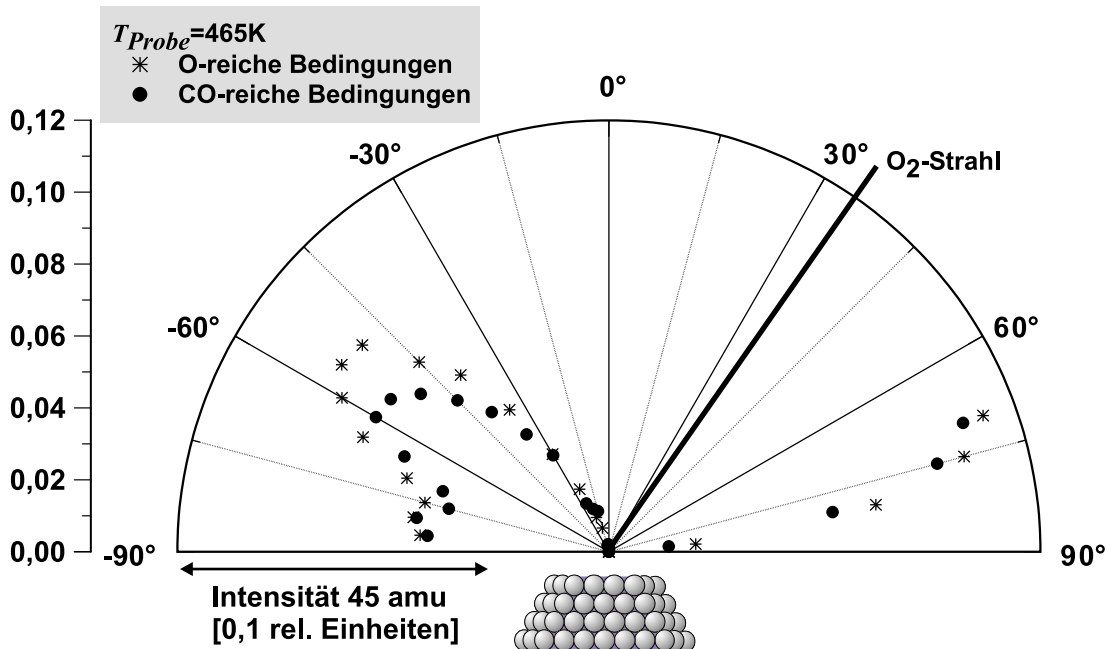
Es zeigt sich, dass die Messung keine augenfälligen Asymmetrien aufweist. Allerdings ist auch noch nicht berücksichtigt worden, welche Winkelverteilung desorbierende Teilchen von einer flachen Oberfläche haben. Aus Einkristallmessungen sind die Desorptioncharakteristika sowohl für niedrige [155] als auch für hohe Bedeckungen [156] bekannt. Dabei verhält sich die Winkelverteilung wie eine Cosinusverteilung, durch laterale Wechselwirkung bei hohen Bedeckungen wie eine Potenz davon. Die Verteilung, deren Niveau bei Desorptionswinkeln weit weg von der Oberflächennormalen am höchsten ist (die „breiteste“ Verteilung), ist damit eine einfach cosinusförmige ( $\cos^1$ ). Eine solche Verteilung kann somit vom Signal in Abbildung 5.7 abgezogen werden (siehe Abbildung 5.8), um die Abweichungen zu identifizieren.

Die Abweichung von der  $\cos^1$ -Verteilung zeigt deutliche Maxima in Richtung der Oberflächennormalen der Seitfacetten. Die  $\text{CO}_2$ -Produktion in diesen Richtungen kann also nur von diesen stammen, sofern nicht die Ecken und Kanten der Partikel einen erheblichen Anteil an der Produktion haben. Da aber in den bereits gezeigten Gasphasenmessungen





**Abbildung 5.7:** CO<sub>2</sub>-Produktionsrate in Abhängigkeit des Winkels polar dargestellt entsprechend den Ergebnissen aus Abbildung 5.6. Die Darstellung beinhaltet die CO<sub>2</sub>-Produktion unter O- (\*) und CO-reichen (●) Bedingungen. Außerdem ist eine Cosinusverteilung (○) dargestellt, die die „breiteste“ von einer flachen Oberfläche kommende Desorptionswinkelverteilung demonstriert.

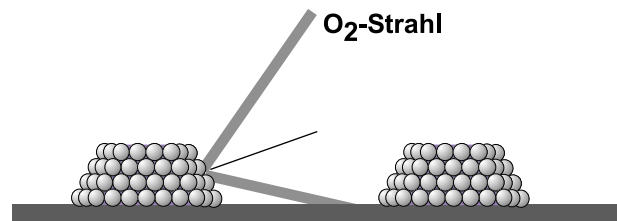


**Abbildung 5.8:** Differenz der CO<sub>2</sub>-Produktionsrate zu einer Cosinusverteilung bei sauerstoff- (\*) und CO-reichen (●) Bedingungen. Die Geometrie der Partikel ist zum Vergleich eingezeichnet.

in Kapitel 5.1.1 keine wesentlichen Unterschiede zu Pd(111)-Einkristallmessungen beobachtet wurden, ist davon nicht auszugehen.

Ein weiteres Phänomen ist in Abbildung 5.8 zu erkennen. Die Asymmetrie der  $\text{CO}_2$ -Produktion ist auf beiden Seiten zu messen. Das heißt, dass die Reaktionspartner homogen über den gesamten Partikel verteilt sind. Insbesondere gilt dies für den asymmetrisch angebotenen Sauerstoff. Erklärbar ist das durch verschiedene Effekte:

- Der auftreffende Sauerstoff kann an den Partikeln gestreut werden und so indirekt die Seitfacette eines nebenliegenden Partikels treffen. Dieser Effekt spielt eher eine untergeordnete Rolle: die Entfernungen zwischen den Partikeln sind in etwa im Bereich der Partikelgröße, so dass aufgrund der geometrischen Anordnung Strahl/Seitfacette eine elastische Streuung nicht zu einer direkten Adsorption auf der verdeckten Facette eines Nachbarpartikels führt (siehe Abbildung 5.9). Außerdem ist der Anteil der gestreuten Sauerstoffmoleküle gering (vergleiche Kapitel 2.2.1).



**Abbildung 5.9:** Elastische Streuung von Sauerstoff an benachbarten Partikeln.

- Wie schon eingehend erwähnt, geschieht die Adsorption über einen eingefangenen Zustand, der sowohl auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch auf Palladium zu beobachten ist. Diese Zustände sind schwach gebunden, so dass die Diffusion zwischen ihnen möglich erscheint. Die auf dem Substrat eingefangenen Sauerstoffmoleküle können daher zu einem Fluss auf die verdeckte Seitfacette führen. Die mittlere Diffusionslänge in diesem Zustand ist allerdings deutlich geringer als die Entfernung zwischen den Partikeln, so dass ein großer zusätzlicher Fluss nicht zu erwarten ist. Im Übrigen gilt dies für alle Seitfacetten, so dass er keine Begründung für das Auftreten der nahezu gleich starken Asymmetrie auf beiden Seiten sein kann.
- Bei der Adsorption speziell bei flachen Auftreffwinkeln kann es zu Steuerungseffekten kommen [157]. Dabei werden die sich nähernden Moleküle durch die Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst. Moleküle können so auf die dem Strahl abgewandte Seite gelangen. Ursache ist ein langreichweitiges Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungspotential. Dieses ist allerdings relativ schwach. Zudem sind die Partikel groß im Vergleich zum typischen Wechselwirkungsbereich dieser anziehenden Kräfte.
- Homogene Sauerstoffverteilung über den gesamten Partikel ist auch möglich, wenn die Rate der Sauerstoffdiffusion sehr viel höher ist als die Reaktionsrate der CO-Oxidation. Das heißt, dass das Sauerstoffatom während seiner Residenzzeit sehr viele Diffusionssprünge unternimmt. Diese müssen auch über die Kante des Partikels erfolgen können.

Da experimentelle Daten zur Sauerstoffdiffusion sowohl auf Einkristalloberflächen wie auf Partikelsystemen sehr selten sind, kann letztlich keine endgültige Aussage getroffen werden. Messungen an ähnlichen Systemen bei allerdings wesentlich tieferen Temperaturen [83, 158] zeigen die Mobilität von Sauerstoffadsorbaten auf Übergangsmetalloberflächen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb Simulationen durchgeführt, die die Auswirkungen einer hohen Sauerstoffdiffusionsrate demonstrieren (Kapitel 7.2.3). Die Simulationen zeigen eine zufrieden stellende Übereinstimmung zwischen der Annahme einer raschen Sauerstoffdiffusion und den gezeigten Messergebnissen.

## 5.2 Palladium-Deponate Typ II

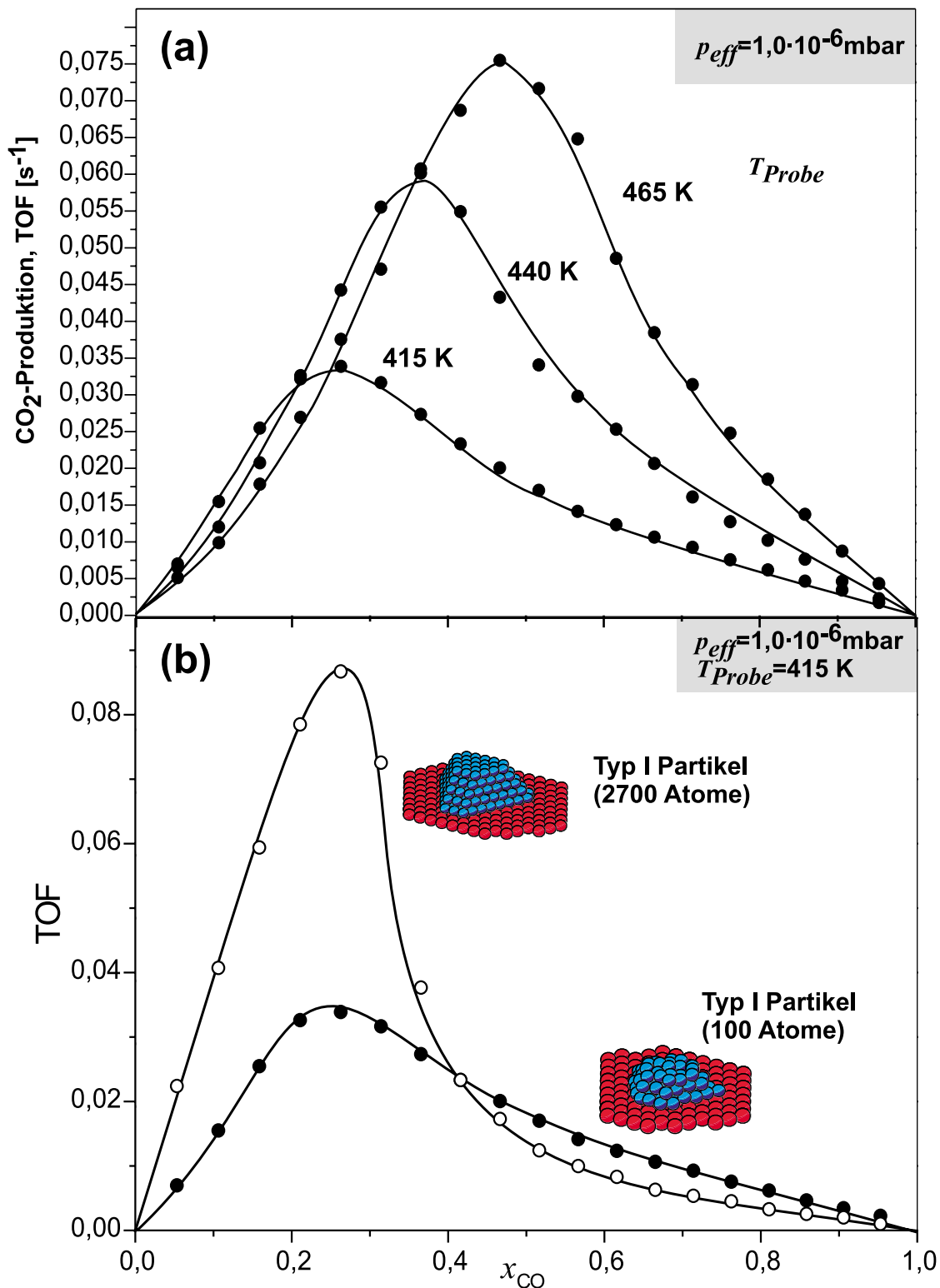
Analog der Behandlung der Pd-Deponate des Typs I wird die Beschreibung der CO-Oxidation an Pd-Partikeln des Typs II (Charakterisierung siehe Kapitel 4.2) in Abschnitte unterteilt, die das Gleichgewichts- sowie das Übergangsverhalten untersuchen.

### 5.2.1 Gleichgewichtsverhalten

Die Experimente sind unter identischen Voraussetzungen und mit dem gleichen Ablauf vollzogen worden wie die Experimente an den Partikeln des Typs I. Deshalb ist die in Abbildung 5.10 dargestellte Gleichgewichts-CO<sub>2</sub>-Produktion besonders in Hinsicht auf die Unterschiede zwischen den beiden Partikeltypen interessant. Die zugehörigen Infrarotspektren wurden bereits in Abbildung 5.2 den Spektren des Typs I gegenüber gestellt.

Prinzipiell wird das gleiche Verhalten wie bei den Partikeln des Typs I beobachtet: Bei hohen Sauerstoffflüssen eine linear ansteigende CO<sub>2</sub>-Produktion mit geringer CO-Gleichgewichtsbedeckung, bei hohen CO-Flüssen hingegen eine nichtlinearer Abfall der CO<sub>2</sub>-Produktion aufgrund der O<sub>2</sub>-Adsorptionsinhibierung einhergehend mit einer hohen CO-Belegung. Der Abfall auf der CO-reichen Seite ist allerdings wesentlich schwächer ausgeprägt als bei den Typ I-Partikeln. Die Adsorptionsinhibierung ist vermindert, so dass in diesem Bereich die CO<sub>2</sub>-Produktionsrate zum Teil höher liegt als bei den großen Partikeln. Im O-reichen Bereich liegt sie hingegen bei allen Temperaturen systematisch unterhalb.

Als Erklärung für die Beobachtungen auf der O-reichen Seite müssen unterschiedliche Ansätze gewählt werden [149]. Die Adsorption von O<sub>2</sub> wie von CO geschieht aus einem eingefangenen Zustand heraus, der auch auf dem Substrat existiert. Da die Modelltypen verschiedene Partikeldichten an der Oberfläche haben und damit die Einfangzonen rund um die Partikel unterschiedlich sind, kann der Fluss auch bei ansonsten gleichen Druckverhältnissen differieren. Die Einfangzonen um die Partikel sind dabei sehr klein [64]. Deshalb erwartet man bei den Partikeln des Typs II eher einen erhöhten Fluss auf die Teilchen, weil deren Oberflächendichte höher und die Abstände zwischen den Partikeln kleiner ist. Dies hätte den experimentellen Befunden entgegen gesetzten Folgen. Demnach muss die Chemisorption von CO unter O-reichen Bedingungen herabgesetzt sein. Eine Erklärung kann sein, dass Sauerstoff in die Pd-Partikel diffundiert (*subsurface*) und



**Abbildung 5.10:** Gleichgewichts-CO<sub>2</sub>-Produktion der Partikel Typ II (●) in Abhängigkeit des CO-Flussanteils (a) bei verschiedenen Temperaturen und (b) bei 415 K im Vergleich mit Partikeln des Typs I (○). Der Gesamtdruck beträgt  $1,0 \cdot 10^{-6}$  mbar.

dort eine deutlich verringerte Reaktionswahrscheinlichkeit besitzt. Außerdem können diese O-Atome das Einfangen und die Adsorption von CO beeinflussen. Da dieser Prozess hauptsächlich an Ecken, Kanten und Defekten passieren soll, kann er die Unterschiede zwischen den Partikeltypen erklären [79, 159–163].

Unter CO-reichen Bedingungen wird eine Verminderung der O<sub>2</sub>-Adsorptionsinhibierung beobachtet. Eine mögliche Erklärung hängt wiederum mit der hohen Defektdichte der Typ II-Partikel zusammen. Sind Bindungsplätze mit einer geringeren Bindungsstärke auf den Partikeln vorhanden, so werden diese auch bei hohen CO-Flüssen nur langsam besetzt. Dadurch bleiben wesentlich mehr Oberflächenplätze unbesetzt, die für die Sauerstoffadsorption zugänglich bleiben. Die Inhibierung ist damit deutlich reduziert [6, 82, 164, 165]. Dieser Ansatz wird durch die *IR*-Spektren unterstützt (Abbildung 5.2). Während sich bei den Typ I-Partikeln die Spektren speziell im Übergangsbereich deutlich verändern, das heißt andere CO-Bindungsplätze okkupiert werden, ist das Adsorptionsverhalten bei den Typ II-Partikeln im Übergangs- wie CO-Bereich qualitativ gleich bleibend. Die CO-Bedeckung bleibt demnach über weite Bereiche unverändert, so dass auch die Adsorption von O<sub>2</sub> nicht unterschiedlich beeinflusst werden wird. Die Annahme von schwächer gebundenen CO-Molekülen wird im Rahmen der Simulationen (siehe Kapitel 7.2.2) wieder aufgegriffen.

### 5.2.2 Übergangsverhalten

Die Unterschiede zwischen den Partikeltypen sind beim Übergangsverhalten deutlich stärker ausgeprägt (siehe Abbildung 5.4) als beim Vergleich der Gleichgewichtsproduktion. Prinzipiell sind aber weiterhin die „typischen“ Transienten des Typs I zu beobachten: Im O-Bereich wird ein schneller Anstieg der CO<sub>2</sub>-Produktion nach Anschalten des CO-Strahls und ein ebenso rascher Abfall nach Ausschalten gemessen. Im CO-Bereich kann das Maximum zu Beginn ebenso wie das Maximum nach Beendigung des CO-Flusses erkannt werden. Für eine nähere Diskussion siehe [64]. Der Übergangsbereich zwischen den Verhaltenstypen ist aber wesentlich breiter als bei den Typ I-Partikeln (Typ II: bei 415 K zwischen  $0,16 < x_{\text{CO}} < 0,76$ ). Erklärt werden kann dies mit dem obigen Ansatz: nimmt man einen zusätzlichen, schwächeren CO-Bindungsplatz zum Beispiel an Defekten an, desorbieren die an diesen Plätzen gebundenen CO sehr rasch nach Abschalten des CO-Strahls. Die stärker gebundenen führen anschließend zum bereits bekannten Maximum des CO-Bereichs. Dieser Erklärungsansatz führt in Kapitel 7.2.2 zu einem Simulationsmodell für die Reaktionskinetik, das zwei Bindungsplätze enthält. Die Ergebnisse entsprechen den geschilderten Erwartungen.