DOI: 10.1002/anie.200((will be filled in by the editorial staff))

Katalytische Zündung („local light-off“) der CO Oxidation auf individuellen niedrig-indizierten Pt und Pd Oberflächen: Kombinierte PEEM, MS und DFT Untersuchungen**

*Diana Vogel, Christian Spiel, Yuri Suchorski, Adriana Trinchero, Robert Schlögl, Henrik Grönbeck, Günther Rupprechter**

Ungeachtet der Tatsache, dass moderne Autoabgaskatalysatoren die Umweltbelastung durch Schadstoffe aus Kfz-Motoren erheblich reduzieren, werden nach einem „Kaltstart“ trotzdem beträchtliche Emissionen erzeugt, und zwar bis zu dem Zeitpunkt, an dem sich der Katalysator auf seine „Zündtemperatur“ erwärmt hat, bei der sich der Reaktionsumsatz schlagartig erhöht. Automobilhersteller sind deshalb maßgeblich daran interessiert, die Emissionen während der Startperiode zu minimieren. Aus diesem Grund sind ausgeklügelte Verfahren entwickelt worden, um den Katalysator vorzuwärmen und somit die kritische Temperatur schnell zu erreichen. Die Methoden umfassen den Betrieb bei magerem Gemisch, Auspuffnachbrennungsvorrichtungen, Sekundärluftsysteme, elektrisch vorgeheizte Katalysatoren usw.[1] Die Reduzierung der kritischen Temperatur ist als alternativer, „energie-neutraler“ Ansatz ebenfalls vielversprechend.

Die katalytische Zündung wurde ursprünglich als reines Wärmebilanzproblem[2] betrachtet. Die kritische Zündtemperatur ist dabei als jene Temperatur definiert, bei der die durch die exotherme Reaktion erzeugte Wärme die abgeführte Wärme übersteigt (d.h. der Katalysator heizt sich selbst auf und eine externe Heizung ist nicht mehr nötig; „light-off“). Tatsächlich entspricht der katalytische Zündvorgang einer Faltung aus Reaktionskinetik und Wärmeerzeugung, da die erzeugte Wärme gerade durch die Reaktionsrate bestimmt wird, welche wiederum durch die Reaktionskinetik festgelegt ist.[3,4]

Im Falle der CO Oxidation auf Modellkatalysatoren unter (Ultra)-Hochvakuum-Bedingungen kann die Wärmeerzeugung durch die Reaktion hingegen vernachlässigt werden, und die Fragestellung der katalytischen Zündung kann auf die „reine Kinetik“ reduziert werden, d.h. auf den temperaturgesteuerten kinetischen Übergang vom stationären Zustand niedriger Reaktionsrate zu dem einer hohen Rate.[5,6] Solch ein Übergang in der Oxidationsreaktion von Kohlenmonoxid ist ein Phänomen rein kinetischen Ursprungs,[7,8] welches hauptsächlich durch Variation des CO/O_2 Verhältnisses ausführlich untersucht wurde.[9-12]

In dieser Arbeit stellen wir eine experimentelle und theoretische Untersuchung der katalytischen Zündung der CO-Oxidationsreaktion unter Hochvakuumbedingungen (10^{-5} mbar Bereich) auf µm-großen (hkl) Domänen einer polykristallinen Pt sowie Pd Folie vor. Besonderes Gewicht wird auf lokale kinetische Messungen gelegt, die einen direkten Vergleich der Reaktionseigenschaften von niedrig-indizierten Pt(hkl) und Pd(hkl) Domänen ermöglichen. Unseres Wissens ist dies das erste Mal, dass verschiedene Metalle sowie verschiedene Oberflächenterminierungen unter grundsätzlich identischen Reaktionsbedingungen analysiert wurden, wodurch das inhärente Reaktionsverhalten erhalten wird. Es wird gezeigt, dass die isotherme und die isobare Bestimmung der Reaktivitätszustände für die CO Oxidation in dem betrachteten Druckbereich äquivalente Ergebnisse liefern. Was den Reaktivitätsbereich im (p, T)-Parameterraum anbelangt, so ist Pd Folie für die CO Oxidation der besser geeignete Katalysator als Pt Folie, da Pd erst bei höheren CO-zu-Sauerstoff Verhältnissen vergiftet, aber auch wieder reaktiviert wird (d.h. Pd ist CO-toleranter). Die experimentellen Befunde werden durch Dichtefunktionaltheorie unterstützt und erklärt.

Vor kurzem haben wir eine experimentelle Methode entwickelt, die basierend auf der Analyse lokaler PEEM (Photoemissionselektronenmikroskopie) Intensitäten die in situ Beobachtung kinetischer Phasenübergänge auf einzelnen, unterschiedlich orientierten Körnern einer polykristallinen Pt Folie ermöglicht.[12] Die Idee des Experiments beruht darauf, dass die lokale Photoemissionsintensität über die lokale Austrittsarbeit direkt von der lokalen CO- bzw. Sauerstoffbedeckung abhängt. Da die CO- oder Sauerstoffbedeckung die Bildungsrate von CO_2 bestimmt,[13] dient die lokale PEEM Bildintensität als Indikator für die lokale Reaktionsrate, was das Abbilden kinetischer Phasenübergänge auf der µm-Skala ermöglicht. Eine derartige Analyse haben wir bereits verwendet, um kinetische Phasendiagramme für die CO Oxidationsreaktion im 10^{-5} mbar Druckbereich für einzelne [100]-, [110]- und [111]-orientierte Körner einer Pt Folie zu konstruieren.[12] Die einzelnen (hkl) Domänen wiesen voneinander unabhängige, den entsprechenden Einkristallen analoge Reaktionseigenschaften auf. Weiterhin ist die Summe aus den lokalen kinetischen Diagrammen für die einzelnen Domänen gleich dem globalen kinetischen Diagramm, das mit Hilfe von MS für die gesamte Probe ermittelt wurde (dies bedeutet, dass die Korngrenzen nicht wesentlich zur Gesamtreaktivität beitragen und dass alle relevanten katalytischen Prozesse erfasst wurden).[12] In der vorliegenden Arbeit wird dieser Ansatz auf Pd Proben und die Reaktionszündung auf Pt und Pd Folie unter isobaren Bedingungen erweitert.

[*] D. Vogel, Dr. C. Spiel, Assoc. Prof. Dr. Y. Suchorski, Prof. Dr. G. Rupprechter
Institut für Materialchemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9/BC/01, A-1060 Wien, Österreich
Fax: (+) 43-1-58801-16599
E-mail: grupp@imc.tuwien.ac.at
Homepage: www.imc.tuwien.ac.at

A. Trinchero, Prof. Dr. H. Grönbeck
Department of Applied Physics and Competence Centre for Catalysis
Chalmers University of Technology
SE-41296 Göteborg, Sweden

D. Vogel, Prof. Dr. R. Schlögl
Abteilung für Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Deutschland.

[**] Diese Arbeit wurde durch den österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) unterstützt [SFB-F45-04 FOXSI]. Die Autoren danken Johannes Frank (IMC, TU Wien) für technische Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter http://www.angewandte.org oder vom Autor erhältlich.

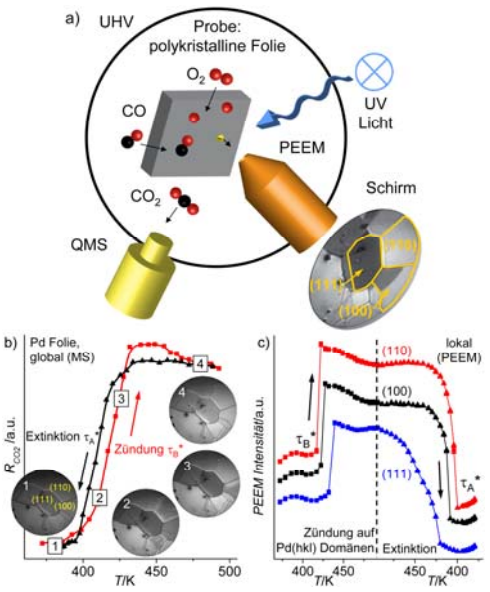


Abbildung 1. a) Schema des Experiments: Die CO Oxidationsreaktion auf polykristalliner Pd (Pt) Folie wird gleichzeitig mit PEEM und MS verfolgt. Drei verschiedene Domänen, Pd(110), Pd(100) und Pd(111) sind beispielhaft in dem PEEM Bild indiziert. b) Zündungs- (rote Quadrate) und Extinktionskurven (schwarze Dreiecke) auf Pd Folie, als CO_2 Produktionsrate global mit MS gemessen, bei zyklischer Änderung der Probentemperatur (Rate: 0.5 K/s) bei konstantem $p_{CO} = 5.8\text{x}10^{-6}$ mbar und $p_{O2} = 1.3\text{x}10^{-5}$ mbar. Die gleichzeitig aufgenommenen PEEM Video-Sequenzen veranschaulichen den Zündungsvorgang: Frame (1) - inaktiv, mit CO bedeckte Oberfläche; (2) – die Zündung beginnt auf den (110)-Domänen; (3) – die Zündung setzt sich auf den (100) Domänen fort; (4) – mit Sauerstoff bedeckte, aktive Oberfläche. c) Örtlich aufgelöste Zündungs-/Extinktionsmessungen: lokale PEEM Intensität der einzelnen (110), (100) und (111) Domänen während desselben zyklischen Temperaturscans wie in (b). Die senkrechte gestrichelte Linie markiert den Umkehrpunkt zwischen Heizen und Kühlen.

Die Experimente zur Zündung bzw. Extinktion der Reaktion wurden in einer UHV Kammer mit einem Basisdruck kleiner 10^{-9} mbar auf polykristalliner Pd (AlfaAesar, 99.9%) und Pt (MaTecK, 99.99%) Folie durchgeführt. Beide Folien bestehen aus bis zu ~100 µm großen Kristalliten unterschiedlicher Oberflächenorientierung, die durch Analyse der Austrittsarbeit bestimmt wurde.[12] Die Reaktion wurde in situ mit Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) und gleichzeitig mit Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) verfolgt (Abbildung 1a). QMS liefert die mittlere CO_2 Rate, die von allen Körnern der polykristallinen Folie erzeugt wird (Abbildung 1b), wohingegen mit PEEM die lokale Photoemissionsausbeute von einzelnen Körnern gemessen wird (Abbildung 1c). Durch letzteres werden örtlich aufgelöste kinetische Informationen von den verschiedenen Domänen unter absolut identischen experimentellen Bedingungen gewonnen, da alle Domänen der Folie bei derselben Temperatur derselben Gaszusammensetzung ausgesetzt sind. Somit können die globale (Abbildung 1b) und die lokale (Abbildung 1c) Kinetik für die Pd Folie verglichen werden, z. B. für einen typischen Temperatur-Durchlauf von 372 K bis 493 K mit einer Rate von 0.5 K/s bei konstanten $p_{CO} = 5.8\text{x}10^{-6}$ mbar und $p_{O2} = 1.3\text{x}10^{-5}$ mbar. Folgt man der Temperaturrampe, so steigt die globale CO_2 Rate schlagartig an, was den Übergang τ_B^* vom Zustand niedriger katalytischer Aktivität (CO vergiftete Oberfläche, Videoframe 1 in Abbildung 1b, dunkler Kontrast) zum Zustand hoher katalytischer Aktivität, in dem die Oberfläche mit Sauerstoff bedeckt ist (Frame 4, heller Kontrast), kennzeichnet. Analog zum MS Signal der gesamten CO_2 Reaktionsrate erfolgen Sprünge in der lokalen PEEM Intensität, die die lokalen kinetischen Übergänge auf den einzelnen Körnern der Pd Folie markieren (Abbildung 1c). Diese Übergänge finden für die verschiedenen Orientierungen nicht gleichzeitig statt, sondern weisen eine ausgeprägte Strukturabhängigkeit auf, mit eindeutig identifizierbaren kritischen Temperaturen von 417 K für Pd(110), 423 K für Pd(100) und 432 K für Pd(111). Ähnliches gilt für die Auslöschung (Extinktion) der Reaktion, d.h. für den Übergang τ_A^* vom Zustand hoher Reaktivität zum Zustand niedriger Reaktivität beim Abkühlen der Probe. Wieder erscheint die Kurve der *globalen* CO_2 Produktionsrate etwas „unscharf“ (schwarze Kurve in Abbildung 1b), während die lokale Extinktion auf den einzelnen Körnern eher scharf und unabhängig voneinander stattfindet (Abbildung 1c). Dies zeigt eindeutig die Grenzen mittelnder Methoden wie der Massenspektroskopie, mit denen es nicht möglich ist, die wichtige lokale Kinetik aufzuschlüsseln.

Üblicherweise werden kinetische Übergänge in der CO Oxidation unter Hochvakuumbedingungen experimentell durch Variation des CO/O_2 Druckverhältnisses bei konstanter Temperatur untersucht.[9,10,12] Im rechten Inset in Abbildung 2a ist solch ein Experiment bei konstanten $p_{O2} = 1.3\text{x}10^{-5}$ mbar und T = 449 K für die Pd Folie dargestellt. Ähnlich wie im Fall der Pt Folie[12,14,15] weist die globale CO_2 Bildungsrate bei zyklischer Änderung des CO Partialdrucks eine ausgeprägte Hysterese auf, infolge der Lücke zwischen dem kinetischen Übergang τ_A vom Zustand hoher Reaktivität zum Zustand niedriger Reaktivität und dem umgekehrten Übergang τ_B.. Dazwischen ist das System bistabil, d.h. es kann sich abhängig von der Vorgeschichte entweder im stationären Zustand hoher oder niedriger Reaktivität befinden. Die τ_A und τ_B Punkte sind temperaturabhängig, so dass ein (globales) kinetisches Phasendiagramm für die Pd Folie konstruiert werden kann, das die kinetischen Übergänge zusammenfasst (Abbildung 2a).

Zum Vergleich sind auch die kinetischen Übergangspunkte (τ_A^*/τ_B^*), die in isobaren Zündungs-/Extinktionsexperimenten gemessen wurden (siehe linkes Inset in Abbildung 2a für konstante $p_{CO} = 5.8\text{x}10^{-6}$ mbar und $p_{O2} = 1.3\text{x}10^{-5}$ mbar), in das isotherm gewonnene Diagramm in Abbildung 2a mit eingezeichnet. Die *isobare* Änderung der Reaktionstemperatur führt zu kinetischen Übergängen, die sich quantitativ mit dem kinetischen Phasendiagramm decken, das durch *isotherme* Änderung des CO Drucks erhalten wurde. In Abbildung 2b wird das Ergebnis der lokalen PEEM-Analyse für denselben Übergang auf einer einzelnen Pd(100) Domäne gezeigt: Wieder zeigt das linke Inset das Zündungs-/Extinktionsexperiment und das rechte Inset die Übergänge, die durch Änderung des CO Druckes bei konstantem T und p_{O2} erhalten wurden. Wie schon im Fall der (globalen) MS-Daten stimmen die Übergangspunkte, die in den isobaren Experimenten erhalten wurden, quantitativ mit denen aus isothermen Experimenten überein, wodurch eine Brücke zwischen der üblichen Herangehensweise der Oberflächenwissenschaft „surface science“ (isotherm) und jener der technischen Katalyse (isobar) geschlagen wird.

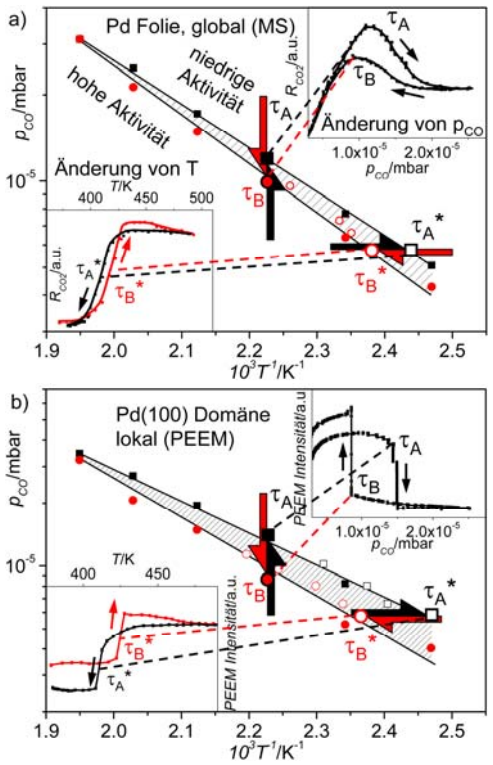


Abbildung 2. Globales (a) und lokales (b) kinetisches Phasendiagramm, das die CO Oxidationsreaktion auf polykristalliner Pd Folie (a) und auf einer einzelnen Pd(100) Domäne (b) auf der Pd Folie darstellt. Man beachte die Übereinstimmung der Übergangspunkte τ_A* und τ_B*, die durch Änderung von T erhalten wurden (aus den Zündungs-/Extinktionskurven in den linken Insets), mit dem Diagramm, das durch zyklische Änderung von p_{CO} erhalten wurde (aus den Vergiftungs-/Reaktivierungskurven in den rechten Insets). Die schraffierten Bereiche markieren den Bistabilitätsbereich.

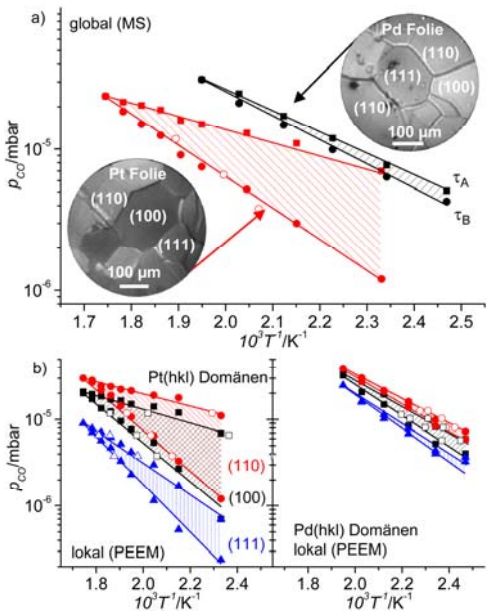


Abbildung 3. Palladium vs. Platin in der CO Oxidation. a) Vergleich der globalen kinetischen Phasendiagramme (mit MS) von polykristallinem Pt (gefüllte rote Quadrate und Kreise) und Pd (schwarze Quadrate und Kreise) bei konstantem Sauerstoffdruck (p_{O2} = 1.3x10^{-5} mbar).[1] Die offenen Kreise sind die Zündungspunkte für Pt. b) Entsprechende lokale kinetische Phasendiagramme für einzelne Pt(hkl) (links) und Pd(hkl) (rechts) Domänen, die durch Analyse der lokalen PEEM Intensität erhalten wurden. Offene Symbole sind die lokalen Zündungs- und Extinktionspunkte.

In Abbildung 3a wird das *globale* Reaktionsverhalten von Pt und Pd Folie miteinander verglichen, während in Abbildung 3b die lokalen kinetischen Übergänge auf einzelnen Pt(hkl) Domänen denen auf Pd(hkl) Domänen gegenübergestellt werden. Die auffälligsten Unterschiede zwischen Pt und Pd sind: (i) die globalen und die jeweiligen lokalen kinetischen Phasendiagramme der Pd Folie liegen bei einem deutlich höheren CO Partialdruck und (ii) der Bistabilitätsbereich ist für Pd deutlich schmäler als für Pt Folie. Im Einzelnen bedeutet dies, dass für Pd der Übergang τ_A vom Zustand hoher zum Zustand niedriger Reaktivität bei einem höheren CO Partialdruck stattfindet als für Pt, und dass der umgekehrte Übergang τ_B ebenfalls bei einem höheren CO-zu-Sauerstoff Verhältnis stattfindet als für Pt. Anders ausgedrückt ist Pd unter den vorliegenden Bedingungen der bessere (da CO-tolerantere) Katalysator als Pt, da *mehr* CO nötig ist, um die Pd Oberfläche zu vergiften und ein *niedrigeres* Sauerstoff-zu-CO Verhältnis ausreicht, um die Pd Oberfläche zu "reaktivieren". Überdies verschwindet der Bistabilitätsbereich von Pd bei einer niedrigeren Temperatur als im Fall von Pt, nämlich bei T_{Pd} = 513 K im Gegensatz zu T_{Pt} = 573 K, so dass Pd bereits bei einer niedrigeren Temperatur nicht mehr durch CO vergiftet werden kann.

Um diese Beobachtungen zu erklären, wurden mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) die Adsorptionsenergien von CO und Sauerstoff auf sauberen Pd(hkl) und Pt(hkl) Oberflächen sowie die Reaktionsbarrieren berechnet (vgl. Tabelle 1, Hintergrundinformationen). Die aus der Literatur bekannten Haftkoeffizienten von CO und Sauerstoff sowie die Desorptionstemperaturen von CO auf Pd(hkl) und Pt(hkl) sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Die Bistabilitätsbereiche für Pt(111), Pt(100), Pt(110) und Pd(111) wurden mit einem mikro-kinetischen Modell simuliert, das auf dem konventionellen Langmuir-Hinshelwood Mechanismus basiert (für Details siehe Hintergrundinformationen). In Abbildung 4a werden die berechneten Bistabilitätsbereiche für Pd(111) und Pt(111) miteinander verglichen und in Abbildung 4b werden die drei niedrig Miller-indizierten Oberflächen von Pt untereinander verglichen. Das rechte Inset in Abbildung 4a gibt eine simulierte Zündungs-/Extinktionskurve für die Pd(111) Oberfläche wieder, und das linke Inset zeigt eine simulierte, aus der Änderung von p_{CO} resultierende Hysteresekurve für die Pt(111) Oberfläche. In allen Fällen stimmen die kinetischen Simulationen mit dem Experiment überein: der Bistabilitätsbereich ist für Pd deutlich schmäler als für Pt, und das kinetische Phasendiagramm von Pd liegt bei einem höheren CO Druck. Die DFT-abgeleitete Reihenfolge der lokalen kinetischen

[1]Eine verbesserte Temperaturmessmethode wurde im Vergleich zu Ref. [12] verwendet, wobei die entsprechende Korrektur auf die Pt Daten angewendet wurde.

Phasendiagramme der drei Pt Oberflächen entspricht ebenfalls den experimentellen Ergebnissen: Die Pt(100) Oberfläche ist bei höheren CO Drücken aktiv als Pt(111), und Pt(110) ist bei den höchsten CO Drücken aktiv.

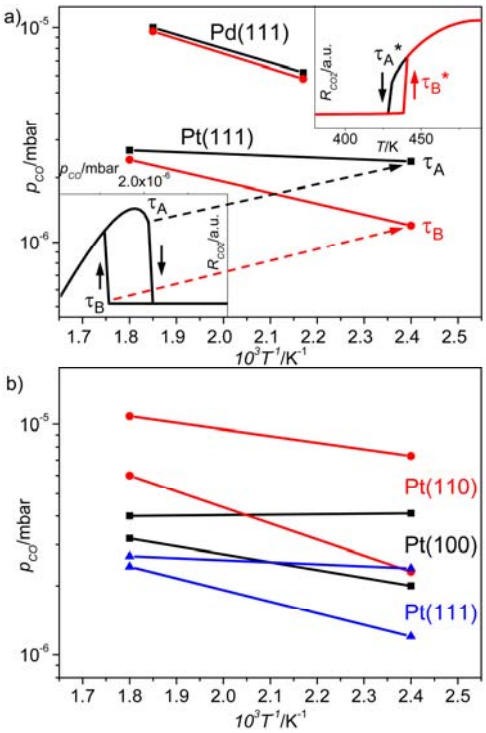


Abbildung 4. a) Simulierte kinetische Phasendiagramme für Pd(111) und Pt(111) bei p_{O2} = 1.3x10^{-5} mbar, sowie eine simulierte p_{CO} Hysteresekurve für Pt(111) bei 417 K (linker Inset) und eine simulierte Zündungs-/Extinktionskurve für Pd(111) bei p_{CO} = 5.8x10^{-6} mbar (rechter Inset). b) Simulierte lokale kinetische Phasendiagramme von Pt(110), Pt(100) und Pt(111) bei p_{O2} = 1.3x10^{-5} mbar.

Mit Hilfe der DFT Berechnungen und der kinetischen Modellierung ist es des Weiteren möglich, die experimentellen Befunde überzeugend zu begründen. Die Experimente zeigten, dass bei gegebenem Sauerstoffdruck und Temperatur die Pt(hkl) Domänen bei einem niedrigeren CO Druck deaktiviert werden als Pd(hkl). Dies kann hauptsächlich den höheren Adsorptionsenergien von Sauerstoff auf Pd(hkl) als auf Pt(hkl) zugeschrieben werden (vgl. Tabelle 1, Hintergrundinformationen), d.h. Sauerstoff ist stärker an Pd gebunden und die CO-Vergiftung der Oberfläche findet daher erst bei höheren CO Drücken statt. Was den Übergang τ_B vom Zustand niedriger zum Zustand hoher Reaktivität anbelangt, so wird die Pd Folie bei einem deutlich höheren CO Druck „reaktiviert“ als die Pt Folie. Dies folgt aus den höheren Haftwahrscheinlichkeiten von Sauerstoff auf den Pd(hkl) Domänen verglichen mit denen auf Pt(hkl) Domänen: Während die CO Adsorptionseigenschaften auf Pt und Pd(hkl) relativ ähnlich sind, ist die Sauerstoffadsorption auf Pd(hkl) eindeutig bevorzugt. Das Verschwinden des Bistabilitätsbereiches beim Scheitelpunkt des kinetischen Phasendiagramms findet für Pd bei einer niedrigeren Temperatur statt als für die Pt Folie. Dies kann durch die generell niedrigere Desorptionstemperatur von CO auf Pd(hkl) erklärt werden.

Zusammenfassend wurden lokale Domänen-spezifische kinetische Messungen auf individuellen kristallinen Pd und Pt Körnern unter absolut identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt, so dass die inhärenten katalytischen Eigenschaften von Pt(hkl)- und Pd(hkl)-Domänen bezüglich der CO Oxidation direkt verglichen werden konnten. Es wurde gezeigt, dass für die CO Oxidationsreaktion im ~10^{-5} mbar Druckbereich die typische Herangehensweise der Oberflächenwissenschaft zur Bestimmung von Reaktionskinetik, nämlich die isotherme Messung kinetischer Übergänge, *quantitativ* die selben Ergebnisse liefert wie der in der technischen Katalyse übliche Ansatz, nämlich die isobare Untersuchung verschiedener Reaktivitätsbereiche. Die beobachteten Unterschiede in der katalytischen Aktivität von Pt(hkl)- und Pd(hkl)-Domänen, wie die deutlich höhere CO-Toleranz und die höhere Fähigkeit zur Reaktivierung von Pd verglichen mit Pt, sowie die Unterschiede zwischen einzelnen kristallographischen Orientierungen wurden mit Hilfe von DFT Berechnungen und kinetischer Reaktionsmodellierung begründet.

Eingegangen am: ((will be filled in by the editorial staff))
Online veröffentlicht am ((will be filled in by the editorial staff))

Stichwörter: CO Oxidation · Heterogene Katalyse · Katalytische Zündung · Photoemissionselektronenmikroskopie · Dichtefunktional Berechnungen

[1] C. Gong, K. Huang, B. Deng, X. Liu, *Energy* **2011**, *36*, 53-59.
[2] D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics*, 2nd Ed., Plenum, New York, **1969**.
[3] M. Rinnemo, D. Kulginov, S. Johannson, K. L. Wong, V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci.* **1997**, *376*, 297-309.
[4] G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.* **1978**, *33*, 1255-1261.
[5] M. Bowker, I. Z. Jones, R. A. Bennett, F. Esch, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Comelli, *Catal. Lett.* **1998**, *51*, 187-190.
[6] R. A. Bennett, I. Z. Jones, M. Bowker, *Top. Catal.* **2007**, *42-43*, 373-376.
[7] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* **1994**, *20*, 113-189.
[8] A. S. Mikhailov, *Foundations of Synergetics*, Springer, Berlin, **1990**.
[9] M. Ehsasi, M. Berdau, T. Rebitzki, K.-P. Charlé, J. H. Block, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 9177-9184.
[10] M. Berdau, G. G. Yelenin, A. Karpowicz, M. Ehsasi, K. Christmann, J. H. Block, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11551-11573.
[11] Y. Suchorski, R. Wrobel, S. Becker, H. Weiss, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20012-20017.
[12] Y. Suchorski, C. Spiel, D. Vogel, W. Drachsel, R. Schlögl, G. Rupprechter, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3231-3235.
[13] G. Ertl, *Science* **1991**, *254*, 1750-1755.
[14] C. Spiel, D. Vogel, Y. Suchorski, W. Drachsel, R. Schlögl, G. Rupprechter, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 625-632.
[15] D. Vogel, C. Spiel, Y. Suchorski, A. Urich, R. Schlögl, G. Rupprechter, *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 1999-2005.

Kommentar [d1]: „weiters“ ist österreichisch ;-)

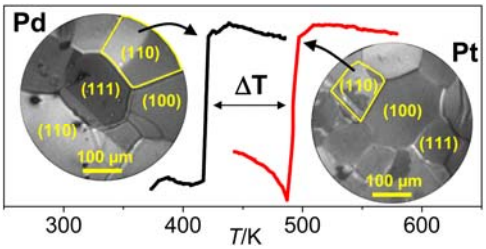
Entry for the Table of Contents

Heterogene Katalyse

D. Vogel, C. Spiel, Y. Suchorski,
A. Trinchero, R. Schlögl, H. Grönbeck,
G. Rupprechter*

_____ Page – Page

Katalytische Zündung („local light-off“) der CO Oxidation auf individuellen niedrig-indizierten Pt und Pd Oberflächen: Kombinierte PEEM, MS und DFT Untersuchungen



Katalytische Zündung ortsaufgelöst: Die lokale Kinetik der CO Oxidation auf einzelnen Körnern polykristalliner Proben wurde mit Photoemissionselektronenmikroskopie, Massenspektrometrie, Dichtefunktionaltheorie und mikro-kinetischer Modellierung untersucht. Es wird gezeigt, dass die katalytische Zündung auf Pd(hkl) Domänen leichter erfolgt als auf den entsprechenden Pt(hkl) Domänen. Die isotherme Bestimmung kinetischer Übergänge, wie üblicherweise in der Oberflächenwissenschaft („Surface Science“) unter Hochvakuumbedingungen durchgeführt, ist völlig konsistent mit der isobaren Verfolgung der Reaktivität in der technischen Katalyse.