

Kapitel 7

Simulationen

Will man die Reaktionskinetiken auf komplexen Oberflächen verstehen, müssen viele verschiedene Effekte berücksichtigt werden [209]. Aber auch auf einfachen Oberflächen wie Einkristallen existieren nur sehr wenige Systeme, bei denen nahezu alle für das Reaktionsverhalten entscheidenden Prozesse identifiziert und quantifiziert wurden [210]. Das bereits vorgestellte Modellsystem bietet deshalb eine sinnvolle Zwischenstufe auf dem Weg zum Verständnis eines realen Katalysators. Trotzdem bleiben verschiedene Einflüsse experimentell unzugänglich. Als Beispiel möchte ich die Unterschiede im Verhalten der Partikel vom Typ I und II bei der CO-Oxidation nennen. Aus diesem Grund wurden kinetische Simulationen durchgeführt, um die ratenbestimmenden Schritte zu identifizieren und – soweit möglich – zu quantifizieren. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass Ziel dieser Simulationen nicht war, ein vollständiges Modellsystem zu entwickeln, sondern lediglich experimentelle Messergebnisse und daraus entwickelte Erklärungsmuster zu deuten beziehungsweise zu bestätigen. Deshalb sind die angegebenen Zahlenwerte nur als Richtgröße zu verstehen. Die Ergebnisse wurden eingehend in [84, 98, 147, 148, 168] besprochen.

7.1 Theorie

Grundsätzlich sind zwei verschiedene Ansätze bei den hier verwendeten Simulationen zu unterscheiden. Die so genannte *mean-field*-Methode läuft auf die Integration kinetischer Gleichungen hinaus (bezüglich der Methanol-Oxidation siehe Gleichungen 2.12–2.14). Physikalisch bedeutet dies, dass alle verwendeten Größen *makroskopisch* sind. Lokale Unterschiede wie zum Beispiel durch Defekte, Kanten und benachbarte Adsorbate können nur indirekt berücksichtigt werden, indem geeignete praktische Variablen eingeführt werden, wie zum Beispiel eine bedeckungsabhängige Desorptionsbarriere, wobei hier dann für alle Adsorbate die gleiche angenommen wird, unabhängig von der lokalen Konstellation. Außerdem bietet sich die Möglichkeit, mehrere interagierende Oberflächenbindungsplätze einzubauen. Der Hauptvorteil und die Ursache für die weite Verbreitung dieser Methode ist, dass sie mit geringem Rechenaufwand die Simulation langer Zeiträume ermöglicht. Zumeist sind die lokalen, atomaren Vorgänge von untergeordneter Bedeutung.

Der zweite Ansatz benutzt ein mikroskopisches Modell und betrachtet elementare Prozesse auf atomarer Ebene. Jedes einzelne Molekül beziehungsweise Atom muss berücksichtigt werden, was naturgemäß den Beobachtersraum wegen beschränkter Rechnerkapazität stark einschränkt. Das Modell findet sich unter dem Namen *Monte-Carlo-Methode* in der Literatur. Wichtig ist hier der statistische Ansatz, der jeden Elementarprozess (zum Beispiel Diffusionssprung, Adsorptions- und Reaktionsschritt) stochastisch behandelt. Die physikalischen Größen gehen daher über ihre Wahrscheinlichkeit in die Simulation ein. Vorteilhaft wirkt sich bei dieser Methode natürlich die Möglichkeit aus, alle Effekte speziell auf lokaler Ebene (Defekte, Kanten) sukzessive einbauen und ihren Einfluss beobachten zu können. Der Rechenaufwand steigt aber sehr rasch mit der Anzahl der betrachteten Prozesse und Teilchen, speziell wenn Vorgänge auf makroskopischen Zeitskalen beobachtet werden sollen.

7.1.1 Mean-Field-Ansatz

Das *Mean-field-Modell* beruht auf der numerischen Integration kinetischer Differentialgleichungen. Dabei wird der differentielle Zeitschritt dt durch einen endlich kleinen Δt ersetzt. Eine geschlossene Lösung eines Differentialgleichungssystems wäre in vielen Fällen zwar möglich, allerdings ist der Ansatz per Simulation meist wesentlich schneller und einfacher, speziell bei komplexen Gleichungssystemen, bei denen nicht immer eine analytische Lösung existiert. Werden Gleichungen mit mehreren Variablen gekoppelt, so ist leicht ersichtlich, dass die Wahl des Zeitschritts Δt von entscheidender Wichtigkeit für die Stabilität der Lösung ist.

7.1.2 Monte Carlo-Ansatz

Für die *Monte-Carlo-Methode* existiert sowohl einführend [211, 212] wie für katalytische Anwendungen und getragene Modellsysteme reichhaltige Literatur [11, 17, 73, 213–219]. Deshalb will ich mich hier auf die wesentlich Details beschränken, die für die Analyse der gewonnenen Daten wichtig sind.

Die Monte-Carlo-Methode ist ein statistisches Verfahren, das Prozessraten in Wahrscheinlichkeiten übersetzt. Praktisch bedeutet dies, die Prozessraten miteinander zu vergleichen. Anschließend wird bei jedem Rechenschritt überprüft, welcher Prozess eintritt und zwar ausschließlich anhand der zufälligen Wahl bedingt durch die Wahrscheinlichkeit des Prozesses. Wie man sieht, lässt sich dieses Verfahren inhärent leicht auf mikroskopische Ensembles anwenden, wobei allerdings prinzipiell auch makroskopische Phänomene untersucht werden können. Dabei gehen aber Details über die atomaren Prozesse verloren. Realisiert wird das Verfahren meist mit einem baumartigen Algorithmus, der sukzessive alle atomaren Bestandteile des Ensembles „befragt“, welchen Prozess sie vollführen. Die Auswahl des Prozesses geschieht so, dass die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller möglichen Prozesse 1 beträgt. Dies ist sinnvoll, um in jeder Iteration auf jeden Fall ein Ereignis zu erhalten. Rechnet man in realen Wahrscheinlichkeiten, führt dies zu einer

enormen Verschwendung von Rechenzeit. Der Vergleich mit einem realen Zeitablauf bleibt aber durch die bekannte Normierung der Wahrscheinlichkeiten möglich. Ein Iterationsschritt kann also leicht in physikalische Zeit umgerechnet werden.

Durch das statistische Verfahren erhält man ein im Gegensatz zur Mean-Field-Methode verrauschtes Signal, da jeder Iterationsschritt trotz ähnlicher Anfangsbedingungen andere Ereignisse auslöst (siehe auch Abbildung 7.19). Dabei sei darauf hingewiesen, dass trotzdem reproduzierbare Ergebnisse geliefert werden, da die für die Auswahl der Ereignisse notwendige Zufallszahl einem gegebenen Algorithmus unterliegt und dadurch eine fest vorher bestimmte Zahlenreihe produziert. „Zufällig“ bedeutet hier, dass kleinste Abweichungen bei der Anfangszahl zu völlig anderen Nachfolgern in der Zahlenreihe führen. Verbessert wird das Signal-Rausch-Verhältnis durch eine Mittelung des Signals über viele Ereignisse, wodurch allerdings die zeitliche Auflösung schlechter wird. Dies kann dadurch kompensiert werden, dass über verschiedene Zufallszahlreihen gemittelt wird. Da aber in der Regel schnelle Prozesse auf atomarer Ebene betrachtet werden, ist dies zumeist von untergeordneter Bedeutung.

7.2 CO-Oxidation

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Integration der kinetischen Gleichungen der CO-Oxidation. Es sollen die Experimente aus Kapitel 5 nachvollzogen werden. Dabei wird versucht, die entscheidenden Parameter zu identifizieren und zu quantifizieren, um die Besonderheiten des getragenen Modellsystems herauszufinden und Aussagen über die Ratenkonstanten zu treffen. Im ersten Teil wird eine homogene Oberfläche angenommen, das heißt eine einem Einkristall mit nur einem Bindungsplatz äquivalente Oberfläche. Im zweiten Teil wird zusätzlich ein Minoritätsbindungsplatz hinzugefügt, entsprechend der experimentellen Beobachtungen bei den Messungen an den kleinen Partikeln des Typs II. Dieses System wird unter dem Namen heterogenes Modell firmieren. Alle Ergebnisse wurden auf die Stabilität der Lösung überprüft. Im dritten Teil wird die CO-Oxidation mikroskopisch mittels einer Monte-Carlo-Simulation auf einem Modellpartikel simuliert. Die Ermittlung des Einflusses der Sauerstoffdiffusion auf das Reaktionsverhalten war die wesentliche Motivation zur Verwendung dieses Ansatzes.

7.2.1 Homogenes Mean-Field-Modell

Die CO-Oxidation besteht im Wesentlichen aus vier Prozessen: (a) der Adsorption von CO, (b) der dissoziativen Adsorption von O₂, (c) der Desorption von CO und (d) der kombinativen Reaktion von CO und O zu CO₂. Die Desorption von CO₂ ist sehr schnell gegenüber allen anderen Prozessen [29], weshalb die Konzentration von CO₂ auf der Oberfläche immer verschwindend gering ist. Die Desorptionsrate von O₂ hingegen ist im betrachteten Temperaturbereich sehr klein und wird deshalb ebenfalls vernachlässigt. Da im makroskopischen Ansatz nur mit mittleren Belegungen θ_X (das heißt Konzentration des Adsorbats X an einer Oberfläche) gearbeitet wird, ist eine Betrachtung der Diffusion

von Adsorbaten nicht notwendig, da sie die Belegungen unverändert lässt. Die Konzentration wird dabei in der Regel auf die Anzahl der Oberflächenatome bezogen und nicht auf die Anzahl der Bindungsplätze ($\theta_X = N_X/N_{Pd}$). Mit diesen Überlegungen ergeben sich folgende Differentialgleichungen, die die zeitlichen Entwicklungen der Bedeckungen beschreiben:

$$\frac{d\theta_O}{dt} = \underbrace{2\frac{F_{O_2}}{N_{Pd}}S_{O_2}}_{\text{Adsorption } O_2} - \underbrace{k_{LH}\theta_{CO}\theta_O}_{\text{Reaktion}} \quad (7.1)$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = \underbrace{\frac{F_{CO}}{N_{Pd}}S_{CO}}_{\text{Adsorption CO}} - \underbrace{k_{des}\theta_{CO}}_{\text{Desorption CO}} - \underbrace{k_{LH}\theta_{CO}\theta_O}_{\text{Reaktion}} \quad (7.2)$$

$$r_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{N_{Pd}} = k_{LH}\theta_{CO}\theta_O, \quad (7.3)$$

wobei die Haftkoeffizienten S_X , die sich effektiv aus der direkten Adsorption aus der Gasphase an die Pd-Partikel und dem indirekten Fluss durch die Diffusion über das Substrat ergeben, wie folgt festgelegt sind:

$$S_{CO} = S_{CO}^0 \left(1 - \frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{max}} - C_T \frac{\theta_O}{\theta_O^{max}} \right) \quad (7.4)$$

$$S_{O_2} = \begin{cases} S_{O_2}^0 \left(1 - \frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{max}} - \frac{\theta_O}{\theta_O^{max}} \right)^2 & \text{falls } 1 - \frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{max}} - \frac{\theta_O}{\theta_O^{max}} \geq 0 \\ 0 & \text{falls } 1 - \frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{max}} - \frac{\theta_O}{\theta_O^{max}} < 0. \end{cases} \quad (7.5)$$

S_{CO}^0 und $S_{O_2}^0$ sind dabei die Anfangshaftkoeffizienten (das heißt bei $\theta_O = \theta_{CO} = 0$) von CO und O₂. Für die maximalen Bedeckungen werden die Werte von Pd(111) herangezogen: $\theta_{CO}^{max} = 0,5$ und $\theta_O^{max} = 0,25$ bei $T \geq 300$ K [77]. F_X bezeichnet die Flussdichte von CO und O₂ am Ort der Probe. Die Dichte der Pd-Oberflächenatome, hier bei einem getragenen System mit großen Partikeln des Typs I, wird zu $N_{Pd} = 0,54 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ angenommen. Für das einfachste Modell werden folgende Ratenkonstanten gewählt, die mit einem Arrhenius-Ansatz modelliert werden:

$$k_{des} = \nu_{des} \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad (7.6)$$

$$k_{LH} = \nu_{LH} \exp\left(-\frac{E_{LH}}{k_B T}\right) \quad (7.7)$$

Für die Adsorption wird ein *Langmuir*-Modell benutzt. Die Adsorption ist dabei proportional zur Anzahl der freien Plätze. Werden mehrere freie Oberflächenplätze benötigt (zum Beispiel bei der Adsorption von O₂), geht jeder freie Platz multiplikativ (Exponent n) ein: θ_{frei}^n . Wie bereits erwähnt (Kapitel 2.2.5), behindert die Anwesenheit von Sauerstoff auf Pd(111) die Adsorption von CO nur wenig [29, 150, 220]. Allerdings können

geringe Effekte gerade bei höheren Sauerstoffbedeckungen nicht ausgeschlossen werden, so dass ein dimensionsloser Parameter C_T (Gleichung 7.4) eingeführt wird, der den Grad des Einflusses der O-Bedeckung modelliert. Physikalisch bedeutet dies die Anwesenheit eines *precursor*-Zustandes bei der CO-Adsorption. Es wird sich zeigen, dass der Parameter notwendig ist, um das transiente Verhalten bei nahezu gesättigten Sauerstoffoberflächen zu beschreiben. Damit ergeben sich für die Simulation mit einem Bindungsplatz folgende acht Parameter, die im Rahmen der bereits experimentell bestimmten Grenzen variiert wurden: $S_{\text{CO}}^0, S_{\text{O}_2}^0, \nu_{des}, \nu_{LH}, E_{des}, E_{LH}, \alpha_{\text{CO}}$ und C_T . Die gefundenen Parameter für alle Simulationsmodelle finden sich in Tabelle 7.1.

Parameter	Fit	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Referenz, Bemerkung
N_{Pd} [cm ⁻²]		$0,54 \cdot 10^{15}$	$0,54 \cdot 10^{15}$	$0,54 \cdot 10^{15}$	<i>experimentelle</i>
p_{eff} [mbar]		$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	<i>Parameter</i>
C_T	✓	40 %	40 %	40 %	<i>beide Bindungsplätze</i>
α_{CO}	✓	0	15 %	15 %	
θ_{CO}^{max}		0,5	0,5	0,5	Pd(111) [77]
θ_{O}^{max}		0,25	0,25	0,25	Pd(111) [77]
α_{typ1}	✓	(100 %)	(100 %)	90 %	<i>Bindungsplatz 1</i>
$S_{\text{O}_2}^0$	✓	$1-7,4 \cdot 10^{-4}T$	$1-7,4 \cdot 10^{-4}T$	$1-7,4 \cdot 10^{-4}T$	Pd(111) [97]
S_{CO}^0	✓	0,8	0,7	0,7	Pd(111) [97]
E_{des}^0 [kJ/mol]	✓	130	135	135	Pd(111): 134 ± 8 [97] Pd(Typ I): 136 ± 9 [82]
ν_{des} [s ⁻¹]	✓	$6 \cdot 10^{14}$	$3,2 \cdot 10^{13}$	$3,2 \cdot 10^{13}$	Pd(111): $10^{14,4 \pm 0,8}$ [97] Pd(Typ I): $10^{14,9 \pm 0,9}$ [82]
E_{LH} [kJ/mol]	✓	62	66	66	Pd(111): 59 [29] Pd(Typ I): 62 ± 8 [82]
ν_{LH} [s ⁻¹]	✓	$6,4 \cdot 10^8$	$6,4 \cdot 10^8$	$6,4 \cdot 10^8$	Pd(Typ I): $10^{7,0 \pm 1,0}$ [82]
α_{typ2}	✓	–	–	10 %	<i>Bindungsplatz 2</i>
$S_{\text{CO},2}^0$	✓	–	–	0,9	
$S_{\text{O}_2,2}^0$	✓	–	–	$0,9-7,4 \cdot 10^{-4}T$	
$E_{des,2}^0$ [kJ/mol]	✓	–	–	115	
$\nu_{des,2}$ [s ⁻¹]	✓	–	–	$1 \cdot 10^{14}$	
$E_{LH,2}$ [kJ/mol]	✓	–	–	50	
$\nu_{LH,2}$ [s ⁻¹]	✓	–	–	$1 \cdot 10^8$	

Tabelle 7.1: Verwendete Parameter bei den makroskopischen Simulationen.

Die simulierte CO₂-Gleichgewichtsproduktion bei verschiedenen Anteilen von CO am Gesamtfluss wird in Abbildung 7.1 (b) gegenüber der experimentell bestimmten gezeigt. Wie deutlich wird, werden die Bereiche, die durch hohe O- beziehungsweise CO-Belegung charakterisiert werden, reproduziert. Die Lage der CO₂-Maxima stimmt ebenfalls überein. Die Temperaturabhängigkeit der Kurvenform ist im Vergleich zum Experiment zu groß.

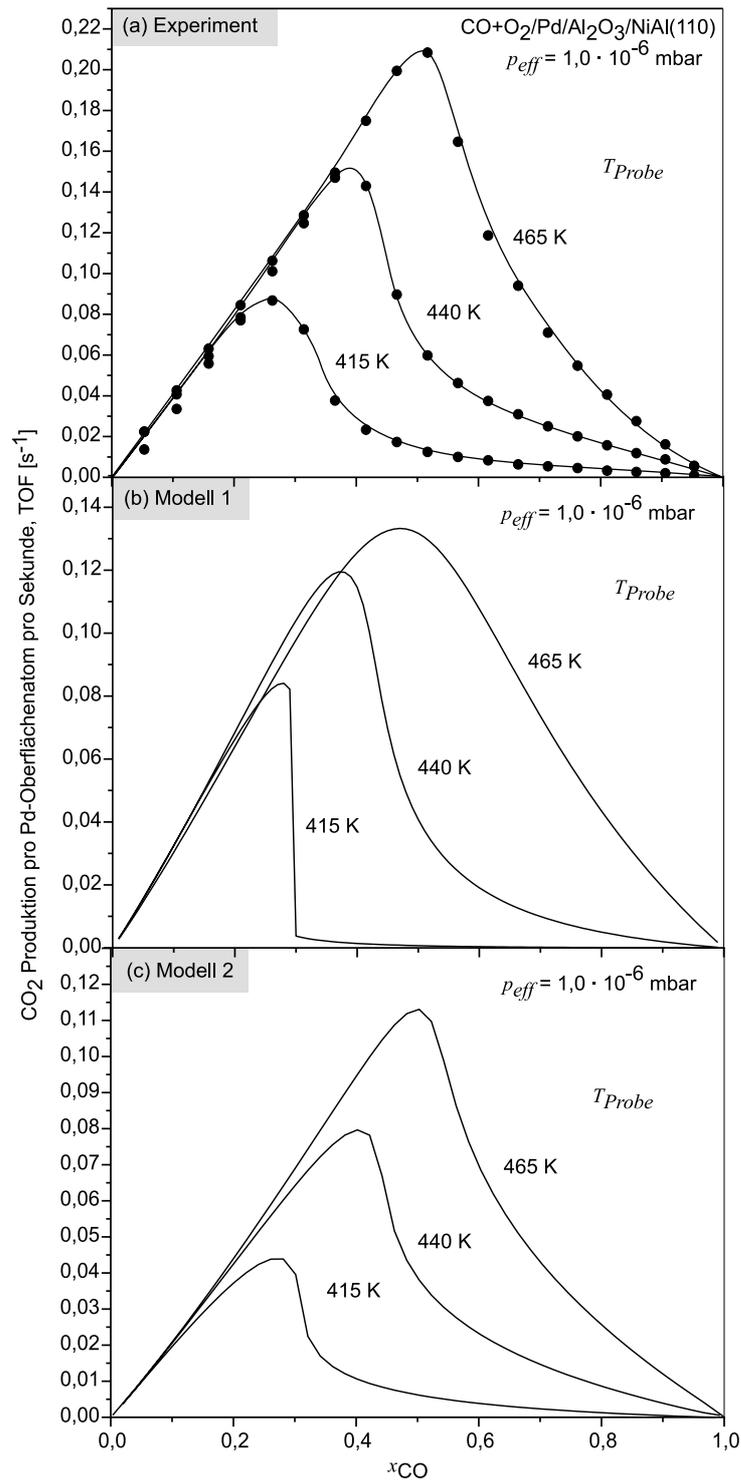


Abbildung 7.1: (a) Experimentelle Werte der CO₂-Produktion bei verschiedenen Temperaturen und CO-Flussanteilen am Gesamtdruck; (b) simulierte CO₂-Produktion nach Modell 1 und (c) nach Modell 2.

Die Ursache für dieses Verhalten ist in der Rolle des Kohlenmonoxids bei der Adsorption von O zu suchen. Wie im experimentellen Teil beschrieben, führt die Inhibierung der Sau-

erstoffadsorption durch anwesendes CO zu einem raschen Abfall der CO₂-Gleichgewichtsproduktion mit steigendem CO-Fluss. Da die Temperaturabhängigkeit der Inhibierung als zu stark simuliert wird, muss es also einen zusätzlichen Effekt geben, der die CO-Oberflächenbelegung verändert. Dieser Effekt ist die laterale Wechselwirkung zwischen den adsorbierten CO-Molekülen, der zu einer reduzierten Adsorptions- und Desorptionsenergie führt [135, 220]. Der einfachste Ansatz, um die damit erhöhte Desorption von CO bei hoher CO-Bedeckung zu modellieren, ist die Einführung einer bedeckungsabhängigen Desorptionsenergie:

$$E_{des} = E_{des}^0 \left(1 - \alpha_{CO} \frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{max}} \right) \quad (7.8)$$

Mit diesem Modell kann die experimentelle Gleichgewichtsproduktion nahezu perfekt simuliert werden (siehe Abbildung 7.1 c), obwohl die Einführung der bedeckungsabhängigen Desorptionsenergie nur das Ziel hat, Trends zu verdeutlichen. Schon bei kleinen Bedeckungen führt die unterschiedliche Nachbarschaft der Adsorbate zu einer breiten Verteilung der Desorptionsbarrieren. Mit dem makroskopischen Ansatz ist dies schwierig zu modellieren. Sowohl der lineare Anstieg mit dem CO-Fluss auf der (linken) CO-armen Seite wie der nichtlineare Abfall auf der CO-reichen Seite werden gut reproduziert. Die bei Modell 1 problematische Temperaturabhängigkeit ist nun gut wiedergegeben. An diesem Punkt sollte erwähnt werden, dass die Werte der CO₂-Reaktionsrate analog dem Experiment ermittelt wurden: Ausgehend von einer O-gesättigten Oberfläche wird der CO-Fluss zugeschaltet: $S_{CO}^0 = 0 \rightarrow S_{CO}^0 \neq 0$. Nach einer ausreichend langen Zeit (abhängig von der Temperatur) wird die CO₂-Produktion registriert. Typische Zeiten liegen bei etwa 200 s. Anschließend wird der CO-Fluss wieder abgeschaltet, so dass der gleiche Ablauf wie im Experiment vollzogen wird. Es stellt sich also die Frage, ob das gesamte Verhalten simuliert werden kann oder ob nur die Gleichgewichtsproduktion modelliert wurde. Dazu findet sich ein Vergleich in Abbildung 7.2.

Beim transienten Verhalten zeigt sich eine gute qualitative und quantitative Übereinstimmung in der Verlaufsform und Höhe der Maxima. Dabei kann in Abbildung 7.3 auch der Verlauf bei verschiedenen Anteilen von CO im Gesamtfluss beobachtet werden. Das experimentelle Verhalten, das heißt das Ausbilden der Maxima nach Ein- und Ausschalten der CO-Flüsse bei hinreichend hohen CO-Flussanteilen wird gut reproduziert. Der einzige wesentliche Unterschied ist die Größe des ersten Maximums. Ursache könnte die Rolle des *precursor*-Zustandes bei der CO-Adsorption sein, der zu anderen Adsorptionseigenschaften führt als das einfache makroskopische Modell annehmen kann. Das im Experiment beobachtete Minimum nach Ausschalten des CO-Flusses im Übergangsbereich zwischen hohen CO- und O-Sauerstoffbedeckungen wird in der Simulation reproduziert, allerdings bei weitem nicht so stark wie im Experiment, insbesondere im Vergleich zu den kleinen Partikeln des Typs II. Zu diesem Zweck wird anschließend ein komplizierteres Modell mit zusätzlichen Bindungsplätzen diskutiert.

Nachdem sowohl das Übergangs- als auch das Gleichgewichtsverhalten durch das Modell 2 gut beschrieben wird, ist es möglich, aus zusätzlichen Simulationsdaten Schlüsse

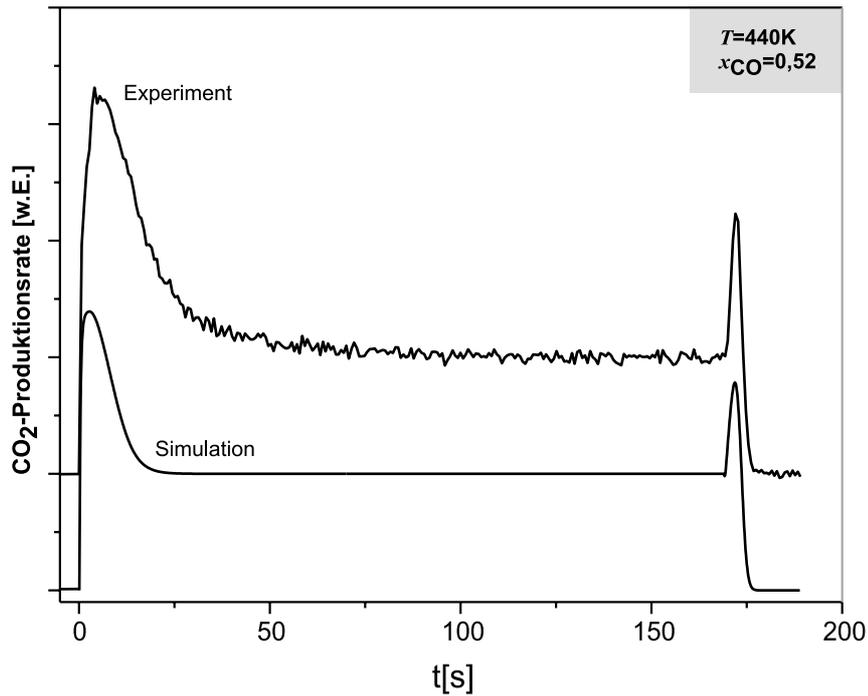


Abbildung 7.2: Übergangverhalten: experimentelle Ergebnisse oben, simulierte nach Modell 2 unten.

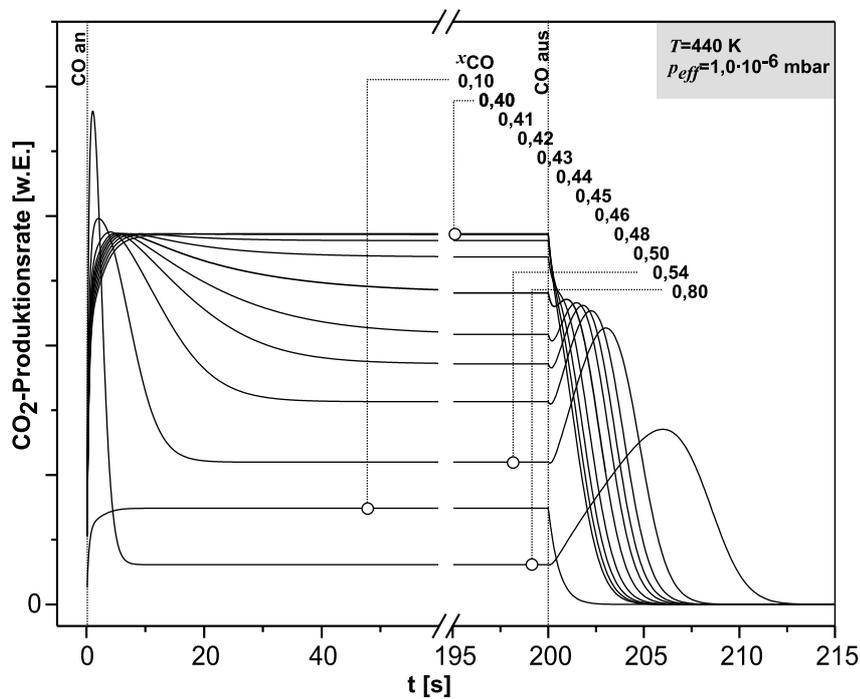


Abbildung 7.3: Das Übergangverhalten wie in den Experimenten simuliert mit den Werten des Modells 2. Das Maximum nach Ausschalten des CO-Flusses ist gesondert herausgehoben. Vergleiche damit Abbildung 5.4.

zu ziehen. Wie anhand der kinetischen Gleichungen (7.1)–(7.3) ersichtlich, werden automatisch zu jedem Zeitpunkt die CO- und O-Bedeckungen berechnet. Abbildung 7.4 zeigt diese im Gleichgewicht bei verschiedenen CO-Flussanteilen.

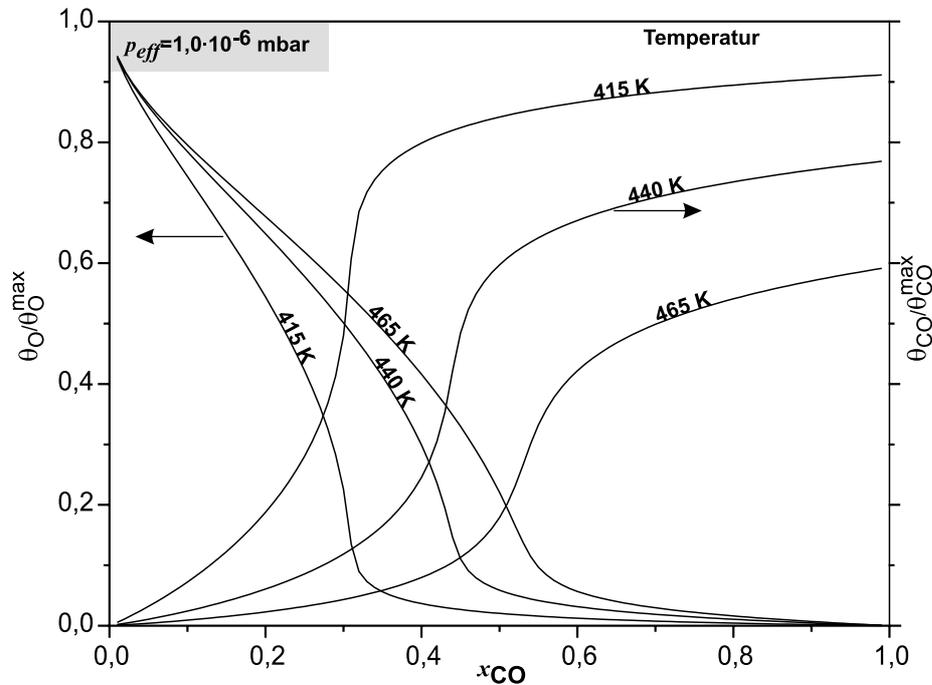


Abbildung 7.4: Darstellung der simulierten CO- und O-Bedeckungen im Gleichgewicht aufgetragen gegen den CO-Flussanteil (vergleiche experimentelle Daten für CO: Abbildung 5.3).

Der Übergangsbereich zwischen hohen O- und CO-Bedeckungen ist gut erkennbar. Zudem ist die CO-Bedeckung bei hohen Temperaturen wegen der Desorption systematisch tiefer, was aufgrund der Inhibition der Sauerstoffadsorption durch CO zu höheren O-Bedeckungen führt. Durch die Desorption von CO nimmt die Breite des Übergangsbereiches mit steigender Temperatur zu.

Abschließend soll die Kinetik der CO-Oxidation untersucht werden. Die Frage ist hierbei, welcher der sogenannte „geschwindigkeitsbestimmende“ Schritt der Reaktion ist, das heißt welcher Schritt bei einer kleinen Erhöhung der zugehörigen Reaktionsrate die größte Auswirkung auf die CO₂-Produktion besitzt. Mathematisch kann dies über den Parameter $X_{rk,i}$, den Grad der Ratenkontrolle, beschrieben werden [221–224]:

$$X_{rk,i} = \frac{k_i}{r} \cdot \left(\frac{\partial r}{\partial k_i} \right)_{K_{GG,i}} \quad (7.9)$$

Dabei ist k_i die Ratenkonstante des Schrittes i und r die Reaktionsrate. Die Ableitung muss bei fester Gleichgewichtskonstante betrachtet werden. Dies bedeutet, dass physikalisch miteinander verbundene Prozesse wie Adsorption und Desorption nur so geändert werden dürfen, dass die Gleichgewichtslage unberührt bleibt. Dadurch ist auch

gewährleistet, dass gilt $\sum_i X_{rk,i} = 1$ (nach Postulat [221]). Abbildung 7.5 zeigt das Resultat für die CO-Oxidation bei 440 K.

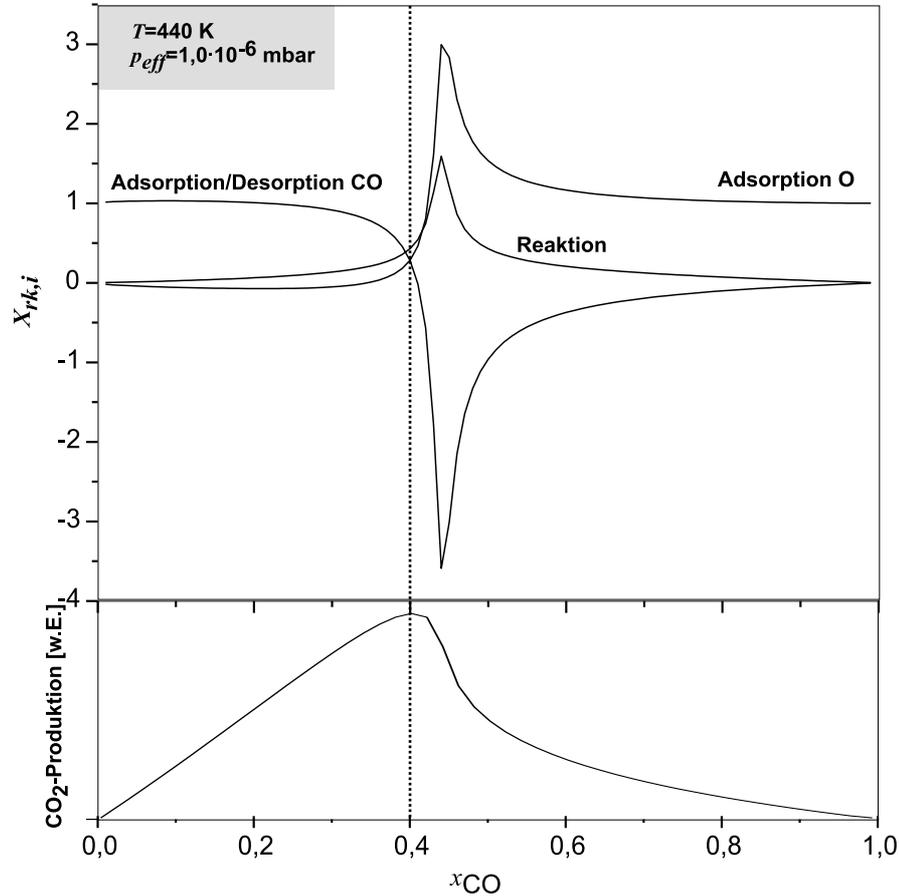


Abbildung 7.5: Darstellung des ratendeterminierenden Schrittes bei der CO-Oxidation in Abhängigkeit des CO-Flussanteils bei 440 K.

Bei hohen Sauerstoffflüssen ($x_{CO} < 0,3$) ist die Adsorption von CO der limitierende Schritt. Die Reaktionsrate steigt dabei linear mit der Adsorption an, da das Verhältnis zwischen Adsorption und Desorption von CO konstant bleibt. Diese Argumentation funktioniert nur bei geringen CO-Bedeckungen wegen der schon erwähnten bedeckungsabhängigen CO-Desorptionsenergie. Bei hohen CO-Flüssen ($x_{CO} > 0,7$) ist die Adsorption von O₂ der ratendeterminierende Schritt aufgrund des geringen O₂-Flusses. Im Übergangsbereich ($0,3 < x_{CO} < 0,7$) wird die CO₂-Produktion genau an dem Punkt maximal, an dem die ratendeterminierenden Schritte wechseln. Durch die hohen CO-Bedeckungen wird die CO-Desorption zunehmend wichtiger (negatives Vorzeichen bei Adsorption/Desorption). Anschließend erhöht sich ebenfalls die Ratenkontrolle der O-Adsorption und Reaktion. Durch die Bedeckungsabhängigkeit wird die Ratenkontrolle der Adsorption/Desorption von CO negativ, das heißt, dass eine Erhöhung des CO-Flusses bei gleichzeitiger Erhöhung der Desorption zu einer verringerten CO₂-Produktion führt. Die experimentellen Resultate können also durch diese Daten sehr gut verstanden und interpretiert werden.

7.2.2 Heterogenes Mean-Field-Modell

Kein homogenes, makroskopisches Modell kann durch eine Variation der oben genannten Parameter das Übergangsverhalten bei der CO-Oxidation vollständig erklären. Dies trifft sowohl auf die Experimente an Partikeln des Typs I, noch viel deutlicher aber auf Typ II zu. Speziell die deutliche Abnahme der CO₂-Produktion nach Abschalten des CO-Flusses mit anschließendem ausgeprägtem Maximum bei unterschiedlichsten CO-Flussanteilen kann nicht simuliert werden. Aus diesem Grund wird das Modell durch die Einführung zusätzlicher Bindungsplätze modifiziert. Diese Bindungsplätze sollen sich bezüglich der Desorption, Reaktion aber auch der Adsorption unterscheiden. Dem wird Rechnung getragen durch andere Werte für die Parameter $\nu_{des,2}$, $E_{des,2}$, $\nu_{LH,2}$, $E_{LH,2}$, $S_{CO,2}^0$ und $S_{O_2}^0$. Dieses Modell lässt sich prinzipiell auf viele Bindungsplatztypen ausdehnen. Für jeden der Bindungsplatztypen muss nun ein getrenntes Differentialgleichungssystem der Art (7.1)–(7.3) aufgestellt werden. Die Bedeckungen θ_X beziehen sich dabei lediglich auf die Anzahl der Oberflächenatome *eines* Typs. Der Anteil dieses Typs an der Gesamtzahl der Oberflächenatome ist durch α_i gegeben:

$$\theta_{CO,i} = \frac{N_{CO,i}}{\alpha_i N_{Pd}} \quad \theta_{O,i} = \frac{N_{O,i}}{\alpha_i N_{Pd}} \quad (7.10)$$

Das Modell bedeutet, dass die Bindungsplätze nicht miteinander wechselwirken, und dass insbesondere keine Adsorbatdiffusion zwischen ihnen stattfindet. Dies könnte der Fall sein, wenn isolierte Partikel mit unterschiedlichen Bindungseigenschaften zum Beispiel durch verschiedene Größe oder Einfangsbereiche für Adsorbate auf der Oberfläche vorliegen (siehe Abbildung 7.6). Eine hohen Diffusionsbarriere zwischen den Bindungsplätzen liefert das gleiche Ergebnis.

Das Modell kann dadurch modifiziert werden, dass unendlich schnelle Diffusion der Adsorbate angenommen wird (siehe Abbildung 7.6). Physikalisch bedeutet dies eine im Vergleich zu allen anderen Raten um Größenordnungen höhere Diffusionsrate. In der Simulation kann dies implementiert werden, in dem nach jedem Zeititerationsschritt bei der Integration der Differentialgleichungen die Adsorbate so auf die Bindungsplatztypen verteilt werden, dass CO das gleiche chemische Potential besitzt: $\mu_{CO,i} = \mu_{CO,j}$. Das chemische Potential auf einem ausreichend ausgedehnten Pd-Partikel lässt sich dabei wie folgt schreiben:

$$\mu_{CO,i} = k_B T \ln z_{CO,i} + k_B T \ln \frac{\theta_{CO,i} \cdot \theta_{CO,i}^{max-1}}{1 - \theta_{CO,i} \cdot \theta_{CO,i}^{max-1}} \quad (7.11)$$

mit der Zustandssumme eines einzelnen Partikels $z_{CO,i}$ und der Adsorptionsenergie $E_{ads,i}$ am Bindungsplatz i :

$$z_{CO,i} = z_{CO,i}^0 \varepsilon_i \quad \text{mit} \quad \varepsilon_i = \exp\left(\frac{E_{ads,i}}{k_B T}\right) \quad (7.12)$$

Damit ergibt sich als Gleichgewichtsbedingung für die Bedeckungen:

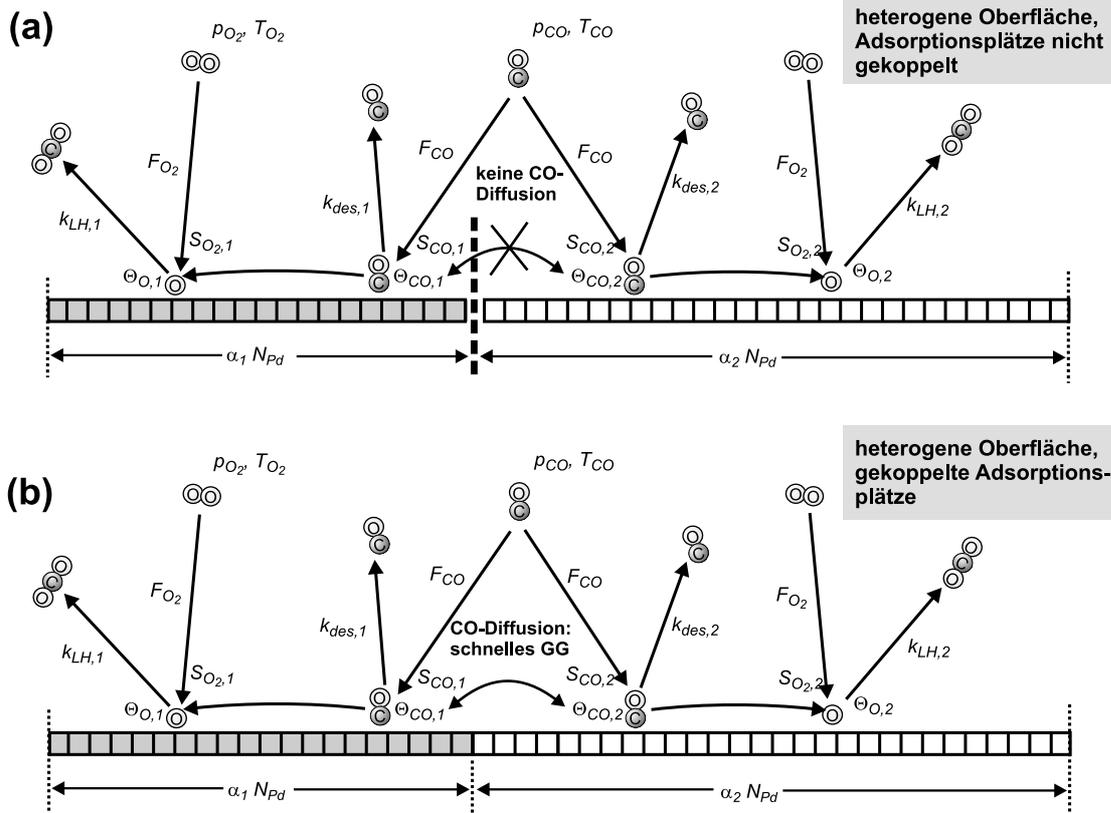


Abbildung 7.6: Modelle für die Simulation mit zwei verschiedenen Bindungsplatztypen: (a) ohne Wechselwirkung zwischen den Typen und (b) mit, was zu einer Diffusion zwischen den Adsorptionsplätzen führt.

$$\frac{1 - \theta_{CO,i} \cdot \theta_{CO,i}^{max-1}}{\theta_{CO,i} \cdot \theta_{CO,i}^{max-1}} z_{CO,i}^0 \varepsilon_i = \frac{1 - \theta_{CO,j} \cdot \theta_{CO,j}^{max-1}}{\theta_{CO,j} \cdot \theta_{CO,j}^{max-1}} z_{CO,j}^0 \varepsilon_j \quad \forall i, j \quad (7.13)$$

Dies muss erfüllt werden unter der Bedingung konstanter Bedeckung, das heißt unter Teilchenzahlerhaltung:

$$\frac{d}{dt} \frac{N_{CO}}{N_{Pd}} = \sum_i \alpha_i \frac{d}{dt} \theta_{CO,i} = 0 \quad (7.14)$$

Zur Vereinfachung wird folgendes angenommen: die Adsorptionsprozess soll nicht mit einer Aktivierungsbarriere versehen sein ($E_{ads,i} \approx E_{des,i}$). Außerdem soll die Zustandssumme eines einzelnen Partikels unabhängig vom Bindungstyp sein ($z_{CO,i}^0 \approx z_{CO,j}^0$). Dadurch vereinfacht sich die Gleichgewichtsbedingung (7.13) und (7.14) bei lediglich zwei Bindungstypen zu:

$$\frac{\theta_{CO,1}^{max} - \theta_{CO,1}}{\theta_{CO,1}} \cdot \frac{\theta_{CO,2}}{\theta_{CO,2}^{max} - \theta_{CO,2}} = \exp\left(\frac{E_{des,2} - E_{des,1}}{k_B T}\right) \quad (7.15)$$

$$\alpha_1 \theta_{CO,1} + \alpha_2 \theta_{CO,2} = \text{const.} \quad (7.16)$$

Die ermittelten Daten für gute Anpassungen an die experimentellen Daten finden sich in Tabelle 7.1, die zugehörigen CO_2 -Gleichgewichtsproduktionen in Abbildung 7.8, das Übergangsverhalten in Abbildung 7.9. Dabei ist angenommen worden, dass es zwei Bindungstypen folgender Art gibt: erstens ein Majoritätstyp mit den Parametern des homogenen Simulationsmodells und zweitens ein Minoritätstyp, der sich durch geringere CO-Bindungsstärke auszeichnet (entsprechend der experimentellen Beobachtungen). Unter der Annahme einer nahezu konstanten Beziehung zwischen Bindungsstärke und Reaktions-Aktivierungsenergie, ist damit für diesen Typ auch $E_{LH,2}$ geringer (siehe Abbildung 7.7). Die exakte Wahl der Parameter ist dabei von untergeordneter Bedeutung, da einerseits die simulierten Daten relativ unempfindlich auf eine Änderung reagieren, andererseits im Rahmen dieser Besprechung lediglich qualitativ gezeigt werden soll wie ein zusätzlicher Bindungsplatz das Reaktionsverhalten verändert.

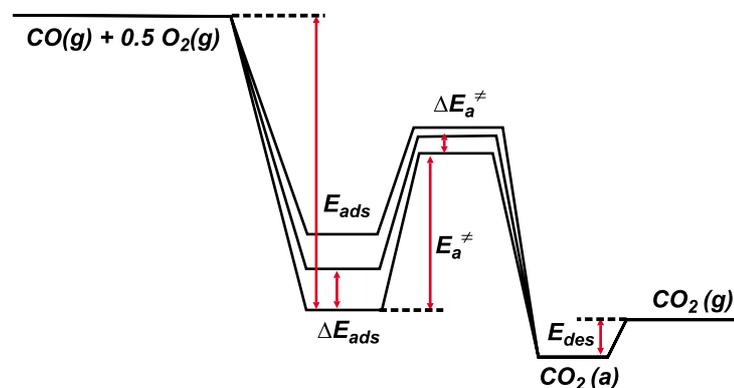


Abbildung 7.7: Schematische Zeichnung der Aktivierungsbarrieren für die einzelnen Prozesse der CO-Oxidation. Geringere Adsorptionsenergien (zum Beispiel an Defekten) führen dabei zu ebenfalls abgesenkten Desorptions- und Reaktions-Aktivierungsenergien.

Sowohl mit als auch ohne CO-Diffusion ist die Vergiftung der Oberfläche mit CO stark reduziert (siehe Abbildung 7.8). Unter der Annahme geringerer Bindungsstärke für die Minoritätsbindungsplätze sorgt die CO-Diffusion dabei für eine unveränderte CO_2 -Gleichgewichtsproduktionsrate über einen breiten Bereich an CO-Flussanteilen. Durch die Auftragung der O- und CO-Bedeckungen während eines Zyklus kann der Effekt leicht verstanden werden.

Die Kopplung der Bindungsplatztypen führt zur Aufrechterhaltung der CO_2 -Produktion, da der eine Platz als Reservoir für den anderen wirken kann. Im dargestellten Fall wird die Gleichgewichtsproduktion durch die Diffusion zum Minoritätsbindungsplatz erhöht. Allerdings kann dies bei anderen Temperaturen und Mischungsverhältnissen auch umgekehrt sein. Die Bindungseigenschaften der Minoritätsbindungsplätze sorgen außerdem für den auffälligen Abfall der Produktionsrate nach Abschalten des CO-Strahls (siehe Abbildung 7.9): Die Frage, warum sich so ein starkes Minimum über einen breiten CO-Flussanteilbereich entwickelt, lässt sich dabei sehr einfach beantworten (siehe Abbildung 7.10). Da die beiden Facetten nicht miteinander korrespondieren, können sie völlig unterschiedliche Bedeckungszustände besitzen. Als Folge ist das qualitative

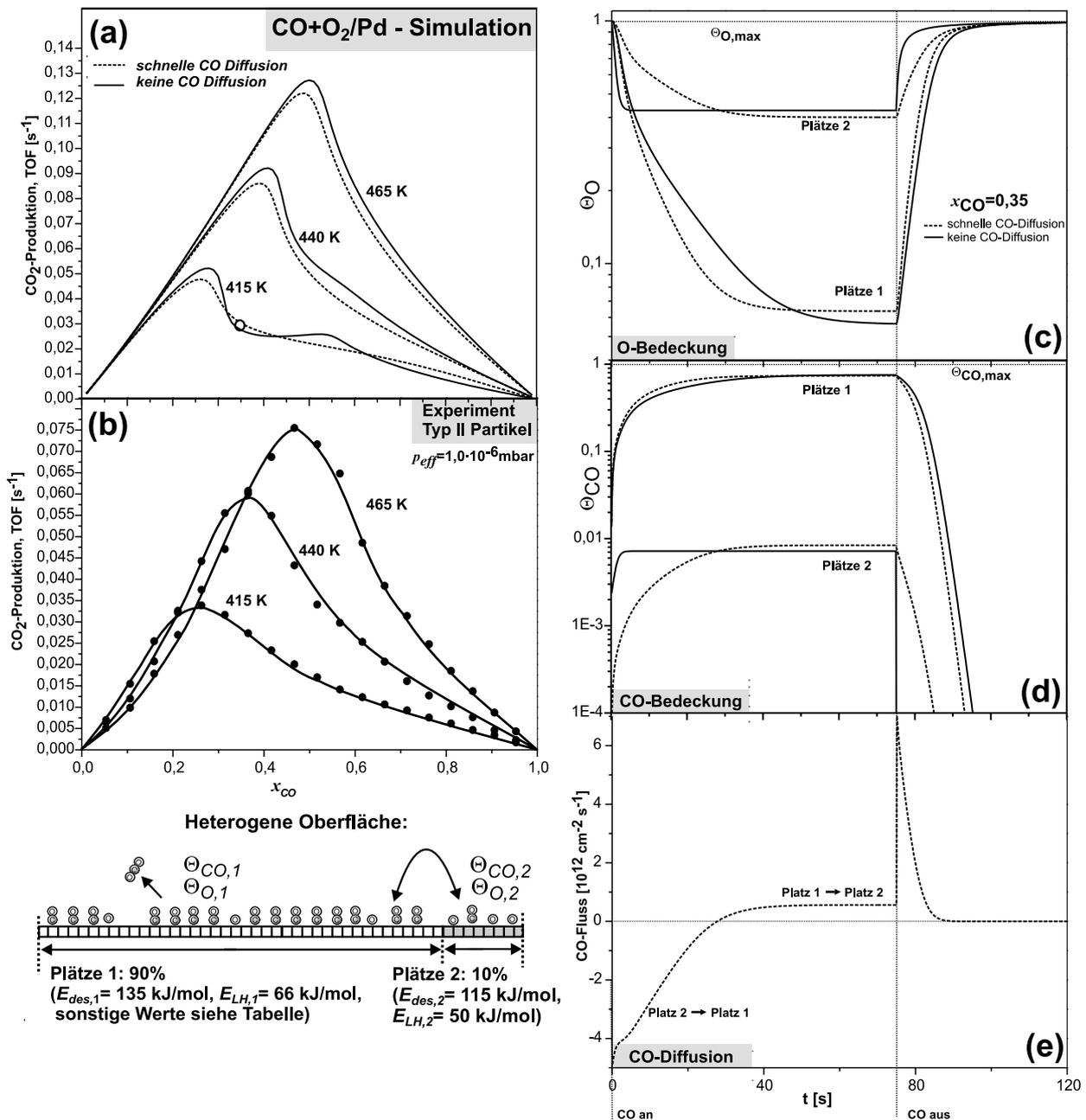


Abbildung 7.8: (a) Simulation der CO₂-Gleichgewichtsproduktion bei einer heterogenen Oberfläche mit (gestrichelte Linien) und ohne (durchgezogene Linien) CO-Diffusion; (b) zum Vergleich die experimentellen Werte an Typ II-Partikeln; (c) transiente O-Bedeckung bei $x_{CO} = 0,35$ und $T = 415$ K; (d) entsprechende CO-Bedeckung und (e) Fluss von CO-Molekülen, die zwischen den Bindungsplätzen diffundieren.

Übergangsverhalten anders, insbesondere nach Abschalten des CO-Strahls. So kann sich eine Facette im CO-dominierten Bereich befinden, die andere aber im O-dominierten. Die CO₂-Produktion der einen Facette fällt sehr rasch auf ein niedriges Niveau, obwohl sie vorher zu einem wesentlichen Teil der Gleichgewichtsrate beigetragen hat. Die andere bildet das Maximum aus, das aus dem homogenen Modell bekannt ist. Da sich das

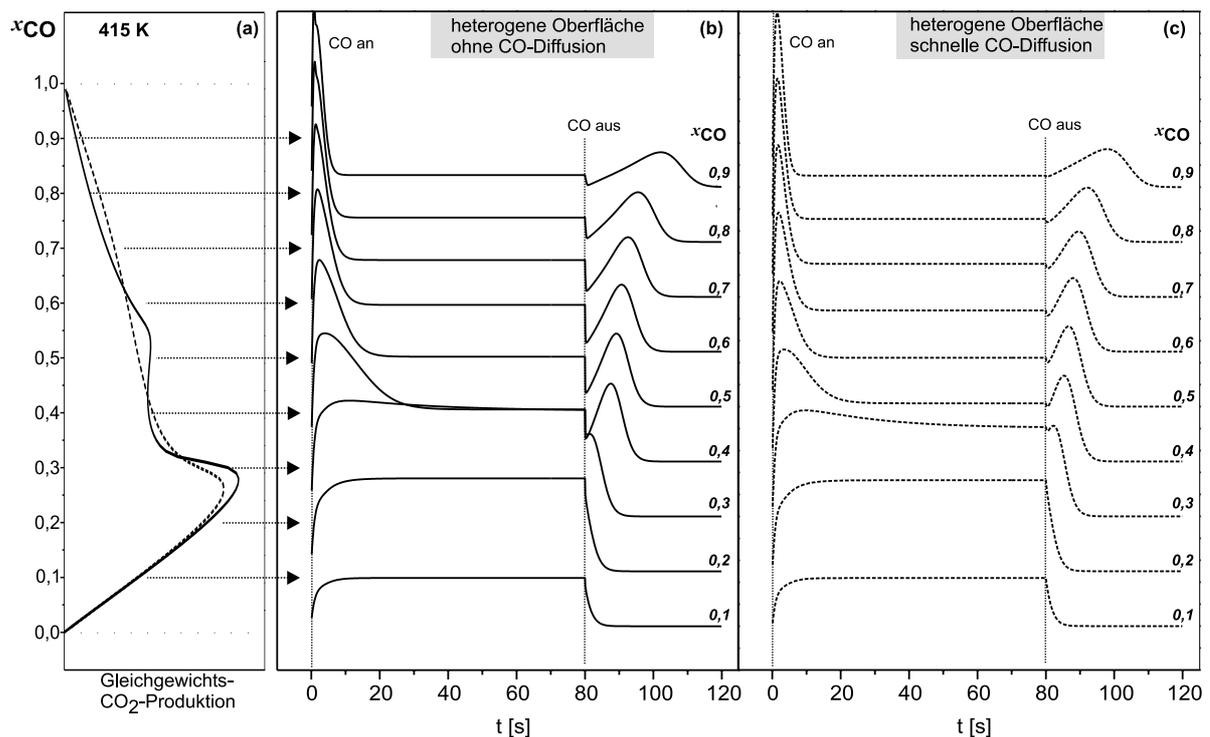


Abbildung 7.9: Simuliertes Übergangsreaktionsverhalten bei einer heterogenen Oberfläche. (a) Gleichgewichts- CO_2 -Produktion bei 415 K und $p_{eff} = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar Gesamtdruck zum Vergleich mit (gestrichelt) und ohne (durchgezogen) Diffusion; (b) Transienten ohne CO -Diffusion und (c) Transienten mit schneller CO -Diffusion.

Maximum erst langsam bildet, die CO_2 -Produktion der einen Facette aber sehr schnell abfällt, wird ein scharfes Minimum gemessen. Diese Relation kann bei unterschiedlichsten CO -Flussanteilen beobachtet werden.

Wird nun Diffusion zwischen den Bindungsplätzen zugelassen, ändert sich die Argumentation. Eine große Menge an CO diffundiert auf den Minoritätsbindungsplatz und erhält dort eine hohe CO_2 -Produktion aufrecht. Aus diesem Grund ist das beobachtete ausgeprägte Minimum nach Abschalten des Strahls im Falle der Kopplung wesentlich schwächer als mit CO -Diffusion.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass beide vorgestellten Modelle – mit und ohne CO -Diffusion – sowohl das Übergangs- wie das Gleichgewichtsverhalten qualitativ reproduzieren können. Eine Auswahl, welches Modell für die experimentelle Situation passt, ist zurzeit nicht möglich, weil dazu weitaus detailliertere kinetische Daten notwendig wären. Insbesondere wäre es notwendig, Informationen über die unterschiedlichen Bindungsplätze *in-situ* zu erhalten. Zusätzlich ist zu beachten, dass der Einfluss des Substrates bisher nicht berücksichtigt wurde. Die dadurch auftretenden ungleichmäßigen Flussverteilungen durch die unregelmäßige Verteilung der Metaldeponate auf der Oberfläche und spezifischen Bindungsplätze wie zum Beispiel am Metall-Substrat-Übergang wurden nicht berücksichtigt. Es kann lediglich gesagt werden, dass es zum Verständnis der Reaktionskinetik völlig ausreichend ist, einen schwach bindenden Minoritätsbindungsplatz

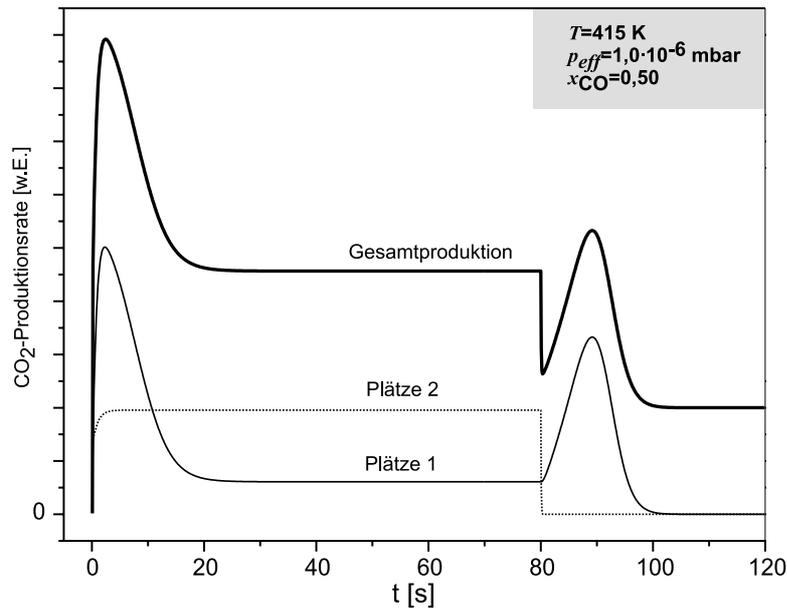


Abbildung 7.10: CO₂-Produktion der verschiedenen Bindungsplätze ohne CO-Diffusion.

anzunehmen. Stärker bindende Plätze sind zwar wahrscheinlich vorhanden, hätten aber einen anderen Einfluss auf die Kinetik.

7.2.3 Monte Carlo-Ansatz

Das *Monte-Carlo-Verfahren* wird auf das bekannte Partikelsystem angewendet [84]. Es wird versucht, die CO-Oxidation auf einem einzelnen Pd-Partikel des Typs I (vergleiche Kapitel 4.2) mit den Flussbedingungen des bereits geschilderten winkelaufgelösten Experiments (Kapitel 5.1.3) zu simulieren. Dabei wird besonderer Wert auf den Einfluss der Rate der Sauerstoffdiffusion gelegt, da diese Rate selbst für Einkristalle weitgehend unbekannt ist und wesentlichen Einfluss auf die winkelabhängige CO₂-Produktion hat, wenn ein lokal unterschiedlicher Sauerstofffluss angenommen wird.

Zur Klärung des Modellsystems will ich zunächst noch einmal dessen Parameter zusammenstellen: Die Pd-Partikel bestehen aus etwa 2700 Atomen, wovon 20% (540) an der Oberfläche sind. Wiederum 20% davon befinden sich auf der Deckfacette, der Rest in Seitfacetten. Alle diese Facetten haben die kristallografische (111)-Orientierung, der Anteil an (100)-Oberflächen ist klein. Anhand dieser experimentellen Ergebnisse wird ein Partikel aus einer hexagonalen Anordnung von Bindungsplätzen für die Simulation konstruiert (siehe Abbildung 7.11).

Die experimentelle geometrische Anordnung wurde bereits in Kapitel 5.1.3 eingehend besprochen. Hier sei nur gesagt, dass alle Facetten dem gleichen CO-Fluss ausgesetzt sind, der Sauerstofffluss aber asymmetrisch ist. Der CO-Fluss wird dabei durch die beiden Effusivquellen geliefert, was die Homogenität des Flusses unterstützt. Es wird angenommen, dass die Deckfacette und zwei Seitfacetten dem gleichen Sauerstofffluss durch den Überschallstrahl ausgesetzt sind, eine Seitfacette dagegen komplett abgeschirmt ist. Die

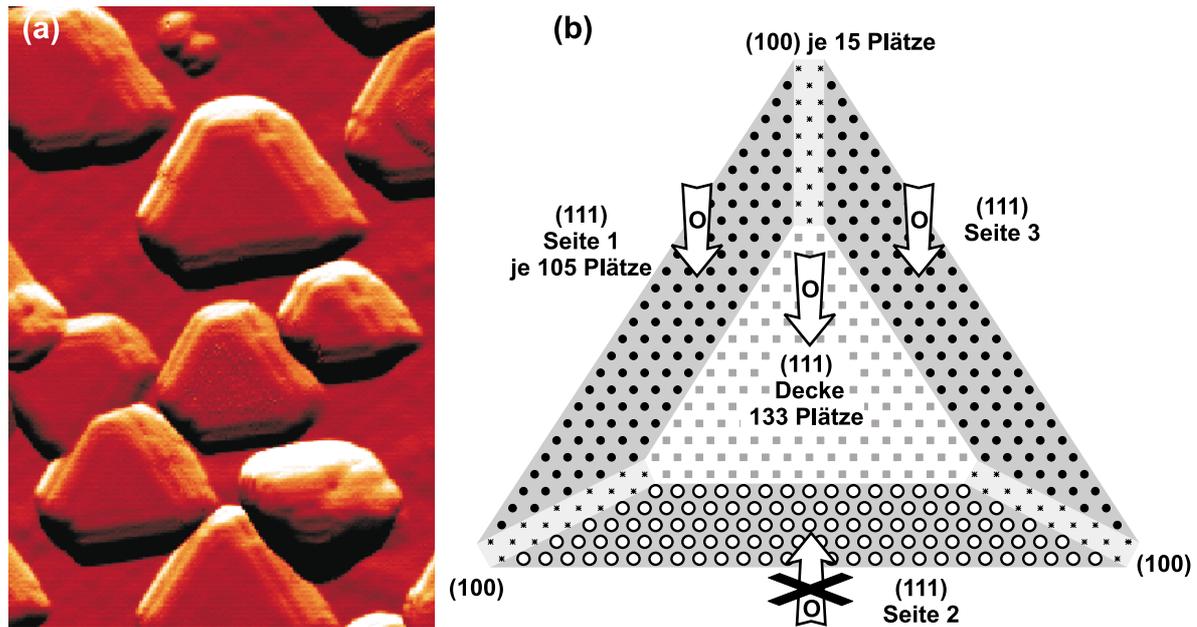


Abbildung 7.11: (a) STM-Aufnahme ($35 \times 25 \text{ nm}^2$) der Al₂O₃-getragenen Pd-Partikel und (b) anhand dessen konstruiertes Modell eines Pd-Partikels. Eingezeichnet sind die für das beschriebene Experiment wichtigen Sauerstoffflüsse. Die Seitfacetten sind in etwa so groß wie die Deckfacette, die (100) Facetten spielen praktisch keine Rolle und werden in der Simulation als nicht zur Oberfläche gehörend angenommen (das heißt es gibt dort weder Adsorption noch Diffusion).

geometrische Anordnung des Überschallstrahls ist so gewählt, dass genau dies eintritt. Dabei werden Diffusionseffekte über das Substrat ignoriert, da die Diffusionslänge als klein abgeschätzt werden kann. Außerdem können Lenkeffekte durch ein attraktives Molekül-Oberflächenpotential eine Rolle spielen [157]. Es ist aber anzunehmen, dass dies hier nicht von Bedeutung ist, weil die Länge der Wechselwirkungspotentiale gering gegen die Größe der Partikel und außerdem relativ schwach ist. Daher kann eine homogene Gleichgewichtsbedeckung von Sauerstoff nur durch rasche Diffusion der Sauerstoffatome über die Pd-Oberfläche erreicht werden. Experimentell wird genau dies vorausgesagt. Ziel der Simulationen ist daher herauszufinden, ab welcher Diffusionsrate eine homogene Gleichgewichtsverteilung von Sauerstoff unter Reaktionsbedingungen erreicht werden kann. Ferner wurde versucht, die Gleichgewichtsproduktion von CO₂ unter verschiedenen Fluss- und Temperaturbedingungen sowie das transiente Verhalten zu simulieren.

Algorithmus

Der Monte-Carlo-Algorithmus wird schematisch in Abbildung 7.12 verdeutlicht.

Der Algorithmus ist im Wesentlichen [214] entlehnt. Dementsprechend müssen lediglich die physikalischen Parameter angepasst werden.

- Alle Oberflächenplätze werden als äquivalent angenommen. Da die Pd(111)-Ober-

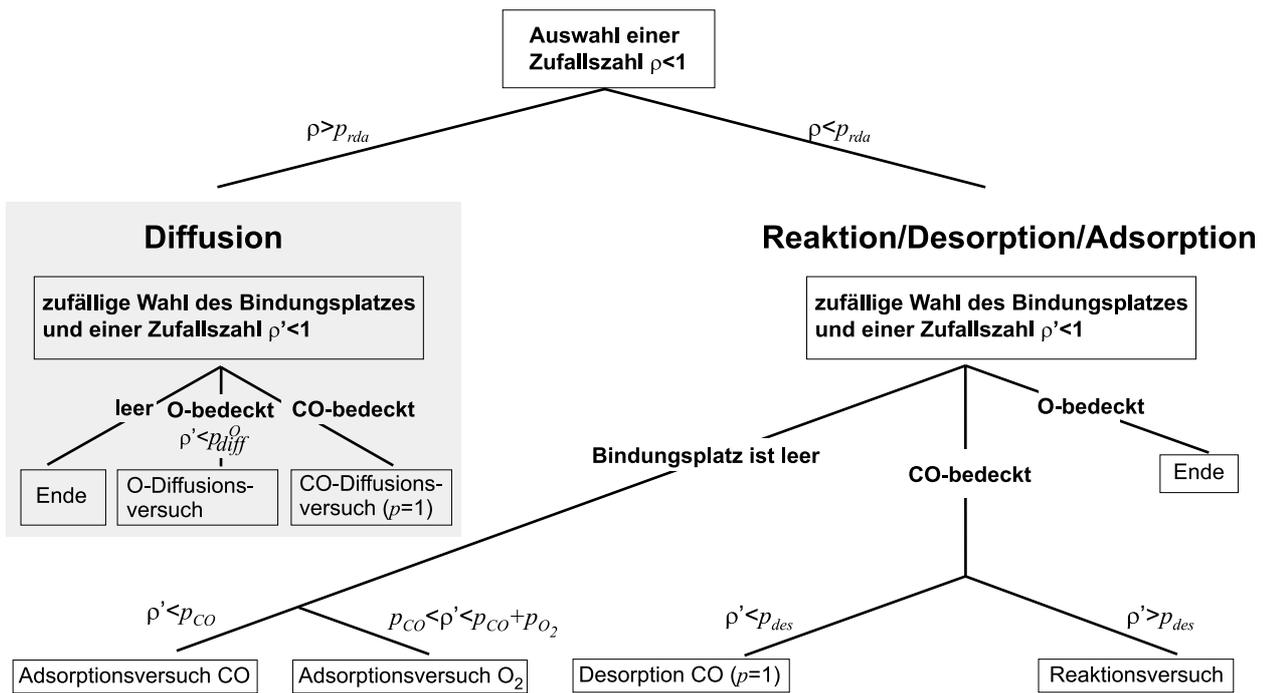


Abbildung 7.12: Schematischer Ablauf des Monte-Carlo-Algorithmus. Zufallszahlen werden mit ρ , Wahrscheinlichkeiten mit p_x bezeichnet.

fläche das Verhalten in diesem System dominiert, werden die physikalischen Parameter dieser Oberfläche verwendet (siehe auch Kapitel 5.1 und [148]).

- Die Wechselwirkung der nächsten Sauerstoffnachbarn (nn) ist stark abstoßend. Aus diesem Grund wird die Adsorption von Sauerstoff in unmittelbarer Nachbarschaft verboten – die O₂-Adsorption bildet daher Paare auf übernächsten Plätzen (nnn) (Zuordnung der Plätze siehe Abbildung 7.13). Außerdem wird eine schwache Abstoßung bezüglich dieser (nnn)-Plätze eingeführt ($E_{WW}^O = 8 \text{ kJ/mol}$), um die experimentelle Sättigungsbedeckung der p(2 × 2)-O-Struktur von etwa 0,25 ML zu modellieren [225, 226].

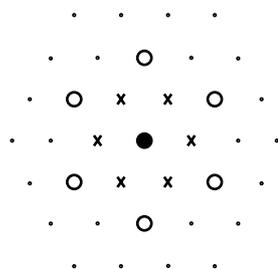


Abbildung 7.13: Geometrische Anordnung um den Bindungsplatz (ausgefüllter Kreis ●). Die (nn)-Plätze sind als Kreuze × dargestellt, die (nnn)-Plätze als offene Kreise ○ und die weiter entfernten Plätze als Punkte ·.

- Wie in Kapitel 2.2.5 und 4.4.1 berichtet, adsorbiert CO bei niedrigen Bedeckungen hauptsächlich in Muldenplätzen, bei höheren auch brücken- und terminal gebunden. Aus Gründen der Einfachheit wird hier nur ein Bindungsplatz angenommen. Die Sättigungsbedeckung von etwa 0,5 ML wird dadurch modelliert, dass Adsorption von CO nur erlaubt wird, wenn nicht mehr als drei CO auf den sechs (nn)-Plätzen sitzen.
- Die Anwesenheit von CO behindert stark die Sauerstoffadsorption [29, 156]. Dieses Phänomen wird dadurch simuliert, dass Adsorption unterbleibt, sobald in den (nn)-Plätzen mindestens eines der zwei Sauerstoffatome des dissoziierten Moleküls mehr als zwei CO-Moleküle sitzen. Diese Bedingung wird nicht bei der Diffusion von Sauerstoff angewendet, da hier nur der Einfluss auf die Adsorption beschrieben werden soll.
- Die Adsorptionsraten von Sauerstoff und CO errechnen sich aus den experimentellen Flüssen der Strahlen. Dies führt bei einem Gesamtdruck von 10^{-6} mbar zu Ratenkonstanten von $k_{ad} \equiv k_{ad}^{CO} + k_{ad}^{O_2} = 0,5 \text{ s}^{-1}$. Für die Desorption von CO und die CO-Oxidationsreaktion werden die Arrheniusparameter $E_{des}^{CO} = 136 \text{ kJ/mol}$, $\nu_{des}^{CO} = 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $E_{rea} = 60 \text{ kJ/mol}$ und $\nu_{rea} = 8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ verwendet [147, 148]. Bei 465 K ergeben sich daraus Ratenkonstanten von $k_{des}^{CO} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ und $k_{rea} = 15 \text{ s}^{-1}$. Die CO-Diffusion findet sich in der Literatur [227] mit den Werten $E_{diff}^{CO} = 17 \text{ kJ/mol}$ und $D_0 = 2,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, was bei 465 K zu einer Sprungrate von 10^{10} s^{-1} führt. Die Diffusion von CO ist also bei weitem der häufigste Prozess, weshalb praktisch alle Ereignisse im Monte-Carlo-Algorithmus CO-Diffusionsprozesse wären. Praktisch führt aber bereits die Annahme, dass die Diffusion hundert mal schneller als die anderen Prozesse ist zu einer gleichmäßigen Verteilung von CO auf der Oberfläche. Dies spart sehr viel Rechenzeit, um die entscheidenden Akte der Desorption, Reaktion, Adsorption und O-Diffusion betrachten zu können. Deshalb werden hier alle auftretenden Wahrscheinlichkeiten normiert durch die Summe der Raten von Desorption und Reaktion. Die Diffusion wird getrennt berechnet.

$$p_x = \frac{k_x}{k_{des}^{CO} + k_{rea}} \quad (7.17)$$

Die Umrechnung der modellinhärenten Zeit in die physikalische muss als Folge die CO-Diffusion ignorieren und der Algorithmus teilt sich in die beiden Äste mit der Wahrscheinlichkeit $1 - p_{rda}$ für die Diffusion, die in Abbildung 7.12 gezeigt werden. Die Sauerstoffdiffusion wird anhand der CO-Diffusion normiert, das heißt durch ein zusätzlich Abfrage nach dem Parameter p_{diff}^O , der das Verhältnis der O- und CO-Diffusionsraten angibt.

Damit kann der Monte-Carlo-Algorithmus wie folgt konstruiert werden (siehe auch Abbildung 7.12):

1. Eine Zufallszahl ρ ($\rho \leq 1$) wird erzeugt. Gilt $\rho < p_{rda}$ wird ein *Adsorptions-Reaktionsversuch* gestartet (siehe 2.), andernfalls ein *Diffusionsversuch* (siehe 3.).
2. Der *Adsorptions-Reaktionsversuch* beinhaltet verschiedene Unterschritte.
 - (a) Ein Oberflächenadsorptionplatz wird zufällig ausgewählt.
 - (b) Eine neue Zufallszahl ρ' wird generiert.
 - (c) Wenn der gewählte Oberflächenplatz leer ist, wird Sauerstoff- beziehungsweise CO-Adsorption wie oben beschrieben versucht. Dabei wird CO-Adsorption ausgewählt, wenn $\rho' < p_{CO}$ beziehungsweise O₂-Adsorption, wenn $p_{CO} < \rho' < p_{CO} + p_{O_2}$ gilt.
 - (d) Falls der in (a) gewählte Oberflächenplatz mit CO belegt ist, wird entweder ein Desorptionereignis gewählt ($\rho' < p_{des}$), andernfalls ($\rho' > p_{des}$) der Reaktionsversuch. Desorption geschieht dabei mit Wahrscheinlichkeit 1, Reaktion, falls ein zufällig ausgewählter (nn)-Platz mit Sauerstoff belegt ist.
 - (e) Wenn der in (a) gewählte Oberflächenplatz mit Sauerstoff belegt ist, endet der Versuch. Dies trägt der Tatsache Rechnung, dass Sauerstoff bei den betrachteten Temperaturen nicht desorbieren kann. Reaktion wird hier nicht berücksichtigt, weil sie schon in (d) behandelt wurde. Eine wiederholte Möglichkeit zur Reaktion würde die Wahrscheinlichkeit zur Reaktion unphysikalisch erhöhen.
3. Der *Diffusionsversuch* ist ähnlich aufgebaut wie der Reaktions-Adsorptionsversuch. Zunächst wird ein Oberflächenplatz zufällig ausgewählt. Ist dieser leer, endet der Versuch. Andernfalls wird ein zufälliger Nachbarplatz ausgewählt. Ist dieser Platz leer und befindet sich auf der Gitteroberfläche (das heißt auf einem (111)-Platz, siehe Abbildung 7.11), werden zunächst die Nachbarschaftsbedingungen abgefragt (siehe oben). CO diffundiert dann auf jeden Fall, O nur dann, wenn $\rho' < p_{diff}^O$. Dabei ist ρ' eine Zufallszahl und p_{diff}^O , eine Zahl, die das Verhältnis der Raten der O- und CO-Diffusion angibt. Anschließend wird noch die repulsive Wechselwirkung mit den (nnn)-Sauerstoffatomen mittels des sogenannten *Metropolis-Algorithmus* einbezogen [228, 229].

$$p_{Metr} = \begin{cases} 1 & \text{falls } \sum E_{WW}^O(f) < \sum E_{WW}^O(i) \\ \exp\left(-\left(\sum E_{WW}^O(f) - \sum E_{WW}^O(i)\right)/T\right) & \text{falls } \sum E_{WW}^O(f) > \sum E_{WW}^O(i), \end{cases} \quad (7.18)$$

wobei $\sum E_{WW}^O(f, i)$ die Summe der Wechselwirkungen des Sauerstoffatoms mit seinen (nnn)-Nachbarn vor (i) und nach (f) dem Sprung beschreibt. p_{Metr} gibt daher die Wahrscheinlichkeit zum Sprung an.

Um die Zeit für einen Monte-Carlo-Versuch (MCV) in die physikalische Zeit zu übersetzen, wird ein MCV als N_S Reaktions-Adsorptionsversuche (N_S : Anzahl der Oberflächenplätze) definiert. Dadurch sind physikalische und Monte-Carlo-Zeit wie folgt verknüpft:

$$\tau_{MC} = (k_{des} + k_{rea}) t \quad (7.19)$$

Ein Monte-Carlo-Versuch dauert damit so lange, bis im Mittel auf jedem Oberflächenplatz ein Nicht-Diffusionsereignis stattgefunden hat.

Gleichgewichtszustand

Als erster Schritt wurde versucht, die Gleichgewichtsproduktion von CO₂ bei verschiedenen Zusammensetzungen in der Gasphase zu simulieren, entsprechend den Effusivstrahl-experimenten an den getragenen Partikeln des Typs I (siehe Kapitel 5.1.1). Hier sind also die Flüsse der Reaktanden auf alle Facetten gleich. Die Simulation erfolgt bei 415, 440 und 465 K sowie einem Gesamtdruck von $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar. Dies führt zu den in Tabelle 7.2 angeführten Ratenkonstanten und Wahrscheinlichkeiten.

Wert	415 K	440 K	465 K
k_{des}^{CO}	0,0076 s ⁻¹	0,072 s ⁻¹	0,53 s ⁻¹
k_{rea}	2,25 s ⁻¹	6,03 s ⁻¹	14,6 s ⁻¹
k_{ad}	0,513 s ⁻¹	0,513 s ⁻¹	0,513 s ⁻¹
p_{des}	0,0034	0,012	0,035
p_{rea}	0,997	0,988	0,965
p_{ad}	0,227	0,084	0,034
p_{rda}	0,01	0,01	0,01
p_{diff}^O	1	1	1
Anzahl der gemittelten MCV	5000	5000	5000
t/τ_{MC}	0,443 s	0,164 s	0,066 s

Tabelle 7.2: Verwendete Ratenkonstanten bei den gezeigten Simulationen.

Es wird angenommen, dass die Diffusion von Sauerstoff so schnell ist, dass sich jederzeit eine gleichmäßige Verteilung einstellt ($p_{diff}^O = 1$). Damit ergibt sich für die Gleichgewichtsproduktion von CO₂ das in Abbildung 7.14 gezeigte Diagramm.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ist zufriedenstellend sowohl qualitativ wie semiquantitativ – trotz der im experimentellen Bereich beschriebenen Fehlergrößen. Insbesondere werden die bekannten Gebiete der Sauerstoff- beziehungsweise CO-dominierten Oberflächenbelegung gut reproduziert. Die Abweichung speziell bei der Stärke der Temperaturabhängigkeit lässt sich durch die bedeckungsabhängigen Aktivierungsbarrieren erklären, die im Monte-Carlo-Modell nicht eingebaut sind (vergleiche Kapitel 7.2.1). In der Literatur wird häufig ein Hystereseeffekt beschrieben, der das Phänomen beschreibt, dass unterschiedliche Oberflächenbedeckungen zu beobachten sind, je nachdem, ob man von hohen CO- oder Sauerstoffbedeckungen ausgehend die Flussbedingungen ändert (zum Beispiel [217]). Wie Abbildung 7.15 exemplarisch zeigt, konnte dies hier nicht beobachtet werden.

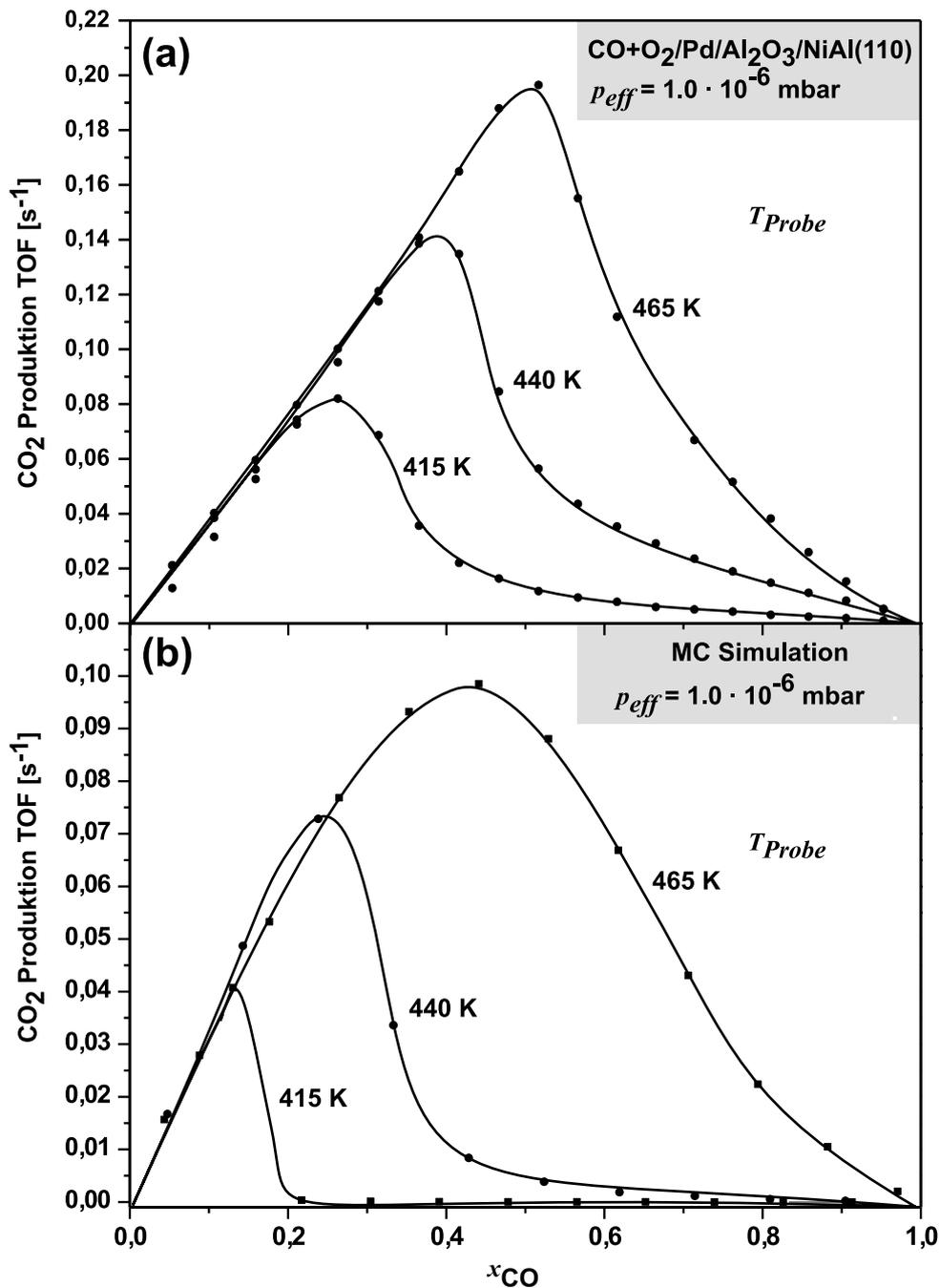


Abbildung 7.14: Vergleich der gemessenen Gleichgewichts-CO₂-Produktionsraten an Partikeln des Typs I bei verschiedenen CO-Anteilen im Gesamtfluss (a) mit den simulierten Monte-Carlo-Produktionsraten (b). Die Angabe erfolgt in CO₂-Molekülen pro Sekunde pro Pd-Oberflächenatom (TOF, *turn-over-frequency*)

Ein Bindungsplatz, der am Rand des Partikels sitzt, zeigt ein anderes Verhalten als ein Platz in der Mitte der Oberfläche. Dabei ändern sich nicht nur die Wahrscheinlichkeiten zur Reaktion durch die geringere Anzahl der Nachbarn, sondern wegen der zwei benötigten Oberflächenplätze auch die Adsorption von Sauerstoff und die Diffusion. Es ist

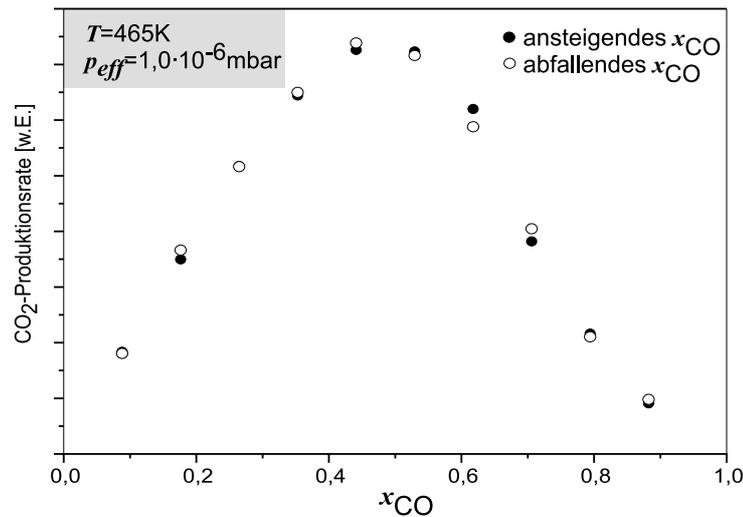


Abbildung 7.15: Gleichgewichtsproduktion von CO_2 bei unterschiedlichen CO -Flussanteilen zur Untersuchung der Hysterese. Der Gesamtdruck beträgt $1,0 \cdot 10^{-6}$ mbar, die Temperatur 465 K. Die Parameter entsprechen Tabelle 7.2. Die ausgefüllten Kreise \bullet wurde bei ansteigendem CO -Fluss bestimmt, die offenen \circ bei fallendem, jeweils nach 5000 MCV.

zu beachten, dass sich nicht nur die Randreihe dabei verändert, sondern auch die zweite, da Adsorption von Sauerstoffatomen in (nn)-Plätzen verboten ist. Als Folge ändert sich die CO_2 -Produktionsrate, wie Abbildung 7.16 zeigt, in Abhängigkeit der Partikelgröße. Man erkennt, dass schon die Partikel mit 115 zugänglichen Bindungsplätzen ähnliche CO_2 -Produktionsraten aufweisen wie Einkristalle (hier anhand von Oberflächen mit 4995 Plätzen modelliert).

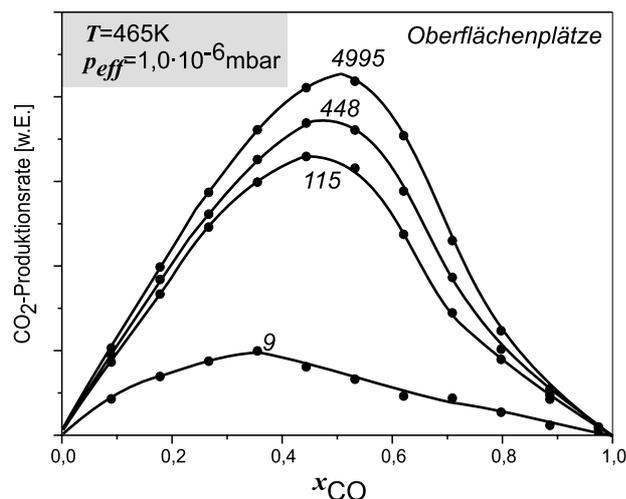


Abbildung 7.16: CO_2 -Produktionsraten für verschieden große Partikel in Abhängigkeit der CO -Partialdrucks.

Das allgemeine Adsorptions-Reaktionsverhalten lässt sich anschaulich anhand von Momentaufnahmen demonstrieren (*snapshots*, siehe Abbildung 7.17). Bei hinreichend tiefer

Temperatur sind die Charakteristika zu beobachten, die bei der Besprechung des Modells genannt wurden: die Sättigungsbedeckungen von CO und O und die maximale Anzahl der Nachbarn von CO und O. Die Temperaturabhängigkeit der Bedeckungen zeigt Abbildung 7.18. Die Anzahl der erlaubten Nachbarn ist so angepasst, dass im Reaktionsbereich die Bedeckungen mit den experimentell bestimmten übereinstimmen.

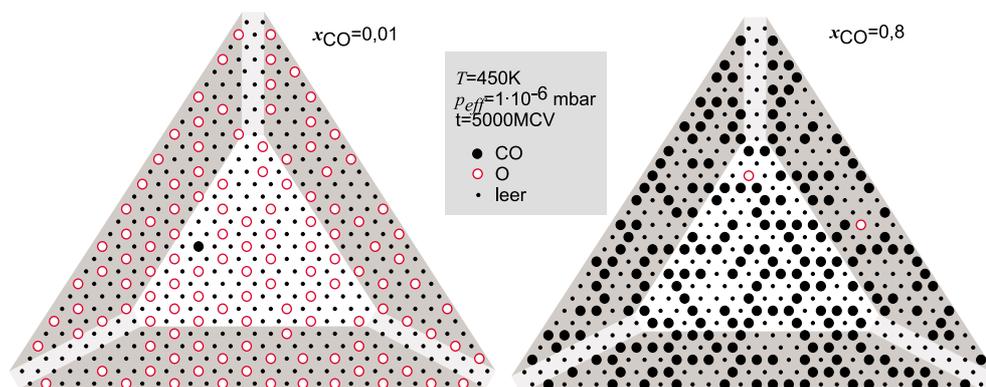


Abbildung 7.17: Momentaufnahme der Modelloberfläche bei extremen Bedeckungsbedingungen. Die maximale Anzahl der Nachbarn für Sauerstoff (○) beträgt 2, für CO (●) 3. Durch die Vielzahl der Randplätze ist die effektive Sättigungsbedeckung höher als auf Einkristallen.

Übergangsverhalten

Wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses ist die Untersuchung des Übergangsverhaltens schwierig. Die Zeit für einen Monte-Carlo-Versuch wird rein durch die Ratenkonstanten für die Reaktion und die CO-Desorption bestimmt, so dass bei gegebenen Reaktionstemperaturen eine untere Auflösungsgrenze besteht: 11,2 s (350 K) – 0,02 s (500 K). Die Mittelung über mindestens 10 MCV erhöht die Werte entsprechend, führt aber zu einem höheren Signal-Rausch-Verhältnis. Dadurch ist nur bei hohen Temperaturen ein Vergleich möglich, der die Phänomene wiedergibt, die sich auf Zeitskalen im Sekundenbereich abspielen. Abbildung 7.19 zeigt einen typischen Transienten entsprechend der gezeigten Experimente. Qualitativ wird das experimentell beobachtete Verhalten gut reproduziert. Das im Experiment beobachtete Maximum nach Ausschalten des CO-Strahls tritt allerdings nicht auf, was auf das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis zurück zu führen sein kann. Die Simulation zeigt deutlich die notwendige Mittelung der Daten zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses sowie die damit verbundene Einschränkung der zeitlichen Auflösung.

Sauerstoffdiffusion

Das eigentlich Ziel der Monte-Carlo-Simulationen war, die Rolle der Sauerstoffdiffusion im Rahmen der CO-Oxidation zu ermitteln. Deshalb wird in der Simulation der Sauerstofffluss auf eine Seitfacette ausgeschaltet (Abbildung 7.11). Die CO_2 -Produktion kann nun

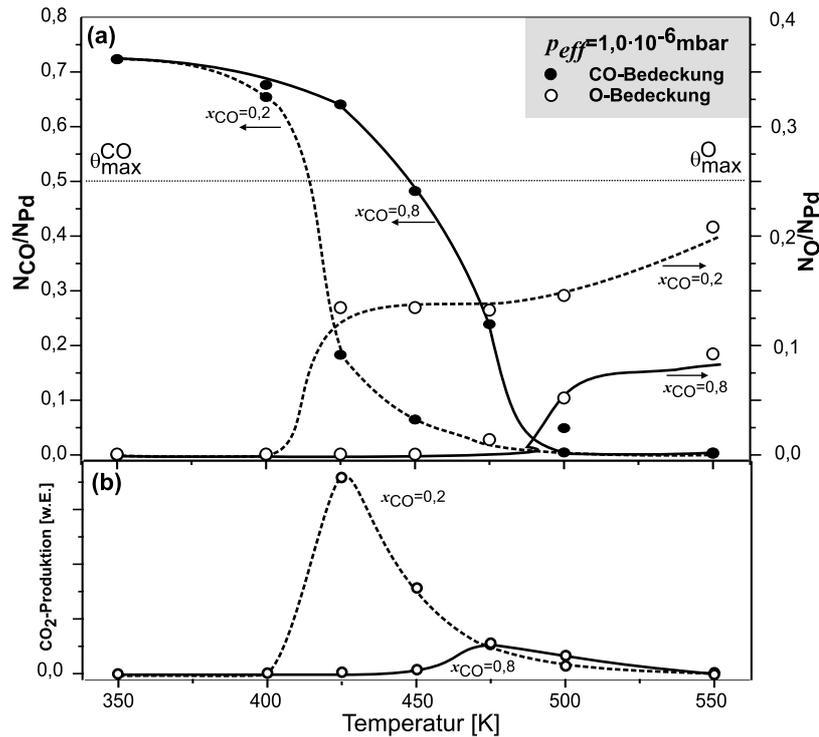


Abbildung 7.18: (a) Monte Carlo-Simulation der CO- und O-Bedeckungen in Abhängigkeit der Temperatur im Gleichgewicht bei zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen ($x_{CO} = 0,2$ (gestrichelt) und $0,8$ (durchgezogen), je 5000 MCV). Die Werte für die CO-Bedeckung sind mit ausgefüllten Kreisen (●) dargestellt, die der O-Bedeckungen mit offenen (○). Die Bedeckung mit CO ist höher als die Sättigungsbdeckung der Pd(111)-Oberfläche aufgrund der großen Zahl von Rand- und Eckplätze, für die die Anzahl der (nn) und (nnn)-Plätze reduziert ist; (b) zur Referenz ist die CO_2 -Produktionsrate mit dargestellt.

facettenaufgelöst berechnet werden. Dabei wird die Rate der Sauerstoffdiffusion schrittweise erhöht und mit der einer Facette verglichen, an der Gasphasenadsorption von Sauerstoff erlaubt ist. Momentaufnahmen zeigen die Abbildungen 7.20 (a-d), die CO_2 -Produktion der verdeckten Facette wird in Abbildung 7.20 (e) veranschaulicht.

Wie erwartet, erhöht sich die CO_2 -Produktion der verdeckten Facette mit steigender Diffusionsrate. Bei einem Wert von $p_{diff}^O = 1$ wird die Oberflächenbelegung dieser Facette gleich der der anderen. Dieser Wert entspricht einer Diffusionsrate von $k_{diff}^O = 1500 \text{ s}^{-1}$. Unter der Annahme eines „normalen“ Diffusionskoeffizienten von $D_0 = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ergibt sich eine Aktivierungsbarriere für die Diffusion von $E_{diff}^O = 85 \text{ kJ/mol}$. Dies wurde für O-reiche Bedingungen ermittelt. Bei CO-reichen Bedingungen werden bei $p_{diff}^O = 1$ etwa 80 % der CO_2 -Produktionsrate der Deckfacette erreicht. Bei Anwesenheit von CO ist die Reaktionswahrscheinlichkeit erhöht und damit die Sauerstoff-Residenzzeit verringert.

Die ermittelte Diffusionsbarriere stellt eine obere Grenze dar, da für alle kleineren Werte ebenfalls eine homogene Sauerstoffbedeckung folgt. Vergleiche mit anderen experimentellen Daten sind zurzeit nicht möglich, selbst für Pd-Einkristalle nicht. Allerdings haben theoretische Berechnungen für die Sauerstoffdiffusion auf Pd(111) einen Wert

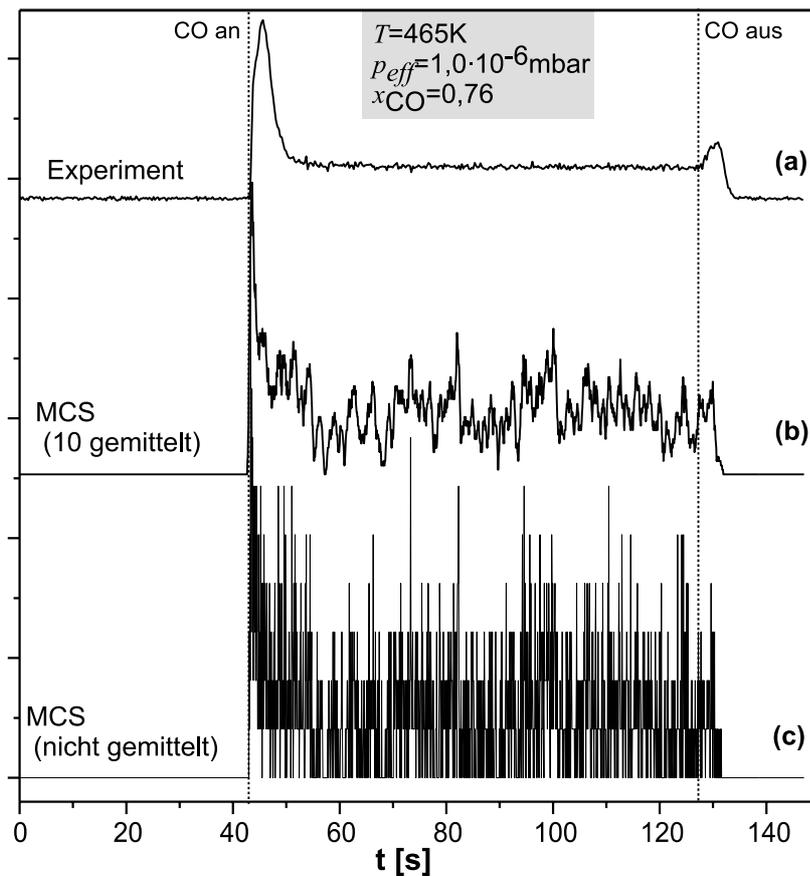


Abbildung 7.19: Übergangsverhalten: Vergleich (a) Experiment mit der Monte-Carlo-Simulation: (c) Rohdaten der Simulation und (b) über 10 MCV gemittelt. Die Zeit vor dem „Anschalten“ des CO-Strahls wird zur Sättigung der Oberfläche mit Sauerstoff genutzt. Bedingungen: $T = 465 \text{ K}$, $p_{eff} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, $x_{CO} = 0,76$.

von $E_{diff}^O = 54 \text{ kJ/mol}$ ergeben [230]. Andere Methoden wie *STM* [83, 158] oder *PEEM* (Photoemissions-Elektronenmikroskopie [231]) liefern zwar Abschätzungen für die Diffusionsbarriere, die experimentellen Bedingungen sind aber so eingeschränkt, dass eine Übertragung auf dieses System fraglich ist. Außerdem können auf getragenen Partikeln die Kanten und Ecken eine Rolle bei der Diffusion spielen, was den Vergleich mit Einkristallmessungen zusätzlich erschwert.

7.3 Methanol-Oxidation

Entsprechend der experimentellen Ergebnisse (Kapitel 6) soll in diesem Abschnitt die Kinetik der Methanol-Zersetzung durch ein Mean-Field-Modell simuliert werden. Dabei wird auf die Ergebnisse der vorherigen Simulationen bezüglich der CO-Oxidation (Kapitel 7.2.1) zurück gegriffen, da diese Prozesse einen Teil der Methanol-Oxidation bilden.

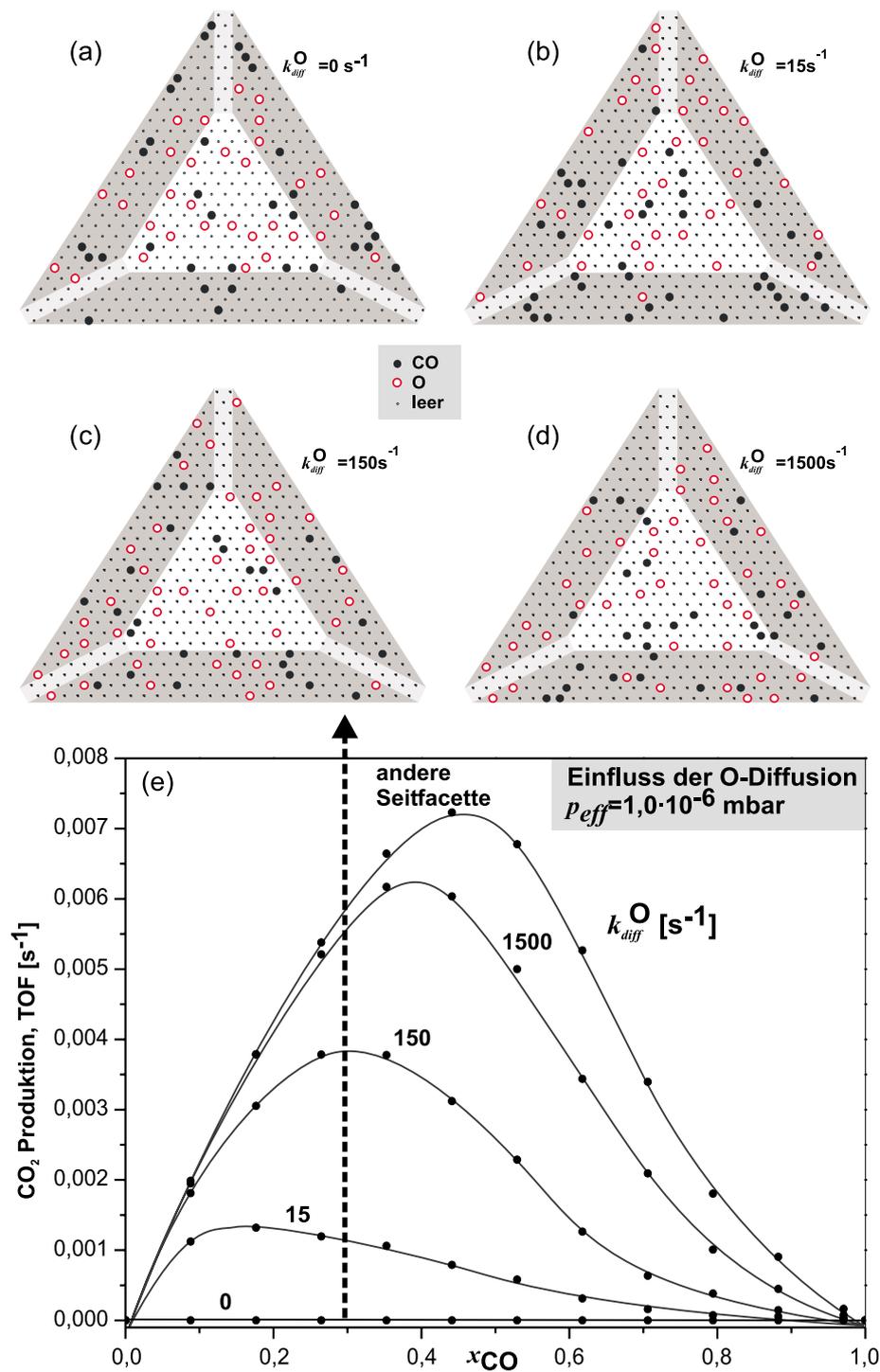


Abbildung 7.20: (a)-(d) Momentaufnahmen der Oberfläche bei $x_{\text{CO}} = 0,29$. Die ausgezeichnete Facette ist die untere Seitfacette. Sauerstoffatome sind durch offene Kreise (○) verdeutlicht, CO-Moleküle durch gefüllte (●). (e) Gleichgewichtsproduktionsrate der Facette, die nicht direkt dem Sauerstofffluss ausgesetzt ist, von CO_2 bei $T = 465 \text{ K}$ und unterschiedlichen Sauerstoff-Diffusionsraten. Die Rate einer anderen Seitfacette ist zum Vergleich eingezeichnet.

7.3.1 Mean-Field-Ansatz

Zum Vereinfachen des Modells unter Berücksichtigung der physikalischen Parameter wird das in Abbildung 7.21 gezeigte Reaktionsschema verwendet.

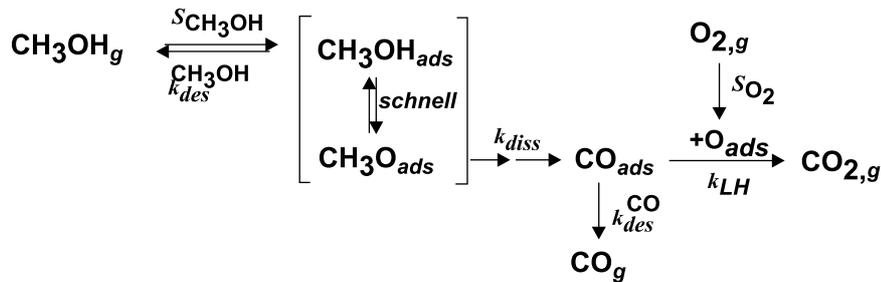


Abbildung 7.21: Vereinfachtes Reaktionsschema der Methanol-Oxidation.

Zunächst adsorbiert Methanol auf Pd, eventuell modifiziert durch einen zusätzlichen Fluss vom Substrat und getrappte Zustände. Diese Wechselwirkung ist schwach [90] und der Prozess schnell gegenüber den Reaktionen, so dass der Einfluss in einem effektiven Haftkoeffizienten $S_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$ aufgenommen werden kann. Anschließend dissoziiert CH_3OH partiell zu Methoxy (CH_3O). Zwischen den Spezies wird ein rasches Gleichgewicht hergestellt, weshalb das System Methanol/Methoxy als *eine* Zwischenstufe bei der totalen Oxidation betrachtet wird. Unter Reaktionsbedingungen ($T \geq 400$ K) sind außerdem die Gleichgewichtsbedeckungen der beiden Spezies sehr klein, weshalb eine Betrachtung der aktuellen Bedeckungen nicht notwendig ist. Die Lebensdauer der weiteren Dehydrierungsprodukte sind noch wesentlich kürzer. Deshalb wird die vollständige Dissoziation zu CO und H (oder OH) als ein Prozess betrachtet, obwohl er in der Realität in mehreren Stufen abläuft. Die Desorption von H_2 ist bei Reaktionsbedingungen sehr schnell. TPD-Experimente zeigen Desorptionsmaxima bei 280 K und 310 K [77], wohingegen keine Desorption von H_2O beobachtet werden konnte. Völlig lässt sich die Bildung von Wasser aufgrund des hohen Hintergrundsignals bei 18 amu in der Anwesenheit von Methanol aber nicht ausschließen. Dies wird deshalb im gesamten Modell vernachlässigt, auch wenn der Verbrauch von Sauerstoff durch Wasserbildung gerade bei hohen Sauerstoffbedeckungen zu geringfügig anderem Verhalten führen kann. Aus diesen Überlegungen folgt weiterhin, dass CO und O bei Reaktionsbedingungen die einzigen in höheren Konzentrationen vorliegenden Adsorbate sind. Deshalb ist die Anwendung der Parameter des Simulationsmodells für die CO-Oxidation (7.1)–(7.3) gerechtfertigt. Lediglich der Zufluss von CO muss modifiziert werden, da die Quelle dieses Adsorbats nun das adsorbierende und anschließend dissoziierende Methanol ist.

Die für die Methanol-Oxidation angenommenen Differentialgleichungen ergeben sich damit wie folgt:

$$\frac{d\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = \underbrace{2\frac{F_{\text{CH}_3\text{OH}}}{N_{\text{Pd}}}S_{\text{CH}_3\text{OH}}}_{\text{Adsorption Methanol}} - \underbrace{k_{\text{des}}^{\text{CH}_3\text{OH}}\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}}_{\text{Desorption Methanol}} - \underbrace{k_{\text{dehyd}}\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}\theta_{\text{frei}}^{a_{\text{dehyd}}}}_{\text{Dissoziation Methanol}} \quad (7.20)$$

$$\frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = \underbrace{2\frac{F_{\text{O}_2}}{N_{\text{Pd}}}S_{\text{O}_2}}_{\text{Adsorption O}_2} - \underbrace{k_{\text{LH}}\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{O}}}_{\text{Reaktion}} \quad (7.21)$$

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = \underbrace{k_{\text{dehyd}}\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}\theta_{\text{frei}}^{a_{\text{dehyd}}}}_{\text{Dissoziation Methanol}} - \underbrace{k_{\text{des}}^{\text{CO}}\theta_{\text{CO}}}_{\text{Desorption CO}} - \underbrace{k_{\text{LH}}\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{O}}}_{\text{Reaktion}} \quad (7.22)$$

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2}}{N_{\text{Pd}}} = k_{\text{LH}}\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{O}}, \quad (7.23)$$

mit der Anzahl a_{dehyd} der zusätzlichen freien Plätze, die bei der Methanol-Dissoziation benötigt werden. Die Anzahl der freien Plätze θ_{frei} ist dabei wie folgt definiert:

$$\theta_{\text{frei}} = 1 - \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\text{max}}} - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}} - \frac{\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{max}}} \quad (7.24)$$

Das bedeutet, dass es keine Lücken in einer vollbesetzten Oberfläche gibt. Der Haftkoeffizient von Methanol $S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ wird entsprechend denen von CO und O in (7.4) gebildet:

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} = S_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 \left(1 - \varepsilon_{\text{O}} \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\text{max}}} - \varepsilon_{\text{CO}} \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}} - \varepsilon_{\text{CH}_3\text{OH}} \frac{\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{max}}} \right)^{a_{\text{CH}_3\text{OH}}}, \quad (7.25)$$

wobei die Parameter ε_i den Inhibierungseffekt bei der Adsorption analog der CO-Adsorptionsinhibierung durch Sauerstoff beschreiben und $a_{\text{CH}_3\text{OH}}$ für die Anzahl der benötigten Oberflächen-Bindungsplätze bei der Adsorption von Methanol steht. Wie die Experimente gezeigt haben (Kapitel 6.3), können Sauerstoff und Methanol bei tiefen Temperaturen gleichzeitig auf der Oberfläche adsorbieren ($\varepsilon_{\text{O}} \approx 0$). Durch CO wird andererseits die Adsorption von Methanol behindert ($\varepsilon_{\text{CO}} \approx 1$). Die Sättigungsbedeckung wird zu $\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{max}} \approx 1$ angenommen, was ebenfalls gezeigt wurde (Kapitel 6.2). Die Wahl dieses Parameters hat aufgrund der geringen Gleichgewichtsbedeckung keinen Einfluss auf die Simulationsergebnisse. Die Ratenkonstanten für die Dehydrierung k_{dehyd} und die Desorption von Methanol $k_{\text{des}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ werden auf diese Weise modelliert:

$$k_{\text{dehyd}} = \nu_{\text{dehyd}} \cdot \exp \left[-\frac{E_{\text{dehyd}}}{k_{\text{B}}T} \left(1 - \beta_{\text{O}} \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\text{max}}} - \beta_{\text{CO}} \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}} - \beta_{\text{CH}_3\text{OH}} \frac{\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{max}}} \right) \right] \quad (7.26)$$

$$k_{\text{des}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = \nu_{\text{des}}^{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \exp \left[-\frac{E_{\text{des}}^{\text{CH}_3\text{OH}}}{k_{\text{B}}T} \left(1 - \gamma_{\text{O}} \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\text{max}}} - \gamma_{\text{CO}} \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}} - \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} \frac{\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{max}}} \right) \right]$$

Hier werden die Parameter β_i und γ_i eingeführt, um die mögliche Beeinflussung der Aktivierungsenergie der Dehydrierung beziehungsweise Desorption von Methanol durch andere Adsorbate zu modellieren.

Wie bereits erwähnt, ist die Gleichgewichtsbedeckung von Methanol unter Reaktionsbedingungen äußerst gering. Deshalb können während der gesamten Simulation die Einflüsse von $\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ignoriert werden. Außerdem wird es aufgrund der Schnelligkeit der Adsorption und Dissoziation möglich, eine Gleichgewichtsapproximation für die Methanolbedeckung einzuführen (*Quasistationarität*):

$$\theta_{\text{CH}_3\text{OH}} = S_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 F_{\text{CH}_3\text{OH}} \frac{\left(1 - \varepsilon_{\text{O}} \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\text{max}}} - \varepsilon_{\text{CO}} \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}}\right)^{a_{\text{CH}_3\text{OH}}}}{k_{\text{des}}^{\text{CH}_3\text{OH}} + k_{\text{dehyd}} \left(1 - \frac{\theta_{\text{O}}}{\theta_{\text{O}}^{\text{max}}} - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}}\right)^{a_{\text{dehyd}}}} \quad (7.27)$$

Mit Hilfe dieses Modelles ist es nun möglich, sowohl das Übergangs- als auch das Gleichgewichtsverhalten der vollständigen Methanol-Oxidation zu simulieren. Die gefundenen Parameter finden sich in Tabelle 7.3, sofern sie nicht bereits innerhalb der CO-Oxidation bestimmt wurden (Tabelle 7.1, Modell 2).

Prozess	Parameter	Wert	Referenz
Adsorption von Methanol	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$	0,6	
	$a_{\text{CH}_3\text{OH}}$	1	
	ε_{O}	0	[90]
	ε_{CO}	1	[90]
	$\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{max}}$	1	[90]
Desorption von Methanol	$\nu_{\text{des}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$	$1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	
	$E_{\text{des}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$	50 kJ/mol	Pd(Typ I): 45 – 50 kJ/mol [90]
	γ_{O}	0	
	γ_{CO}	0	
Dehydrierung von Methanol	ν_{dehyd}	$8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	
	E_{dehyd}	45 kJ/mol	Pd(Typ I): 45 – 50 kJ/mol [90]
	a_{dehyd}	1	
	β_{O}	–0,3	
	β_{CO}	–0,25	

Tabelle 7.3: Verwendete Parameter zur Simulation des Übergangs- wie Gleichgewichtsverhaltens der Methanol-Oxidation. Die übrigen Werte finden sich in Tabelle 7.1, Modell 2.

Die dazu gehörenden Gleichgewichts-CO₂-Produktionsraten finden sich in Abbildung 7.22. Die Form der Kurve wird qualitativ gut reproduziert. Sowohl das Verhalten unter sauerstoff- wie methanolreichen Bedingungen als auch die Temperaturabhängigkeit und die Menge der CO₂-Produktion sind im Einklang mit den Messergebnissen. Andererseits kann dies nicht für das Übergangsverhalten gesagt werden (siehe Abbildung 7.23).

Die Simulation liefert qualitativ das gleiche Übergangsverhalten wie bei der CO-Oxidation: im Bereich hoher CO-Bedeckungen im Gleichgewicht besitzt der Transient sowohl nach Anschalten wie nach Abschalten des Methanolfusses ein Maximum. Im Experiment kann ein solches ausgeprägtes Maximum lediglich nach Abschalten des Strahls beobachtet

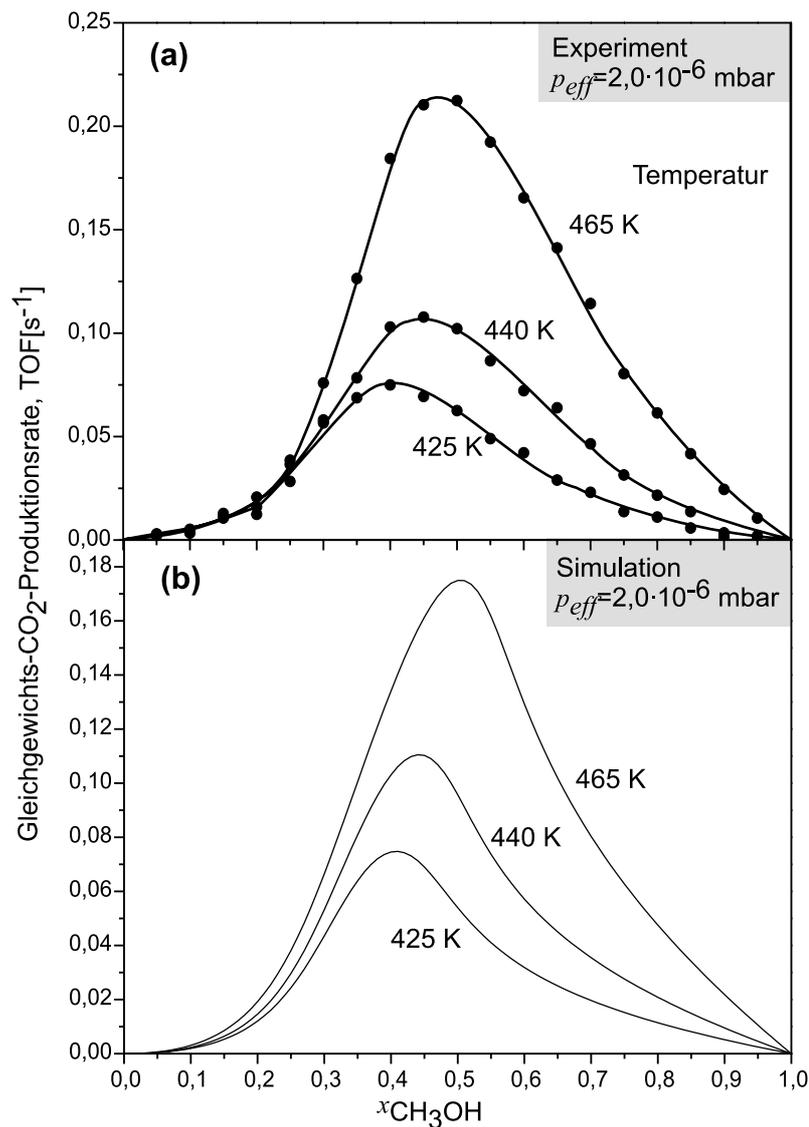


Abbildung 7.22: Vergleich der experimentellen (a) und simulierten (b) Gleichgewichts- CO_2 -Produktionsraten in Abhängigkeit vom Methanol-Flussanteil.

werden, was auf eine hohe CO-Bedeckung zu diesem Zeitpunkt schließen lässt. Beim Einschalten des Strahls steigt die CO_2 -Produktionsrate dagegen nur sehr langsam an. Es ist zu bemerken, dass es keine Parameterwahl ermöglicht, das experimentell beobachtete Übergangsverhalten zu reproduzieren, selbst wenn die Gleichgewichts- CO_2 -Produktion nicht verglichen wird.

Zur Erklärung der Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation bieten sich zwei Möglichkeiten an. Zum einen kann der Ansatz des makroskopischen Simulationsmodells aufgrund der Komplexität des Differentialgleichungssystems fehlschlagen. Die wahrscheinlichere Variante aber ist, dass ein entscheidender Schritt in der vollständigen Methanol-Oxidation nicht gefunden oder fälschlicherweise vernachlässigt wurde. Trotz intensiver Suche konnte dieser Schritt aber nicht eindeutig identifiziert und anschließend in das

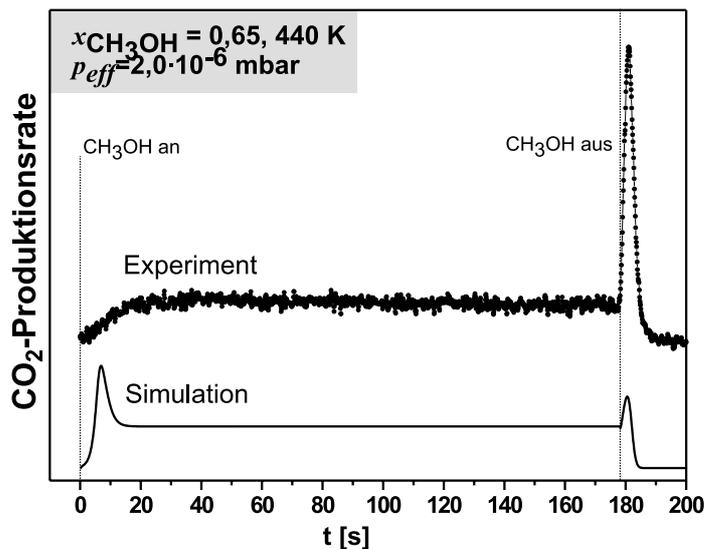


Abbildung 7.23: Vergleich des Übergangsverhaltens zwischen Experiment und Simulation bei 440 K und einem Methanolfliessanteil von 65 %.

Modell eingebaut werden. Außerdem ist denkbar, dass das Modell nicht flexibel genug auf die Bedeckungsabhängigkeiten reagieren kann. Der Ansatz, dies mit veränderlichen Aktivierungsenergien zu modellieren, könnte zu einfach sein.

Konkret werden zwei Mechanismen vorgeschlagen, die das langsame Ansteigen der CO_2 -Produktionsrate im Experiment erklären:

- Wie die Experimente zeigen, kann sich auf der Oberfläche Kohlenstoff durch die Zersetzung von Methanol bilden. Damit werden Plätze blockiert, das heißt die Produktionsrate sinkt mit der adsorbierten Menge Sauerstoff. Zu Beginn des Experiments ist die Oberfläche kohlenstofffrei, trotzdem ist die Produktionsrate niedrig. Mit der Zeit nimmt die Produktion langsam zu, obwohl Infrarotaufnahmen zeigen, dass ebenfalls die adsorbierte Menge Kohlenstoff wächst. Molekularstrahl und XPS-Messungen zeigen außerdem, dass schon kleine Mengen Sauerstoff auf der Oberfläche akkumulierten Kohlenstoff schnell und vollständig oxidieren. Da im Rahmen der Übergangsexperimente immer große Mengen Sauerstoff anwesend waren, ist also die Annahme von Kohlenstoffakkumulationen auf der Oberfläche eher zu verwerfen.
- Einen Effekt, den das makroskopische Modell nicht beinhaltet, ist die Möglichkeit der Inselbildung der Adsorbate auf der Oberfläche. Dies ist vor allem zu berücksichtigen, wenn man sich die Situation des Experiments verdeutlicht: bevor der Methanolstrahl angeschaltet wird, ist die Oberfläche vollständig mit Sauerstoff gesättigt. Auf anderen Oberflächen ist bereits beobachtet worden, dass die Methanol-Oxidation nur an spezifischen Randplätzen der Sauerstoffinseln stattfinden kann [200]. Daher steigt die Anzahl der möglichen Reaktionsplätze erst langsam mit abnehmender Sauerstoffbedeckung (*Autokatalyse*). Dieser Ansatz ist allerdings nur schlüssig, wenn angenommen wird, dass Methanol nicht in den Lücken der O-bedeckten Oberfläche

dissoziieren kann. Ein solcher Reaktionsmechanismus könnte durch mikrokinetische Simulationen beschrieben werden (Monte-Carlo-Ansatz). Hierzu fehlen aber zu viele Informationen über die einzelnen Reaktionsschritte, so dass zurzeit diese Methode nicht anwendbar ist. Der Mechanismus ist auch deshalb gut mit den Experimenten in Einklang zu bringen, weil er sich auf das Übergangsverhalten nach Anschalten des Methanolstrahls beschränkt (das heißt bei hohen Sauerstoffbedeckungen). Der Verlauf nach Abschalten bleibt wegen der dort herrschenden geringen Sauerstoffbedeckung unbeeinflusst. Insbesondere wird das Auftreten des Maximums nicht geändert.

Wie bereits bei der Simulation der CO-Oxidation, ist es abschließend interessant heraus zu finden, welcher der Reaktionsschritte im Gleichgewicht ratendeterminierend ist (siehe Gleichung 7.9 und Abbildung 7.24).

Bei hohen Sauerstoffflussanteilen ($x_{\text{CH}_3\text{OH}} < 0,3$) sind die Raten der Desorption und Chemisorption von Methanol wesentlich größer als alle anderen. Es bildet sich daher sehr schnell eine Methanol-Gleichgewichtsbedeckung aus, deren Wert sehr klein ist. Die CO_2 -Produktionsrate ist aufgrund der Inhibierung der Dehydrierung durch die hohe Sauerstoffbedeckung gering. Der ratendeterminierende Schritt in diesem Bereich ist die Dehydrierung, das heißt wahrscheinlich das Brechen der ersten C–H-Bindung. Die Adsorption von Sauerstoff hat einen negativen Einfluss auf die CO_2 -Produktionsrate. Dies ist aufgrund der bereits erwähnten Inhibierung der Dehydrierung nicht verwunderlich.

Im Bereich mittlerer Methanolflussanteile ($0,3 < x_{\text{CH}_3\text{OH}} < 0,7$) befindet sich der aus der CO-Oxidation bekannte Übergang zwischen CO- und O-reichen Gleichgewichts-Oberflächenbedeckungen. Wie bei der CO-Oxidation liegt der Übergangspunkt genau beim Maximum der CO_2 -Produktion. Oberhalb dieses Punktes kann sowohl CO_2 als auch CO von der Oberfläche desorbieren. Es existieren jetzt also zwei Endprodukte. Die Ratenkontrolle ist nun sehr schwer zu analysieren, weil vier Prozesse praktisch gleich großen Einfluss auf die CO_2 -Produktionsrate haben (Dehydrierung, CO-Oxidation sowie Sauerstoff- und Methanol-Adsorption). Je nach Flussbedingungen herrscht ein Prozess vor. Aufgrund der Schwierigkeiten mit dem Modell ist eine genaue Analyse wenig hilfreich.

Bei hohen Methanolflussanteilen ($x_{\text{CH}_3\text{OH}} > 0,7$) wird die Dehydrierung von Methanol ein wichtiger Prozess, bezüglich der Ratenkontrolle ist aber wie erwartet war die Sauerstoff-Adsorption dominierend. Es soll außerdem darauf hingewiesen werden, dass die Rate der Methanol-Dehydrierung bei hohen Methanolflüssen im gleichen Bereich liegt wie die Rate der CO_2 -Produktion bei geringeren Methanolflüssen. Dieses Verhalten wurde experimentell bereits bei Isotopenaustauschexperimenten festgestellt [168].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das makroskopische Modell gut die Gleichgewichts- CO_2 -Produktion erklären kann. Die Abweichungen im Übergangsverhalten kann durch mikroskopische Effekte erklärt werden (zum Beispiel mit Adsorbatinseln). Durch eine eingehende Analyse der gewonnenen Daten können Aussagen über die Prozesse gewonnen werden, die unter gegebenen Bedingungen entscheidenden Einfluss auf das Reak-

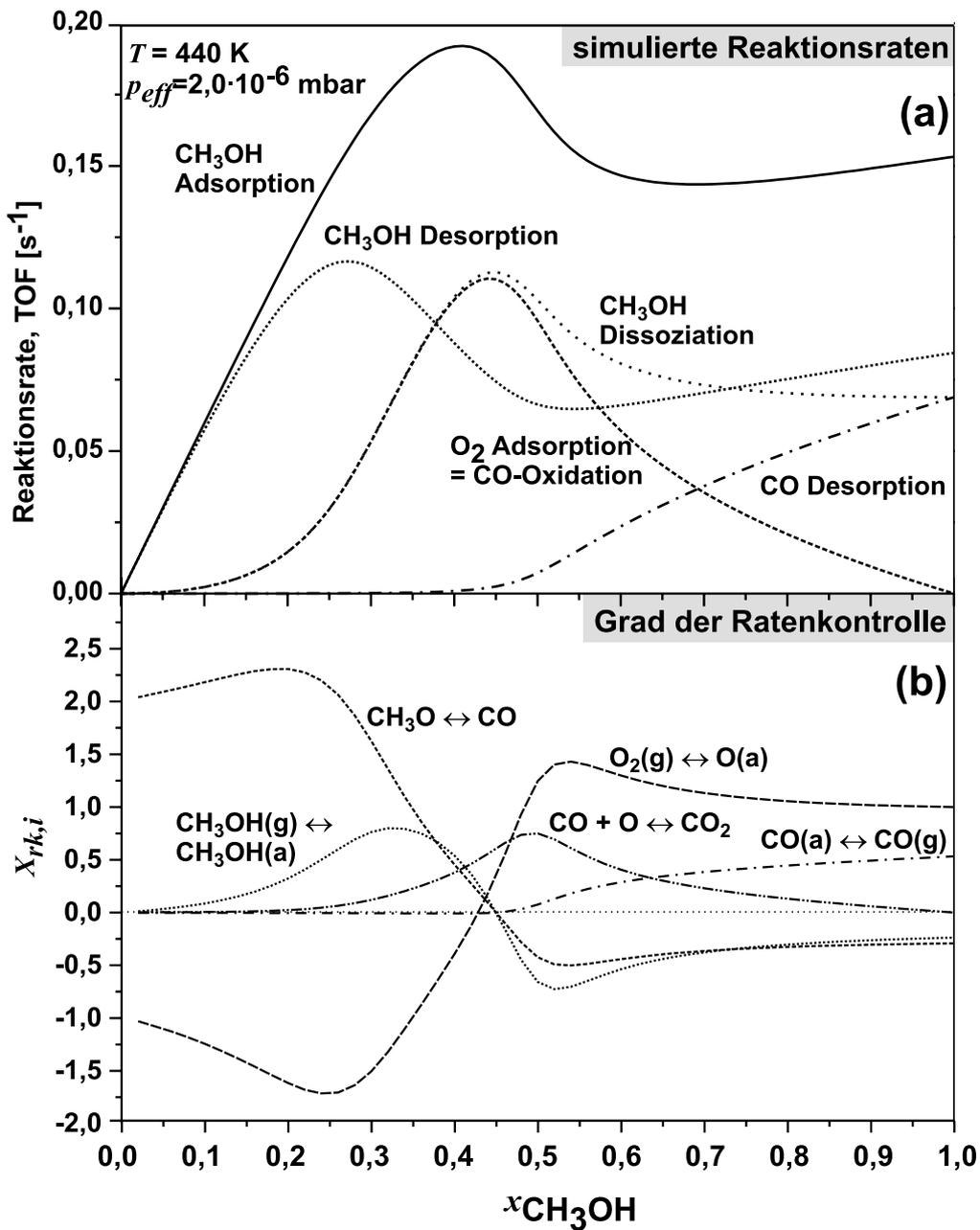


Abbildung 7.24: (a) Simulierte Raten von wichtigen Prozessen während der Methanol-Oxidation bei 440 K; (b) Einfluss der Prozesse auf die CO_2 -Produktionsrate.

tionsverhalten haben. Dies ist insbesondere dann von Relevanz, wenn man die Aktivität von realen Katalysatoren untersuchen will.