
Zusammenfassung

Unter den meistuntersuchten katalytischen Reaktionen nimmt die CO-Oxidation auf Platin-Einkristallen einen besonderen Rang ein. Trotz ihrer konzeptuellen Einfachheit zeigt sie eine große Anzahl von interessanten kinetischen und nichtlinearen Phänomenen. Die verschiedenen Reaktionsregime, die durch spezielle Werte der Kontrollparameter, typischerweise die Partialdrücke und die Temperatur, charakterisiert werden, sind umfassend untersucht worden [1]. Darüber hinaus wurden in letzter Zeit getriebene Oszillationen [2] und modifizierte Katalysatoren [3], [4] benutzt, um den Parameterbereich, in dem die Reaktion abläuft, zu erweitern.

In dieser Dissertation habe ich verschiedene Strategien untersucht, um die oben erwähnten Reaktionsbereiche der katalytischen CO-Oxidation auf Pt(110) durch dynamische Einwirkung auf den Reaktionsablauf zu erweitern: akustische Oberflächenwellen (SAW), zeitverzögerte Rückkopplung und Laserstrahlung. Die Ergebnisse bestätigen das Potential dieser Methoden, geben Einblick in die Einflußmechanismen und versprechen einen Fortschritt auf dem Weg, katalytische Oberflächenreaktionen zu kontrollieren [5].

Im Kapitel 1 wird der Mechanismus der CO-Oxidation, in Kapitel 2 der experimentelle Aufbau beschrieben. Messungen zur Kalibrierung der Bedeckung mit dem Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM) werden in Kapitel 3 gezeigt. Die integrierte PEEM-Intensität einer CO-bedeckten Pt(110)-Oberfläche wurde als neue Methode, die Adsorbatbedeckung zu bestimmen, eingeführt. Damit konnten der präexponentielle Faktor und die bedeckungsabhängige Aktivierungsenergie der Desorption aus den PEEM-Isothermen zu $7 \cdot 10^{17 \pm 1} \text{ ML} \cdot \text{s}^{-1}$ and $40.9 \pm 0.5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (im Grenzfall verschwindender Bedeckung) bestimmt werden. Darüber hinaus war es durch das Einsetzen der aus den PEEM-Isothermen gewonnenen kinetischen Parameter in das theoretische Modell möglich, die Computersimulationen näher an die experimentellen Bedingungen heranzuführen.

Kapitel 4 und 5 beschäftigen sich mit der Rolle des Subsurface-Sauerstoffs und der Oberflächenrekonstruktion für die Musterbildung während der CO-Oxidation auf Pt(110). Bezüglich der Thematik des Subsurface-Sauerstoffs wurde die zeitliche Entwicklung einer Sauerstoffinsel, welche auf einer CO-vorbedeckten Pt(110)-Oberfläche präpariert wurde, bei ansteigender Probertemperatur vermessen, ein Verfahren, das in der Vergangenheit zur Bildung von Subsurface-Sauerstoff geführt hatte. Obwohl eine ringartige helle Struktur zwischen der dunklen, sauerstoffbedeckten und hauptsächlich sauberen Oberfläche beobachtet werden konnte, war es nicht möglich, einen eindeutigen Beweis für die Existenz von Subsurface-Sauerstoff zu finden. Während man bei Vorhandensein von Subsurface-Sauerstoff eine signifikante Absenkung der Austrittsarbeit gegenüber der sauberen Oberfläche erwarten würde, überstieg die Helligkeit des Ringes diesen Referenzwert jedoch nicht.

Bezüglich der Oberflächenrekonstruktion wurden Messungen an amorphem Platin durchgeführt, welches keine meßbare Oberflächenrekonstruktion zeigt. Dennoch wurden Spiralwellen bei der CO-Oxidation auf dieser Probe gefunden. Zur Spiralwellenbildung ist allerdings ein anregbares oder oszillatorisches Medium notwendig, dessen Beschreibung mindestens zwei voneinander unabhängige Variablen benötigt [6]. Ohne die Oberflächenrekonstruktion hat man aber nur eine Variable! Wenn man die Oberflächenrekonstruktion auch auf mikroskopischer Skala vernachlässigt, können andere Mechanismen zur Erklärung selbsterregter Oszillationen in Frage kommen. Unter diesem Aspekt werden in Kapitel 5 Oxidbildung, Kohlenstoff-Deaktivierung, Oberflächenrauhigkeit und Subsurface-Sauerstoff diskutiert.

In den Kapiteln 6 bis 8 werden die Auswirkungen der Beeinflussung eines chemischen Reaktionspfades präsentiert. Durch PEEM-Messungen der CO-Oxidation auf einem Platin-Einkristall habe ich herausgefunden, daß sich die Reaktionsaktivität durch Anregung mit akustischen Oberflächenwellen erhöht, was anscheinend auf eine erhöhte CO-Desorption zurückzuführen ist. Eine rein thermischer Effekt kann als mögliche Erklärung für diese Erhöhung ausgeschlossen werden. Da starke morphologische Veränderungen auf dem Katalysatorfilm beobachtet wurden, habe ich mechanische und elektrische Mechanismen diskutiert, die für die Zerstörung des Katalysators verantwortlich sein könnten. Jedoch erklärt keiner von ihnen allein die beobachteten SAW-Effekte überzeugend. Ungeachtet des zugrunde liegenden Mechanismus zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, daß akustische

Anregung ein gangbarer Weg ist, um die Aktivität einer katalytischen Reaktion an einem Gas–Festkörper-Übergang zumindest vorübergehend zu erhöhen.

Im Kapitel 7 beschreibe ich Versuche, die Simulationen einer räumlichen Echtzeit-Rückkopplung experimentell verifizieren sollten [7]. Die raumzeitlichen Muster werden mit EMSI (Ellipsometry for Surface Imaging) aufgenommen und mit einem vorher bestimmten Referenzbild verglichen. Das gewünschte Muster wird erhalten, wenn man eine geeignete Störung mit einem Laser durchführt. Die ersten Untersuchungen, die laserinduzierte thermische Desorption (LITD) mit EMSI kombinieren, zeigen, daß das CO+O/Pt-System geeignet sein sollte, Experimente zur kontrollierten Musterbildung erfolgreich durchzuführen.

In Kapitel 8 wird eine andere Methode vorgestellt, die zeitverzögerte Rückkopplung benutzt. Chaotische Systeme sind durch eine extreme Empfindlichkeit gegenüber Störungen charakterisiert. Trotzdem ist es möglich, durch kleine geeignete Störungen eines Parameters ein bestimmtes Verhalten eines chaotischen Systems zu stabilisieren [8]. In dem vorliegenden Experiment wurde eine Stabilisierung von periodischen Oszillationen der Oxidationsrate in einem Regime chaotischer Oszillationen erreicht.

- [1] S. Nettessheim, A. v. Oertzen, H. H. Rotermund, and G. Ertl, *Reaction-diffusion patterns in the catalytic CO oxidation on Pt(110). Front propagation and spiral waves*, J. Chem. Phys. **98**, 9977 (1993).
- [2] M. Eiswirth and G. Ertl, *Forced oscillations of a self-oscillating surface reaction*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1526 (1988).
- [3] K. Asakura, J. Lauterbach, H. H. Rotermund, and G. Ertl, *Modification of spatio-temporal pattern formation in an excitable medium by continuous variation of its intrinsic parameters: CO oxidation on Pt(110)*, Phys. Rev. B **50**, 8043 (1994).
- [4] R. E. R. Colen, M. Kolodziejczyk, and B. Delmon, *Kinetics of the CO oxidation on copper modified Pt(111)*, Surf. Sci. **412-3**, 447 (1998).
- [5] S. Kelling, S. Cerasari, H. H. Rotermund, G. Ertl, and D. A. King, *A photoemission electron microscopy (PEEM) study of the effect of surface acoustic waves on catalytic CO oxidation over Pt{110}*, Chem. Phys. Lett. **293**, 325 (1998).
- [6] A. S. Mikhailov, *Foundations of Synergetics I* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [7] M. Bär, A. K. Bangia, I. G. Kevrekidis, G. Haas, H. H. Rotermund, and G. Ertl, *Composite catalyst surfaces: Effect of inert and active heterogeneities on pattern formation*, J. Phys. Chem. **100**, 19106 (1996).
- [8] T. Shinbrot, C. Grebogi, E. Ott, and J. Yorke, *Using small perturbations to control chaos*, Nature **363**, 411 (1993).