

NO-Dissoziation an Oberflächen

In-situ-Schwingungsspektroskopie zur Untersuchung der Aktivität und Adsorbatplatzbesetzung von Katalysator-Nanopartikeln**

Viktor Johánek, Swetlana Schauermann,
Mathias Laurin, Jörg Libuda* und
Hans-Joachim Freund

In vielen Fällen wird beobachtet, dass die Aktivität heterogener Katalysatoren empfindlich von den strukturellen Eigenschaften ihrer Oberflächen abhängt. Häufig wird die Größe und Struktur der einige Nanometer großen Katalysatorteilchen empirisch optimiert, um eine Verteilung von Adsorptions- und Reaktionsplätzen zu erhalten, die für das jeweilige Reaktionssystem zu einer maximalen Selektivität und Reaktivität führt. Es stellt sich die Frage, auf welche Weise die räumlichen Einheiten unterschiedlicher Reaktionsplätze die mikroskopische Reaktionskinetik steuern und damit zu den bekannten großen- und strukturabhängigen Effekten führen. Ungeachtet der technologischen und ökonomischen Bedeutung dieses Aspekts, verfügen wir bis heute über kein detailliertes Verständnis der molekularen Grundlagen dieser Effekte (siehe z. B. Lit. [1,2]). Dies hängt sowohl mit den erheblichen experimentellen Schwierigkeiten bei Studien an realen Katalysatorsystemen sowie mit der enormen Komplexität dieser Materialien zusammen. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, befassen wir uns seit kurzem mit der Kombination zweier experimenteller Ansätze: 1) dem Einsatz von Modellträgerkatalysatoren mit einem reduzierten Komplexitätsgrad und 2) der Anwendung von Molekularstrahltechniken, die unter wohldefinierten Bedingungen detaillierte kinetische Daten liefern.^[3]

Eine Schlüsselfrage, die in den meisten kinetischen Untersuchungen an Katalysatoroberflächen ungelöst bleibt, ist die nach der spektroskopischen Identifizierung der Adsorptionsplätze der Partikel sowie ihrer Besetzung durch Reaktant- und Produktspezies unter Reaktionsbedingungen. Hier berichten wir über die NO-Dissoziation auf Pd/Al₂O₃, als einem Reaktionssystem, bei dem es in der Tat möglich ist, unter Reaktionsbedingungen die Reaktantverteilung auf den Katalysator-Nanopartikeln und die zugehörige Reaktionskinetik zu messen. Wir untersuchen adsorbiertes NO mit zeitaufgelöster Oberflächen-Infrarotspektroskopie (TR-

IRAS, time-resolved IR reflection absorption spectroscopy), wodurch wir letztlich auch auf die Verteilung der Dissoziationsprodukte auf den Katalysatorteilchen schließen können.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit berichteten wir über die Zersetzung von Methanol auf Pd-Nanokristalliten und konnten darin zeigen, wie die Gegenwart unterschiedlicher Reaktionsplätze die Selektivität für ein Reaktionssystem mit zwei konkurrierenden Parallelreaktionen, dem C-H- und dem C-O-Bindungsbruch, steuert.^[4] Erreicht wurde dies durch die Verwendung von CO als empfindlichem Testmolekül für die Adsorbatplatzbesetzung. Dabei konnte die Adsorbatverteilung allerdings nicht unter Reaktionsbedingungen gemessen werden, sondern musste bei niedrigerer Probentemperatur nach Abbruch der Reaktion untersucht werden.

Hier berichten wir über die NO-Dissoziation und -Reduktion als ein Reaktionssystem von erheblichem wissenschaftlichen und technologischen Interesse in der Abgaskatalyse.^[5] Für Pd-Oberflächen zeigt diese Reaktion eine erhebliche Strukturabhängigkeit: Während NO an Pd(111) auch bei hohen Temperaturen noch molekular adsorbiert, zeigen Pd(100) und gestufte Pd-Oberflächen eine sehr viel höhere Dissoziationsaktivität (siehe z. B. Lit. [6–10], zit. Lit.). Dementsprechend sind ausgeprägte teilchengröße- und strukturabhängige Effekte zu erwarten, die in der Tat auch experimentell nachgewiesen wurden.^[11,12] Von großer Bedeutung für die hier beschriebene Studie ist derweil die Tatsache, dass bereits beobachtet werden konnte, dass die adsorbierten Reaktionsprodukte (atomarer Sauerstoff und Stickstoff z. B. im Falle der NO-CO-Reaktion) eine Schlüsselrolle für die Reaktionskinetik spielen.^[13] Für die Kinetik der NO-Dissoziation ist die zentrale Frage nach dem Einfluss und der Verteilung der Reaktionsprodukte über die Katalysatorteilchen jedoch bislang offen.

Durch eine Kombination von MolekularstrahlExperimenten und In-situ-TR-IRAS unter Bedingungen, unter denen die NO-Dissoziation auf trägerfixierten (Aluminiumoxid) Pd-Partikeln abläuft, zeigen wir, dass die Reaktionsprodukte, atomarer Stickstoff und Sauerstoff, bevorzugt die Kanten- und Defektplätze der Teilchen besetzen. Nach selektiver Entfernung des adsorbierten Sauerstoffs bleiben fest gebundene Stickstoffspezies zurück und führen zu einer reduzierten NO-Adsorption an den Kantenplätzen der Teilchen. Gleichzeitig beobachten wir eine starke Beschleunigung der Dissoziation.

Der in dieser Studie eingesetzte Modellkatalysator basiert auf einem wohlgeordneten Al₂O₃-Film auf einem NiAl(110)-Einkristall; er wurde, wie an anderer Stelle beschrieben, bereits eingehend charakterisiert.^[14,15] Kurz zusammengefasst, lassen wir Pd-Partikel unter wohlkontrollierten Bedingungen im UHV (Ultrahochvakuum) aufwachsen, wobei Teilchengröße, -form und -dichte über die Wachstumsbedingungen gesteuert werden. Ein Rastertunnelmikroskopie(STM)-Bild der Teilchen ist in Abbildung 1a (aus Lit. [14]), ein schematisches Modell in Abbildung 1b dargestellt. Der Großteil der Aggregate zeigt die Morphologie wohldefinierter Kristallite mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 6 nm und weist eine Terminierung durch vornehmlich (111)-Facetten sowie einen sehr kleinen Anteil von

[*] Dr. J. Libuda, Dr. V. Johánek, Dipl.-Chem. S. Schauermann, Dipl.-Chem. M. Laurin, Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4309
E-mail: libuda@fhi-berlin.mpg.de

[**] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Projektes „The Mechanism and Kinetics of NO Reduction Reactions on Noble Metal Surfaces—From Single Crystal Surfaces to Supported Model Catalysts“ im Partnerschaftsprogramm der Volkswagenstiftung. Dr. C. S. Gopinath danken wir für zahlreiche Diskussionen.

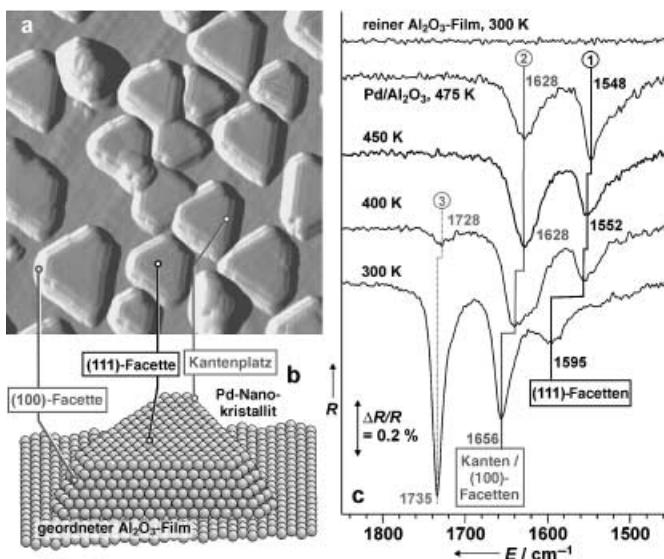


Abbildung 1. a) STM-Bild der Pd-Teilchen auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ ($40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$) (aus Lit. [14]); b) schematische Darstellung der Pd-Partikel in (a); c) IR-Spektren (Bereich der N-O-Streckschwingung) des reinen Aluminiumoxidfilms und der auf dem Film fixierten Pd-Partikel, aufgenommen während der Begasung unmittelbar nach Einschalten des NO-Strahls. R = Reflektivität.

(100)-Facetten auf. Wie bereits an anderer Stelle beschrieben, wurden die Systeme nach der Präparation durch eine ausgiebige Sauerstoffbehandlung stabilisiert, gefolgt von der Entfernung von Oberflächensauerstoff durch einen CO-Puls.^[14,16] Es ist gezeigt worden, dass diese Prozedur keinen wesentlichen Einfluss auf die Morphologie der Partikel hat.^[14]

Abbildung 1c zeigt Oberflächen-IR-Spektren, die während der Begasung unmittelbar nach Einschalten des NO-Molekularstrahles an einer frisch präparierten Probe aufgenommen wurden. Beim reinen Aluminiumoxidfilm wird bei 300 K keine NO-Adsorption beobachtet. Für die Pd-Partikel finden wir drei Hauptabsorptionsbanden im Bereich der N-O-Streckschwingung: 1) eine Bande, die sich von $\tilde{\nu} = 1595 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Probentemperatur von 300 K zu $\tilde{\nu} = 1548 \text{ cm}^{-1}$ bei 475 K verschiebt, 2) eine zwischen $\tilde{\nu} = 1656 \text{ cm}^{-1}$ (300 K) und $\tilde{\nu} = 1628 \text{ cm}^{-1}$ (475 K) und 3) eine starke Bande bei $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ (300 K), die bei Probentemperaturen über 400 K nicht mehr beobachtet wird.

Auf der Grundlagen von Einkristalldaten zu Pd(111) (siehe Lit. [17], zit. Lit.) und theoretischen Untersuchungen^[18,19] können wir die Banden 1 und 3 NO-Spezies an Dreifach-Muldenplätzen (1) und terminal gebundenem NO (3) auf (111)-Facetten zuordnen. Für die Bande 2 können zwei Zuordnungen in Betracht gezogen werden: Zunächst ist auf den Partikeln ein großer Anteil an Kantenplätzen vorhanden (so befinden sich z. B. mehr als 30% der Atome der Deckfacetten an den Kanten der Teilchen, siehe Abbildung 1b). Zu einem gewissen Grad ähnelt diese Situation der NO-Adsorption an gestuften Pd-Oberflächen; z. B. beobachteten Ramsier et al. für eine Pd(112)-Oberfläche oberhalb Raumtemperatur eine

Absorptionsbande zwischen $\tilde{\nu} = 1655$ und 1670 cm^{-1} .^[6] Grundsätzlich ist aber zusätzlich zu den Kantenplätzen auch ein Beitrag der (100)-Facetten vorstellbar. So führt bei hoher Bedeckung brückengebundenes NO zu einer charakteristischen Absorptionsbande im Bereich von $\tilde{\nu} = 1630$ bis 1670 cm^{-1} .^[20,21] Unter Berücksichtigung der Morphologie der Partikel können wir jedoch davon ausgehen, dass der Beitrag der (100)-Facetten gering ist. Zusätzlich führt der große Kippwinkel der (100)-Facetten bezüglich der Oberflächennormalen aufgrund der Oberflächenauswahlregel für Metalle (die aufgrund der geringen Dicke des Oxidfilms auch in unserem Falle gilt) zu einer weiteren Abschwächung des IR-Absorptionssignals.^[22] Dementsprechend ordnen wir die Bande 2 vornehmlich einer NO-Spezies zu, die an den Teilchenkanten adsorbiert ist, sowie einem geringen zusätzlichen Beitrag von (100)-Facetten. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine genaue Quantifizierung der relativen Besetzung der unterschiedlichen Adsorptionsplätze durch Dipolkopplungseffekte, die zu einem Intensitätstransfer zwischen den Banden führen können, erschwert wird.^[23] Daher beschränken wir uns in der folgenden Diskussion der Platzbesetzung auf eine qualitative Betrachtung.

Im nächsten Schritt untersuchen wir die Kinetik der NO-Dissoziation bei 450 K. Zu diesem Zweck werden während der Begasung der Probe durch einen NO-Strahl kontinuierlich Spektren aufgenommen (Abbildung 2). Die zugehörige integrale Intensität der Absorptionsbanden 1 und 2 ist in Abbildung 2b dargestellt. Terminale Adsorptionsplätze, die

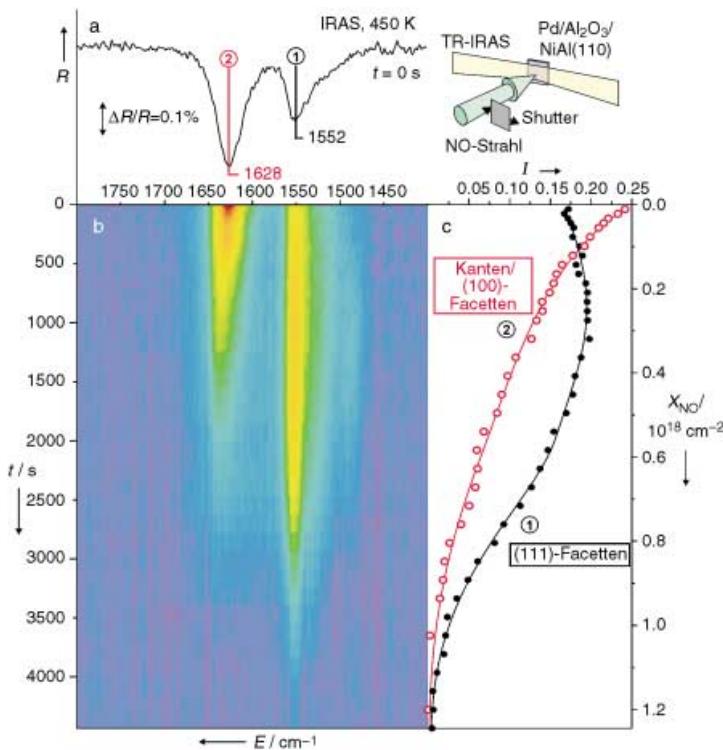


Abbildung 2. a) IR-Spektrum (Bereich der N-O-Streckschwingung), aufgenommen während der NO-Begasung des Pd-Modellkatalysators unmittelbar nach Einschalten des Strahls; b) ein zeitaufgelöstes Oberflächen-IR-Experiment zeigt die Absorptionsbanden als Funktion von Zeit und Gasdosis (X_{NO}); c) integrale Intensität (I) der beiden Absorptionsbanden im Bereich der N-O-Streckschwingung.

zur Absorptionsbande 3 führen, werden bei dieser Proben-temperatur nicht besetzt. Der zeitliche Verlauf der Intensitäten zeigt, dass erst Bande 2 und dann Bande 1 an Intensität abnimmt. Bei ausreichend langen Begasungszeiten verschwinden beide Banden vollständig.

Der Verlust der NO-Adsorptions-Kapazität kann auf eine Akkumulation von atomarem Stickstoff und Sauerstoff als Dissoziationsprodukten auf der Oberfläche der Teilchen zurückgeführt werden. Das zunächst eintretende Verschwinden der Absorptionsbande 2 (NO, vornehmlich an Kantenplätzen) deutet auf eine bevorzugte Adsorption der Produktspezies an den Teilchenkanten hin. (Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass zunächst ein leichter Anstieg der Absorption im Bereich der Bande 1 beobachtet wird, der wahrscheinlich auf einen reduzierten Intensitätstransfer zur Bande 2 mit sinkender Besetzung der Kantenplätze zurückzuführen ist.) Diese Beobachtung stimmt mit einer kürzlich veröffentlichten STM-Untersuchung am gleichen Pd-Modellkatalysatorsystem überein, in der über eine bevorzugte Besetzung der Kantenplätze durch Sauerstoff berichtet wurde.^[24] Es bleibt zu bemerken, dass aus dem bekannten Desorptionsverhalten von Sauerstoff von Pd-Einkristalloberflächen (Desorption erfolgt typischerweise zwischen 700 und 1000 K, siehe z. B. Lit. [9,25]) geschlossen werden kann, dass unter den hier angewendeten Reaktionsbedingungen keine Sauerstoffdesorption stattfindet. Stickstoff hingegen kann die Oberfläche in Form von N_2 oder N_2O verlassen, wobei bekannt ist, dass das Verhältnis der beiden Produktspezies empfindlich von den Reaktionsbedingungen und der Oberflächenstruktur abhängt.^[9,10] Zudem wurden sowohl an Einkristallen also auch an trägerfixierten Metallpartikeln fest gebundene Stickstoffspezies beobachtet^[10,13] (die typischerweise zu N_2 -Desorptionssignalen zwischen 500 und 650 K führen). Diese Resultate lassen den Schluss zu, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein Teil des gebildeten atomaren Stickstoffs auf der Oberfläche zurückbleiben kann.

Um die Rolle der adsorbierten Stickstoffspezies und ihren Einfluss auf die Kinetik der NO-Dissoziation zu untersuchen, führten wir ein CO-Titrationsexperiment aus (Abbildung 3). Wiederum wird der Modellkatalysator nach der Präparation einer kontinuierlichen NO-Begasung ausgesetzt und die Zersetzungskinetik in einem zeitaufgelösten Oberflächen-IR-Experiment detektiert (Abbildung 3a). Die integrale Intensität der beiden NO-Absorptionsbanden ist in Abbildung 3b gezeigt. Zu bestimmten Zeitpunkten lassen wir nun mit einer zweiten Strahlquelle einen CO-Puls auf die Probe einwirken. Der CO-Strahl entfernt effektiv den gesamten adsorbierten Oberflächensauerstoff durch Oxidation zu CO_2 (siehe z. B. Lit. [3], zit. Lit.). Das zugehörige Massenspektrometersignal von CO_2 ist ein quantitatives Maß für die Sauerstoffbedeckung der Probe (Abbildung 3c). Es sei darauf hingewiesen, dass Kohlenstoffkontamination durch CO-Dissoziation oder -Disproportionierung unter den vorliegenden Bedingungen ausgeschlossen werden kann.^[3,26]

Wie bereits oben diskutiert, sinkt die Intensität der Absorptionsbande 2 (Teilchenkanten) unmittelbar nach Beginn der Begasung, während die zu den (111)-Facetten gehörende Bande 1 erst zu einem späteren Zeitpunkt beeinflusst wird. Ein erster CO-Puls kurz nach Beginn der Bega-

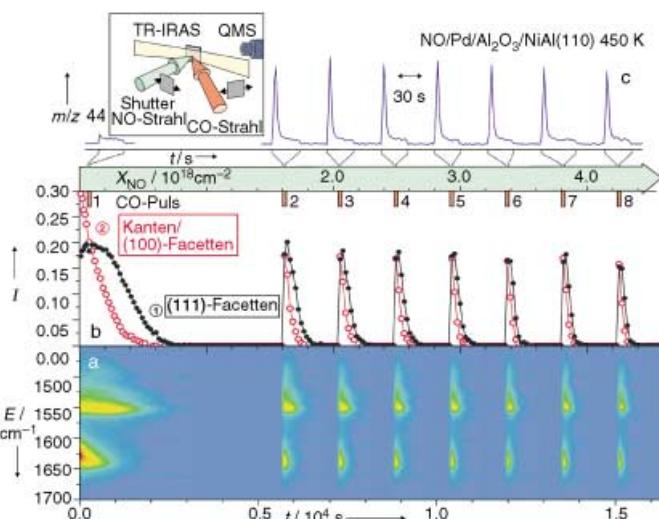


Abbildung 3. a) Ein zeitaufgelöstes Oberflächen-IR-Experiment zeigt die NO-Absorptionsbanden als Funktion der einwirkenden NO-Dosis (X_{NO}) und der CO-Pulse; b) integrale Intensität (I) der beiden Absorptionsbanden im Bereich der N-O-Streckschwingung; c) Massenspektrometersignal von CO_2 während der Einwirkung der CO-Pulse.

sung führt zu dem erwarteten kleinen CO_2 -Signal, was zeigt, dass die Oberfläche zu Beginn des Experiments sauerstofffrei ist. Weiterhin hat der CO-Puls nur einen geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit der NO-Dissoziation. (Der geringe Intensitätsabfall der Bande 1 während des CO-Pulses ist auf eine geringe Konzentration von coadsorbiertem CO während der CO-Exposition zurückzuführen. Des Weiteren ist die Reaktion im Vergleich zu dem in Abbildung 2 dargestellten Experiment beschleunigt, was auf den gleichen kinetischen Effekt der Sauerstoffentfernung zurückzuführen ist, der im Folgenden im Detail diskutiert wird.)

Sobald die Probe vollständig durch die Dissoziationsprodukte bedeckt ist, lassen wir einen zweiten CO-Puls einwirken. Ein beträchtliches CO_2 -Signal deutet auf eine hohe Sauerstoffbedeckung der Katalysatoroberfläche hin. Nach Entfernung des Oberflächensauerstoffs wird die vollständige Wiederherstellung der NO-Absorptionsbande 1 beobachtet, während die Bande 2 nur etwa 60 % ihrer ursprünglichen Intensität erreicht und eine Blauverschiebung von etwa 8 cm^{-1} aufweist (Abbildung 4a). Daraus schließen wir, dass eine fest adsorbierte Stickstoffspezies bevorzugt in der Nähe der Kantenplätze der Katalysatorpartikel zurückbleibt und deren Adsorptionseigenschaften modifiziert.

Ferner ist bemerkenswert, dass in nachfolgenden CO-Titrationsexperimenten eine konstante CO_2 -Ausbeute beobachtet wird (Abbildung 3c und 4a). Hieraus folgt, dass die NO-Dissoziations-Kapazität des Systems konstant bleibt, d.h., es findet keine weitere Akkumulation von Stickstoff über das im ersten Teil des Experiments gebildete wohldefinierte Maß hinaus statt.

Überraschend ist des Weiteren, dass die Geschwindigkeit, mit der die Reaktionsprodukte die Oberfläche bedecken, nach der ersten Sauerstoffentfernung erheblich zunimmt. Da das CO-Titrationsexperiment in allen Fällen die gleiche dissozierte NO-Menge anzeigt, müssen wir diesen Effekt auf eine Erhöhung der Dissoziationsgeschwindigkeit zurück-

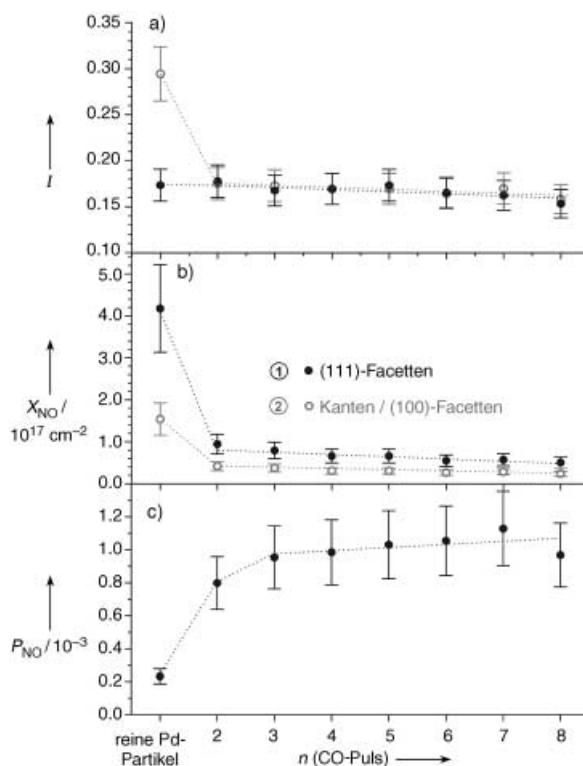


Abbildung 4. a) Integrale Intensität (I) der beiden IR-Absorptionsbänder im Bereich der N-O-Streckschwingung für frisch präparierte Pd-Partikel sowie unmittelbar nach Entfernung des Oberflächensauerstoffs durch Anwendung von CO-Pulsen (n entspricht der Nummer der CO-Pulse in Abbildung 3); b) NO-Dosis (X_{NO}), die zur Halbierung der ursprünglichen Intensität der jeweiligen NO-Streckschwingungsbänder führt; c) absolute NO-Dissoziationswahrscheinlichkeit (P_{NO}).

führen und nicht etwa auf einen Verlust an Adsorptionskapazität. Zur quantitativen Darstellung dieses Aspekts zeigt Abbildung 4b die zur Halbierung der integralen Intensitäten der IR-Banden notwendige Gasdosis. In Verbindung mit den bekannten Daten zur Struktur des Modellkatalysators kann hieraus die absolute NO-Dissoziationswahrscheinlichkeit abgeschätzt werden (Abbildung 4c). Auf den partiell stickstoffbedeckten Teilchen finden wir gegenüber dem frisch präparierten Katalysator eine Erhöhung der Dissoziationswahrscheinlichkeit um etwa das fünffache.

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die atomaren Adsorbatspezies, die sich bevorzugt in der Nähe der Teilchenkanten befinden, auf empfindliche Weise die Dissoziationsaktivität steuern. Grundsätzlich können wir zwei Wege in Betracht ziehen, durch die die beobachtete Beschleunigung der Reaktion zustande kommen kann. Erstens könnte die NO-Bedeckung an den aktiven Reaktionszentren aufgrund der stark gebundenen Stickstoffspezies abgesenkt werden, was zu einer verringerten Blockierung dieser Plätze und damit zu einer schnelleren Reaktion führt. Zweitens ist zu berücksichtigen, dass sowohl Sauerstoff als auch Stickstoffspezies in der Nähe der Reaktionszentren adsorbiert werden und eine unterschiedliche Wirkung auf die NO-Dissoziationsbarriere haben können. Ein mögliches Szenario wäre, dass zu Beginn des Experiments (ausgehend von N- und O-freien Partikeln) die Umgebung der Dissoziationsplätze

hauptsächlich durch Sauerstoff belegt wird, während nach den folgenden CO-Pulsen (und der Entfernung von atomarem Sauerstoff) die Belegung hauptsächlich durch Stickstoff erfolgt. Zur genaueren Identifikation der hier wirkenden Effekte können zukünftige theoretische Untersuchungen beitragen. Die Auswirkungen der beschriebenen Resultate hinsichtlich des katalytisch bedeutsamen CO-NO-Coadsorptions- und CO-NO-Reaktionssystems werden an anderer Stelle diskutiert.^[27]

Zusammenfassend haben wir unter Reaktionsbedingungen die Verteilung von adsorbiertem NO und von dessen Dissoziationsprodukten über die unterschiedlichen Adsorptionsplätze auf den Pd-Nanokristalliten eines Modellträgerkatalysators untersucht. Eine Kombination von Molekularstrahltechniken und zeitaufgelöster In-situ-Oberflächen-IR-Spektroskopie wurde zur simultanen Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten und Platzbelegungen eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die Produkte der NO-Dissoziation bevorzugt Kantenplätze und (100)-Facetten besetzen, weniger hingegen die (111)-Facettenplätze, die den Großteil der Teilchenoberfläche ausmachen. Nach selektiver Entfernung des adsorbierten Sauerstoffs durch Anwendung eines CO-Pulses bleibt eine wohldefinierte Bedeckung an fest gebundenem Stickstoff auf den Katalysatorteilchen zurück und führt zu einer Veränderung der Adsorptionseigenschaften der Teilchenkanten. Die Besetzung der Kantenplätze durch Sauerstoff und Stickstoff steuert in empfindlicher Weise die Dissoziationsaktivität des Katalysators.

Experimentelles

Sämtliche Experimente wurden in einer UHV-Molekularstrahlapparatur am Fritz-Haber-Institut (Berlin) ausgeführt, die die Kreuzung von bis zu drei Molekularstrahlen auf einer Probenoberfläche ermöglicht.^[28] Der NO-Strahl (Messer Griesheim, 99.5 %) und der CO-Strahl (Linde, 99.997 %) wurden mithilfe zweifach differentiell gepumpter, auf Glas-Multikanalplatten basierender Strahlquellen nach Reinigung der Gase durch Kühlfallen und Filter (Mycrolis) erzeugt. Sowohl an reinen Aluminiumoxidfilmen wie auch an Pd-Partikeln wurden Adsorptionsuntersuchungen zwischen 100 und 300 K ausgeführt, um einen Einfluss möglicher Kontaminanten wie NO₂ auszuschließen. Die Intensität des NO-Strahls betrug in allen Experimenten 2.8×10^{14} Moleküle $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, die des CO-Strahls 2.9×10^{14} Moleküle $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Dauer der CO-Pulse ca. 30 s). Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten stand ein automatisiertes Quadrupolmassenspektrometer zur Verfügung (ABB Extrel). IR-Spektren wurden mit einem Vakuum-FTIR-Spektrometer (Bruker IFS 66v/S) mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Die Quantifizierung der Bandenintensitäten erfolgte jeweils durch Integration vom Anfang der Bande bis zum Minimum der Absorption. Die in Abbildung 1 gezeigten Spektren wurden bei NO-Dosen unterhalb von 2.2×10^{16} Moleküle cm^{-2} aufgenommen. Die Präparation des Aluminiumoxidfilms erfolgte durch Ionenbeschuss und thermische Behandlung eines NiAl(110)-Einkristalls, gefolgt von einem Oxidations- und Ausheilverfahren, das an anderer Stelle im Detail beschrieben ist.^[29] LEED (low energy electron diffraction) und AES (Auger electron spectroscopy) wurden eingesetzt, um die Reinheit und den Ordnungsgrad des Oxidfilms zu prüfen. Zur Deposition von Pd (> 99.9 %) wurde eine kommerzielle Elektronenstrahl-Verdampferquelle (Focus EMF3) eingesetzt (Pd-Bedeckung: 2.7×10^{15} Atome cm^{-2} , Probentemperatur 300 K). Die Verdampferquelle wurde vor Gebrauch mit einer Schwingquarzwaage kalibriert. Um eine Zerstörung der Oberflächenstruktur durch

Ionenbeschuss zu vermeiden, wurde an die Probe während der Pd-Deposition eine Bremsspannung angelegt. Nach Präparation der Pd-Teilchen wurden diese durch Behandlung mit Sauerstoff stabilisiert (2.7×10^{14} Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, 2400 s, Probentemperatur 495 K), gefolgt von der Entfernung von Oberflächensauerstoff durch CO-Behandlung.^[14,16] Die Abschätzung der Dissoziationswahrscheinlichkeiten erfolgte auf der Grundlage der Geschwindigkeit der Abnahme der integralen Gesamtabsorption im Bereich der NO-Steckschwung unter Voraussetzung einer Oberflächendichte der Pd-Atome von 5.4×10^{14} Atome cm^{-2} ^[14,26] sowie einer Sauerstoff-Sättigungsbedeckung von 0.25.^[30]

Eingegangen am 19. Februar 2003 [Z51228]

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Oberflächenchemie · Reaktionskinetik · Stickstoffoxide · Trägerkatalysatoren

- [1] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* **2000**, *39*, 25.
- [2] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231.
- [3] J. Libuda, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4901.
- [4] S. Schauermann, J. Hoffmann, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2532.
- [5] R. J. Farrauto, R. M. Heck, *Catal. Today* **2000**, *55*, 179.
- [6] R. D. Ramsier, Q. Gao, H. Neergaard Waltenburg, K.-W. Lee, O. W. Nooitj, L. Lefferts, J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* **1994**, *320*, 209.
- [7] R. D. Ramsier, Q. Gao, H. Neergaard Waltenburg, J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 6837.
- [8] S. Sugai, H. Watanabe, T. Kioka, H. Miki, K. Kawasaki, *Surf. Sci.* **1991**, *259*, 109.
- [9] R. G. Sharpe, M. Bowker, *Surf. Sci.* **1996**, *360*, 21.
- [10] M. Hirsimaki, M. Valden, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 2345.
- [11] L. Piccolo, C. R. Henry, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *162–163*, 670.
- [12] G. Prevot, C. R. Henry, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12191.
- [13] D. R. Rainer, S. M. Vesecky, M. Koranne, W. S. Oh, D. W. Goodman, *J. Catal.* **1997**, *167*, 234.
- [14] I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, M. Heemeier, M. Bäumer, J. Libuda, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 5.
- [15] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127.
- [16] S. Shaikhutdinov, M. Heemeier, J. Hoffmann, I. Meusel, B. Richter, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, J. Libuda, H.-J. Freund, R. Oldman, S. D. Jackson, C. Konicka, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* **2002**, *501*, 270.
- [17] W. S. Brown, D. A. King, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2578.
- [18] D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *291*, 15.
- [19] D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 6447.
- [20] C. Nyberg, P. Uvdal, *Surf. Sci.* **1988**, *204*, 517.
- [21] X. Xu, P. Chen, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9242.
- [22] F. M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* **1983**, *3*, 107.
- [23] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* **1992**, *16*, 51.
- [24] K. H. Hansen, Z. Sljivancanin, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, I. Stensgaard, *Surf. Sci.* **2002**, *505*, 25.
- [25] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E. E. Latta, *Surf. Sci.* **1977**, *65*, 235.
- [26] J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C. R. Henry, H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4669.
- [27] S. Schauermann, V. Johánek, J. Hoffmann, M. Laurin, J. Libuda, H.-J. Freund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [28] J. Libuda, I. Meusel, J. Hartmann, H.-J. Freund, *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 4395.
- [29] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, T. Bertrams, H. Neddermeyer, K. Müller, *Surf. Sci.* **1994**, *318*, 61.
- [30] F. P. Leisenberger, G. Koller, M. Sock, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, B. Klötzer, K. Hayek, *Surf. Sci.* **2000**, *445*, 380.