

## Größenabhängiger Oxidationsmechanismus trägerfixierter Pd-Nanopartikel\*\*

*Tobias Schalow, Björn Brandt, David E. Starr,  
Mathias Laurin, Shamil K. Shaikhutdinov,  
Swetlana Schaueremann, Jörg Libuda\* und  
Hans-Joachim Freund*

Auf Oxidträgern fixierte Metallpartikel von nur wenigen Nanometern Durchmesser finden sich in vielen technischen Anwendungen, insbesondere in der heterogenen Katalyse.<sup>[1,2]</sup> Viele Katalysatoren, die in der chemischen Industrie, zur Verminderung der Emissionen aus Verbrennungsprozessen oder in der Energietechnik verwendet werden, enthalten auf Oxidmaterialien fein dispergierte Edelmetallaggregate. Hier stellt sich jedoch die Frage, ob die Oberfläche der Metallaggregate unter Reaktionsbedingungen wirklich metallisch ist. Eine Beantwortung scheint schwierig, da die Wechselwirkungen zwischen Reaktanten und Oberflächenstruktur, Morphologie und Zusammensetzung des Katalysators sehr komplex sind. Dies gilt insbesondere für sauerstoffhaltige Reaktionsmischungen, da bereits auf Einkristalloberflächen viele verschiedene Sauerstoffspezies vorliegen können, z. B. chemisorbierter Sauerstoff (der auf der obersten Metallatomlage adsorbiert ist), „Subsurface-Sauerstoff“ (der in die obersten Metallatomlagen eingelagert ist), dünne Oberflächenoxide (sehr dünne geordnete Strukturen aus Sauerstoff und einer Metallionenlage) sowie vollständig oxidiertes Metall.<sup>[3-16]</sup> Es ist zurzeit ein wichtiges Ziel der mikroskopischen Untersuchung katalytischer Reaktionen, die unklare Bedeutung all dieser Spezies für die Reaktionskinetik aufzudecken (siehe z. B. Lit. [17-19]).

Dabei ist die Situation für kleine trägerfixierte Metallpartikel sogar noch komplizierter als für Einkristalloberflächen. Solche Partikel stellen eine große Vielfalt von Adsorptionsplätzen bereit, darunter reguläre kristallographische Flächen, Kanten, Ecken und Defektplätze. Außerdem weisen sie im Vergleich zu Einkristallen andere Gitterkonstanten

---

[\*] Prof. Dr. J. Libuda  
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II  
Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-842-7308  
E-mail: libuda@chemie.uni-erlangen.de

Dipl.-Ing. T. Schalow, Dipl.-Chem. B. Brandt, Dr. D. E. Starr,  
M. Laurin, Dr. S. K. Shaikhutdinov, Dr. S. Schaueremann,  
Prof. Dr. H.-J. Freund  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1091) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

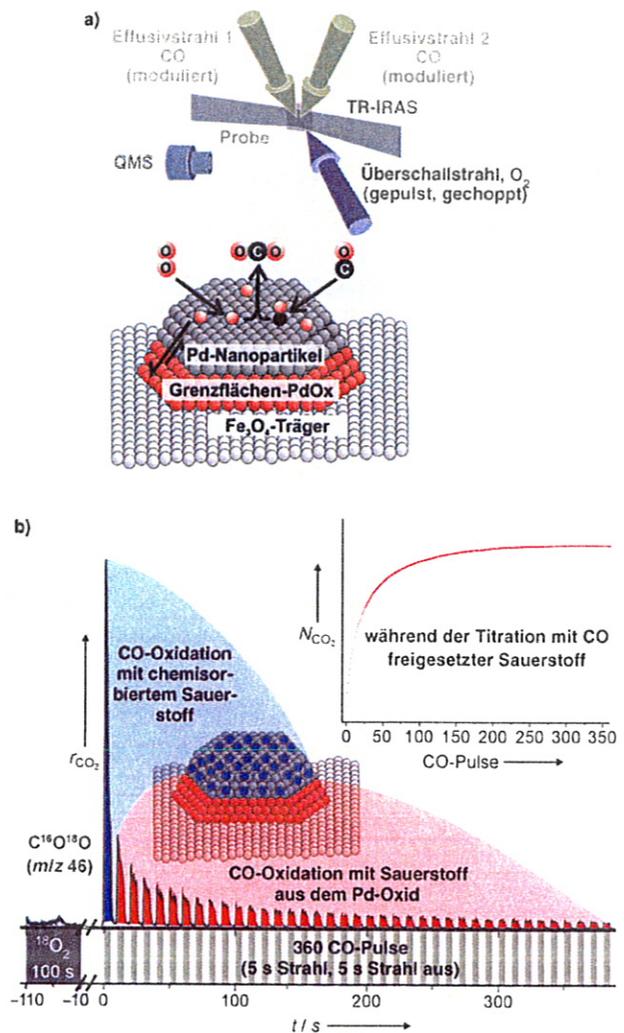
auf, haben eine andere elektronische Struktur, und sie zeigen oft bedeutende Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial. All diese Faktoren ändern die Thermodynamik und Kinetik der Bildung und Zersetzung der Sauerstoffspezies und bestimmen damit auch deren Reaktivität in Oxidationsreaktionen.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit<sup>[20]</sup> berichteten wir über einen neuartigen Oxidations- und Sauerstoffspeichermechanismus bei trägerfixierten Metallnanopartikeln: Pd-Kristallite auf einem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Träger oxidieren zuerst in Form einer dünnen Palladiumoxidschicht an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Träger; diese Grenzflächenoxidschicht wird offenbar durch den Träger stabilisiert. Ihre Bildung und Zersetzung ist reversibel, wodurch es diesem System möglich ist, große Mengen Sauerstoff ohne eine merkliche Änderung seiner metallischen Oberfläche aufzunehmen und wieder abzugeben.

Wir zeigen hier, dass dieser Oxidationsmechanismus auch stark größenabhängig ist: Kleine Partikel werden leicht vollständig oxidiert, wobei allerdings die gesamte Sauerstoffaufnahmekapazität des Systems pro Fläche durch die relativ geringe Zahl an Pd-Atomen pro Flächenelement begrenzt ist. Systeme mit großen Teilchen können pro Flächenelement viel mehr Pd-Atome enthalten, jedoch behindern hier starke kinetische Hemmungen die Oxidation der Teilchen und damit den Sauerstoffspeichermechanismus an der Partikel-Träger-Grenzfläche. Als Folge dieser gegenläufigen Effekte zeigen solche Pd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Systeme ein deutliches Maximum in der absoluten Sauerstoffspeicherkapazität, das bei mittleren Teilchengrößen liegt. Diese Größenabhängigkeit des Oxidationsverhaltens und der Sauerstoffaufnahmekapazität könnte helfen, die Kinetik katalytischer Reaktionen auf Nanopartikelsystemen auf der mikroskopischen Ebene besser zu verstehen.

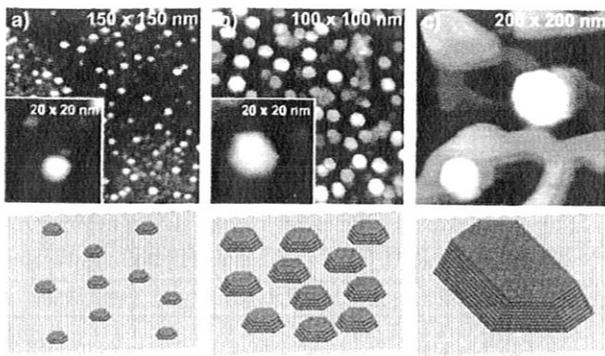
Das experimentelle Vorgehen wird in Abbildung 1 zusammengefasst. Wir verwenden definierte, trägerfixierte Modellkatalysatoren, die bereits detailliert charakterisiert worden sind.<sup>[21–25]</sup> In einem ersten Schritt wurden die Partikelgröße, -morphologie und -struktur dieser Modelloberflächen mit Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht, anschließend wurde die Reaktionskinetik quantitativ in einem vollständig automatisierten Molekularstrahl(MB)-Experiment untersucht.<sup>[26–29]</sup> Die Kombination von STM- und MB-Techniken ermöglicht es uns, detaillierte Informationen über den Zusammenhang zwischen Reaktionskinetik und Partikelgröße und -struktur zu erhalten.

In der hier beschriebenen Studie verwendeten wir Pd-Nanopartikel, die in situ unter Ultrahochvakuum (UHV) auf einem geordneten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Film aufgewachsen wurden.<sup>[30]</sup> Struktur und Adsorptionseigenschaften des Trägers<sup>[30,31]</sup> und der Pd-Teilchen<sup>[20,32,33]</sup> wurden bereits eingehend charakterisiert. Größe und Partikeldichte können innerhalb weiter Grenzen durch Änderung der Präparationsbedingungen variiert werden. In unserer Studie wurde die Partikelgröße zwischen 2 und 100 nm (entsprechend Teilchen mit  $10^2$  bis  $10^8$  Pd-Atomen pro Partikel) über die Menge des aufgedampften Pd-Metalls eingestellt. STM-Bilder einiger Proben sind in Abbildung 2 gezeigt. Man erkennt, dass die Teilchen unabhängig von ihrer Größe eine wohlgeordnete kristalline Mor-



**Abbildung 1.** a) Schematische Darstellung des Molekularstrahl-Experiments und der hier eingesetzten Modellkatalysatoroberflächen. b) Geulstes Titrationsexperiment mit CO auf Pd-Partikeln von 7 nm Größe auf  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei 500 K. Zuerst wird die Probe einem Sauerstoffpuls ausgesetzt (100 s,  $\approx 130$  L), anschließend wird, nach einer Wartezeit von 10 s, in 360 CO-Pulsen (5 s Strahl an ( $\approx 3$  L), 5 s Strahl aus) der vom Modellkatalysator aufgenommene Sauerstoff in Form von  $\text{CO}_2$  wieder entfernt. Die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Bildung,  $r_{\text{CO}_2}$ , wird in der Gasphase gemessen und dann über die Pulse integriert ( $N_{\text{CO}_2}$ : integrale  $\text{CO}_2$ -Ausbeute, Einschub), um die Sauerstoffspeicherkapazität zu bestimmen.

phologie aufweisen. Sie wachsen mit (111)-Orientierung auf dem Träger und sind hauptsächlich durch (111)-Facetten sowie, in einem geringeren Anteil von ca. 20%, durch (100)-Facetten terminiert. Ein typischer Wert für das Längenverhältnis Höhe/Durchmesser ist ca. 1:4 (Details zu Wachstum und Teilchenmorphologie siehe Lit. [33]). Die untersuchten Systeme wurden vor den Experimenten durch Tempern und anschließende Oxidations-Reduktions-Zyklen stabilisiert (siehe Hintergrundinformationen). Durch dieses Vorgehen erhält man eine Oberfläche, die unter allen Bedingungen der im Folgenden beschriebenen kinetischen Experimente stabil ist.



**Abbildung 2.** STM-Bilder und schematische Zeichnungen des Modellkatalysators mit unterschiedlichen Mengen an aufgedampftem Pd, jeweils nach Stabilisierung durch Oxidations-Reduktions-Zyklen; nominale Dicke der Pd-Schicht: a) 0,3 Å (mittlere Partikelgröße 3 nm), b) 4,0 Å (Partikelgröße 7 nm), c) 15 Å (Partikelgröße ≈ 65 nm).

Um die gesamte Sauerstoffaufnahme-fähigkeit der Pd-Partikel (Sauerstoffchemisorption auf metallischem Pd und Bildung von Pd-Oxid) zu bestimmen, wurde ein vollautomatisiertes MB-Titrationsexperiment mit modulierten  $O_2$ - und CO-Strahlen durchgeführt (Abbildung 1): Zuerst wurde die Modelloberfläche einem Sauerstoffpuls ausgesetzt. Nach einer kurzen Wartezeit wurde dann der gebildete Oberflächen-sauerstoff mit CO-Pulsen titriert. Hierbei führt die Reaktion von CO mit Sauerstoff, der auf der Probe chemisorbiert ist oder in Form von Oxiden vorliegt, zur Bildung von  $CO_2$ , das sofort nach seiner Bildung von der Oberfläche desorbiert und dann in der Gasphase in einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) detektiert werden kann (siehe z. B. Lit. [34,35]).

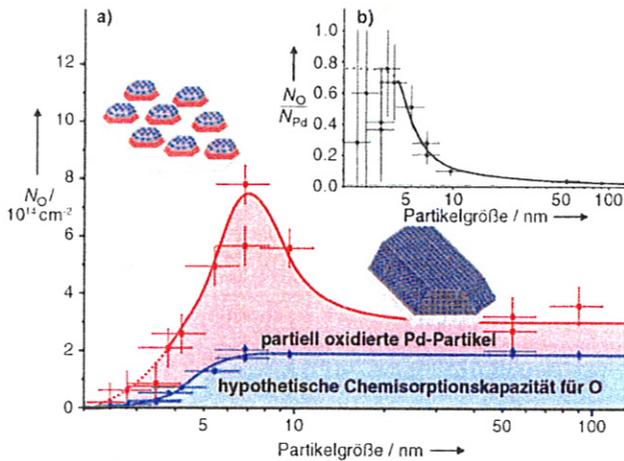
Gepulste MB-Titrationsexperimente wurden von uns schon beschrieben.<sup>[20]</sup> Sie ermöglichen die genaue Quantifizierung der Sauerstoffabgabe einer Probe und geben außerdem detaillierten Einblick in die zugrundeliegende Reduktionskinetik. Ein typisches Beispiel eines gepulsten MB-Titrationsexperiments wird in Abbildung 1 b gezeigt. Man beachte, dass das  $CO_2$ -Signal zwei mögliche Reaktionswege aufzeigt: 1) Während des ersten CO-Pulses beobachtet man eine sehr schnelle  $CO_2$ -Bildung. Dieser schnelle Reaktionspfad wurde der Reaktion zwischen chemisorbiertem, atomarem Sauerstoff auf metallischem Pd mit CO zugeordnet. 2) Nach dem ersten CO-Puls aber ist unter den Reaktionsbedingungen das Reservoir an chemisorbiertem O verbraucht, und die anschließend beobachtete, langsamere  $CO_2$ -Bildung beruht auf der Reduktion von Sauerstoff, der aus dem Oxid stammt. Wie bereits gezeigt wurde,<sup>[20]</sup> wird dieses Pd-Oxid bevorzugt an der Pd/ $Fe_3O_4$ -Grenzfläche gebildet und nicht auf der äußeren Oberfläche der Pd-Partikel. Daher bleibt bereits ein Großteil der Oberfläche der größeren Partikel (4–10 nm) immer metallisch. Die Reduktion der Palladiumoxidphase erfolgt aber über eine langsame Zersetzung und Sauerstofffreisetzung auf den metallischen Teil der Oberfläche, wo der auf diese Weise nachgebildete Oberflächen-sauerstoff mit adsorbiertem CO reagiert. Die Zersetzung des Grenzflächenoxids ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt unter den hier beschriebenen Untersuchungsbedingungen. Er begrenzt die

Geschwindigkeiten der Sauerstofffreisetzung und  $CO_2$ -Bildung, die sich jetzt typischerweise über 100 CO-Pulse in den Experimenten erstreckt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass Oxidations- und Reduktionsprozess vollständig umkehrbar sind und viele Male ohne signifikante Abnahme der Sauerstoffaufnahme-kapazität der Probe ablaufen können.

Die Gesamtmenge des vom System freigesetzten Sauerstoffs kann daher einfach aus dem Integral des  $CO_2$ -Signals über alle CO-Pulse bestimmt werden. Das Ergebnis für Partikel von 7 nm Größe wird im Einschub in Abbildung 1 b gezeigt. Man erkennt, dass die im Pd-Grenzflächenoxid eingelagerte Menge an Sauerstoff die Menge des auf derselben metallischen Probe in Form eines Chemisorbats aufnehmbare Menge weit übertrifft. Zum Beispiel ist bei 7 nm großen Partikeln die Sauerstoffabgabe etwa viermal höher, als man für ausschließlich chemisorbierten Sauerstoff erwarten würde. Diese quantitative Messung der Sauerstoffabgabe durch MB-Titrationsexperimente wurde durch die Messung der Sauerstoffaufnahme mit gepulsten  $O_2$ -Haftkoeffizientenmessungen bestätigt.<sup>[36]</sup> In dieser Studie wurde auch durch Isotopenaustauschexperimente gezeigt, dass Oxidation und Reduktion des  $Fe_3O_4$ -Trägers nicht signifikant zu der hohen Sauerstoffaufnahme und -abgabe beitragen. Außerdem wurde dort mit Photoelektronenspektroskopie (PES) nachgewiesen, dass die Partikel wieder vollständig reduziert werden können, wenn man sie für längere Zeit mit CO behandelt.

Im Folgenden betrachten wir die Größenabhängigkeit der Oxidation der Pd-Teilchen. Von einem grenzflächenkontrollierten Oxidationsmechanismus würde man annehmen, dass er eine starke Größenabhängigkeit zeigt, da der Zugang zur Teilchen-Träger-Grenzfläche mit zunehmender Teilchengröße erschwert wird. Um diese Hypothese experimentell zu verifizieren, haben wir systematisch die Sauerstoffabgabe einer großen Zahl von Proben mit sehr unterschiedlichen Teilchengrößen (2 bis 100 nm) in MB-Titrationsexperimenten bestimmt. Die Änderungen von Struktur und Morphologie der Teilchen mit ihrer Größe wurden in STM-Experimenten untersucht (siehe Abbildung 2 und Hintergrundinformationen).

Um die Bedeutung der Partikelgrößenabhängigkeit der Oxidation für die Sauerstoffspeicherung und -abgabe zu bestimmen, haben wir zunächst die Menge des Sauerstoffs abgeschätzt, der von der Probe freigesetzt würde, wenn es nicht zu einer Palladiumoxidbildung, sondern nur zur Chemisorption von O auf metallischem Pd käme. Dazu wurde die Größe der für die Chemisorption verfügbaren Pd-Oberfläche pro Einheitsfläche des  $Fe_3O_4$ -Trägers durch Messung des CO-Haftkoeffizienten bestimmt. Diese adsorbierte CO-Menge wurde dann umgerechnet in eine hypothetische Sauerstoffaufnahme in Form einer allein chemisorbierten Überstruktur (siehe Hintergrundinformationen). Das Ergebnis ist in Abbildung 3 a (blaue Kurve) gezeigt: Man erkennt, dass die Pd-Oberfläche zuerst monoton mit der Pd-Beladung bzw. der Partikelgröße ansteigt, dann aber bei großer Pd-Beladung annähernd konstant bleibt. Der Grund dafür ist, dass sich die Partikeldichte bei geringer Pd-Beladung nur wenig ändert, während aber die Partikelgröße mit der aufgedampften Menge zunimmt. Bei hohen Pd-Beladungen (großen Parti-



**Abbildung 3.** Sauerstoffspeicherung auf einem Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Modellkatalysator nach 100 s ( $\approx 130$  L) Sauerstoffexposition bei 500 K als Funktion der Pd-Teilchengröße: a) Hypothetische Menge an freisetzbarem Sauerstoff, wenn man alleinige Bildung eines geordneten Chemisorbats auf metallischen Pd-Partikeln annimmt, aber keine Oxidbildung (blaue Kurve), sowie experimentell bestimmte Sauerstofffreisetzung aus den partiell oxidierten Pd-Partikeln (rote Kurve); b) mittlere Zusammensetzung der Pd-Partikel nach der Sauerstoffbehandlung.

keln) hingegen sinkt die Partikeldichte auf dem Träger drastisch, da es hier zur Koaleszenz einzelner Partikel kommt. Die Zunahme der Teilchengröße und die Abnahme der Teilchendichte kompensieren sich nahezu völlig, weshalb die Pd-Oberfläche nahezu unverändert bleibt. Diese Messungen der Pd-Oberfläche durch Bestimmung des CO-Haftkoeffizienten sind mit den Abschätzungen aus den STM-Bildern völlig in Einklang.

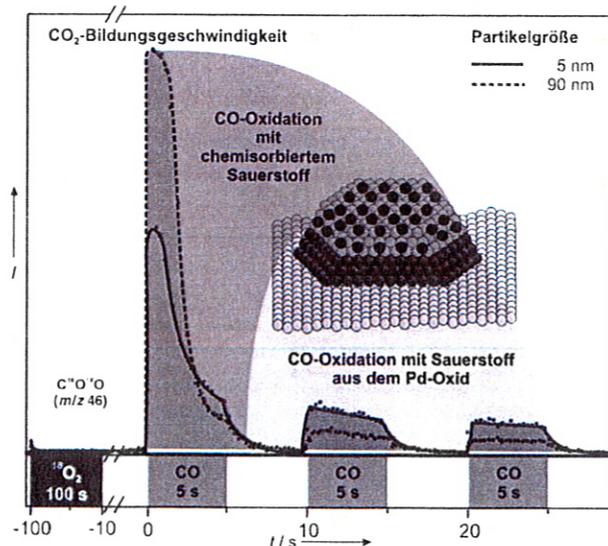
Im zweiten Schritt wurde die tatsächliche Sauerstoffaufnahme durch die Partikel in gepulsten MB-Titrationsexperimenten wie oben beschrieben bestimmt (Abbildung 3a, rote Kurve). Wir finden, dass die experimentell bestimmte Sauerstoffabgabe sich sehr stark von dem für die Chemisorption abgeschätzten Wert unterscheidet: Zum einen ist die abgegebene Menge deutlich größer als für Chemisorption angenommen und zum anderen finden wir ein deutliches Maximum in der gesamten aufgenommenen Sauerstoffmenge, das bei Partikeln von etwa 7 nm Größe liegt.

Dieser Unterschied zwischen der experimentell bestimmten Sauerstoffaufnahme und der Aufnahmekapazität bei hypothetischer alleiniger Chemisorption wird darauf zurückgeführt, dass die Partikel teilweise oxidieren. Es ist leicht zu erkennen, dass der Beitrag der Palladiumoxidbildung eine starke Größenabhängigkeit aufweist. Um weitergehende Informationen über den Oxidationsprozess zu erhalten, haben wir die Zusammensetzung der Partikel nach der Oxidation aus den experimentellen Daten berechnet (Abbildung 3b; hierzu wurde die gesamte Menge an abgegebenem Sauerstoff durch die gesamte Menge an aufgedampftem Pd geteilt). Das Ergebnis zeigt, dass der mittlere Oxidationszustand des Pd monoton mit steigender Partikelgröße abnimmt: Kleine Partikel ( $< 3$  nm) haben eine Zusammensetzung, die der Formel PdO sehr nahe kommt, während das O/Pd-Verhältnis auf etwa PdO<sub>0,25</sub> bei 7 nm großen Partikeln abfällt und

schließlich weniger als PdO<sub>0,05</sub> für die größten untersuchten Partikel beträgt (diese Werte entsprechen einer Mittelung über sowohl den metallischen Teil der dreidimensionalen Partikel als auch den chemisorbierten Sauerstoff und die oxidierten Teile).

Aus diesen Ergebnissen kann man das folgende Bild ableiten: Wie in den früheren Arbeiten gezeigt, beginnt die Oxidation der Pd-Partikel mit der Chemisorption von Sauerstoff auf den metallischen Partikeln. Dieser chemisorbierte Sauerstoff wird dann in Palladiumoxidschichten überführt, die sich vorzugsweise an der Grenzfläche zwischen Partikeln und Träger bilden.<sup>[20,36]</sup> Genügend kleine Partikel behalten dabei keinen metallischen Kern und oxidieren vollständig bis zur Zusammensetzung PdO. Huber et al. wiesen hierzu in einer theoretischen Studie nach, dass der Oxidträger sehr kleine oxidierte Pd-Cluster bedeutend zu stabilisieren vermag.<sup>[37]</sup> Größere Partikel ( $> 3$  nm) werden hingegen nicht vollständig oxidiert, sodass immer eine metallische Deckschicht über dem Pd-Grenzflächenoxid bestehen bleibt. Man kann annehmen, dass bei Nanopartikeln dieser Größe zur Oxidation der Grenzfläche ein Ionentransport vom Partikelumfang kommend entlang der Metall-Oxid-Grenzfläche notwendig ist. Die Experimente zeigen ja auch, dass die Oxidbildung und -zersetzung vergleichsweise langsame Prozesse sind, selbst für Teilchen mittlerer Größe (wie 7 nm). Deswegen könnte man annehmen, dass mit steigender Partikelgröße der Transport entlang der Grenzfläche irgendwann so langsam wird, dass eine vollständige Grenzflächenoxidation nicht mehr möglich ist. Daher ist die Sauerstoffspeicherung durch Grenzflächenoxidation bei großen Partikeln kinetisch gehemmt (10–100 nm).

Es ist auffällig, dass diese Hemmung der Pd-Oxidation großer Partikel sich direkt in den MB-Titrationsexperimenten widerspiegelt. Abbildung 4 zeigt einen direkten Vergleich des CO<sub>2</sub>-Signals während der ersten Pulse eines MB-Titrationsexperiments auf zwei verschiedenen Proben mit kleinen



**Abbildung 4.** Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Bildung während der ersten CO-Pulse eines Titrationsexperiments mit CO auf voroxidierten Pd/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Modellkatalysatoren mit unterschiedlich großen Pd-Partikeln.

(4 nm) und großen Teilchen (90 nm). Das CO<sub>2</sub>-Signal während des ersten CO-Pulses, das direkt proportional zur absoluten Menge an auf der metallischen Pd-Oberfläche chemisorbiertem Sauerstoff ist, ist bei den großen Teilchen bedeutend größer. Hingegen ist die CO<sub>2</sub>-Bildung mit Sauerstoff aus Pd-Oxid, die sich in den anschließenden Pulsen zeigt, bei den großen Teilchen langsamer als bei den kleinen. Dies belegt erneut die geringe Oxidation dieser Teilchen. (Man beachte aber, dass selbst die größten Teilchen eine geringfügige Oxidbildung eingehen. Dies kann seine Ursache darin haben, dass bestimmte Oberflächenbereiche wie (100)-Flächen, Stufen oder Defekte leichter zu oxidieren sind; auch Grenzflächenoxidation am Umfang der Partikel kann nicht ausgeschlossen werden; siehe Lit. [11–14].)

Zusammenfassend resultiert der grenzflächenkontrollierte Oxidationsmechanismus von Pd-Nanopartikeln auf einem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Träger in einer starken Größenabhängigkeit des Oxidations- und Reduktionsverhaltens: Partikel, die kleiner als 3 nm sind, können vollständig bis zur Zusammensetzung PdO oxidiert werden, wohingegen mittlere Partikel von 4 bis 10 nm Größe nur teilweise oxidiert werden können, wobei zuerst einmal die Partikel-Träger-Grenzfläche beteiligt ist. Bei den größten der untersuchten Partikel (im Bereich zwischen 10 und 100 nm) ist die Bildung des Pd-Grenzflächenoxids kinetisch stark gehemmt, wofür ein langsamer Ionen-transport entlang der Grenzfläche als Grund angenommen wird.

Die Bildung des Grenzflächenoxids ist unter experimentellen Bedingungen vollständig umkehrbar. Es können viel größere Mengen von Sauerstoff aufgenommen und wieder abgegeben werden als anhand der Aufnahmefähigkeit des reinen Chemisorbats auf Pd-Metall zu erwarten wäre. Die Abhängigkeit der gesamten aufnehmbaren Sauerstoffmenge von der Partikelgröße hat einen großen Einfluss auf den Sauerstoffspeichermechanismus. Vor allem führt es zur Ausbildung eines deutlichen Maximums in der Sauerstoffaufnahme pro Einheitsfläche des Systems als Funktion der aufgetragenen Menge an Pd-Metall: Bei niedrigen Metallbedeckungen und damit kleinen Partikeln ist die Oxidation sehr einfach, aber die gesamte Sauerstoffaufnahme-kapazität ist limitiert durch die geringe Menge an verfügbarem Pd pro Einheitsfläche des Katalysators (es sei nochmals darauf hingewiesen, dass es nicht möglich ist, die Sauerstoffaufnahme-kapazität des Systems dadurch zu erhöhen, dass man die Partikeldichte erhöht, weil es dann bei der Oxidation durch die Anwesenheit von Sauerstoff zum Sintern der Partikel kommt).<sup>[33]</sup> Bei hohen Metallbedeckungen und damit großen Partikeln ist zwar die Menge an Pd pro Einheitsfläche groß, aber die Bildung des Pd-Oxids ist jetzt kinetisch gehemmt. Das Maximum der Sauerstoffaufnahme wird bei mittlerer Pd-Bedeckung der Proben beobachtet: Hier sind die Partikel groß genug, um vergleichsweise große absolute Mengen an Grenzflächenoxid zu bilden, aber sie sind immer noch klein genug, damit keine starke kinetische Hemmung der Oxidbildung eintritt.

Dieser Mechanismus der Sauerstoffspeicherung und die damit verbundene Größenabhängigkeit lassen einen wichtigen Einfluss auf die Kinetik von Oxidations- und Reduktionsreaktionen auf dieser Modelloberfläche erwarten – und

zwar insbesondere unter instationären Reaktionsbedingungen. Es ist anzunehmen, dass ähnliche Effekte auch bei anderen trägerfixierten Partikeln gefunden werden können. Daher ist es sehr gut möglich, dass das teilchengrößenabhängige Oxidations- und Reduktionsverhalten ein wichtiges Phänomen ist, das in der Entwicklung realistischer mikrokinetischer Modelle berücksichtigt werden muss.

- [1] *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, 1997.
- [2] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principle and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
- [3] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E. E. Latta, *Surf. Sci.* **1977**, *65*, 235.
- [4] R. Imbihl, J. E. Demuth, *Surf. Sci.* **1986**, *173*, 395.
- [5] S.-L. Chang, P. A. Thiel, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2071.
- [6] X. Guo, A. Hoffman, J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5787.
- [7] V. A. Bondzie, P. Kleban, D. J. Dwyer, *Surf. Sci.* **1996**, *347*, 319.
- [8] E. H. Voogt, A. J. M. Mens, O. L. J. Gijzeman, J. W. Geus, *Surf. Sci.* **1997**, *373*, 210.
- [9] F. P. Leisenberger, G. Koller, M. Sock, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, B. Klötzer, K. Hayek, *Surf. Sci.* **2000**, *445*, 380.
- [10] V. A. Bondzie, P. H. Kleban, D. J. Dwyer, *Surf. Sci.* **2000**, *465*, 266.
- [11] G. Zheng, E. I. Altman, *Surf. Sci.* **2000**, *462*, 151.
- [12] G. Zheng, E. I. Altman, *Surf. Sci.* **2002**, *504*, 253.
- [13] E. Lundgren, G. Kresse, C. Klein, M. Borg, J. N. Andersen, M. De Santis, Y. Gauthier, C. Konvicka, M. Schmid, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 246103.
- [14] M. Todorova, E. Lundgren, V. Blum, A. Mikkelsen, S. Gray, J. Gustafson, M. Borg, J. Rogal, K. Reuter, J. N. Andersen, M. Scheffler, *Surf. Sci.* **2003**, *541*, 101.
- [15] E. Lundgren, J. Gustafson, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, A. Stierle, H. Dosch, M. Todorova, J. Rogal, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 046101.
- [16] M. Todorova, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 195403.
- [17] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl, *Science* **2000**, *287*, 1474.
- [18] G. Zheng, E. I. Altmann, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1048.
- [19] B. L. M. Hendriksen, S. C. Bobaru, J. W. M. Frenken, *Surf. Sci.* **2004**, *552*, 229.
- [20] T. Schalow, M. Laurin, B. Brandt, S. Schauer mann, S. Guimond, H. Kuhlenbeck, D. E. Starr, S. K. Shaikhutdinov, J. Libuda, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7601.
- [21] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231.
- [22] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* **2000**, *39*, 25.
- [23] T. P. St. Clair, D. W. Goodman, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 5.
- [24] H.-J. Freund, M. Bäumer, J. Libuda, T. Risse, G. Rupprechter, S. Shaikhutdinov, *J. Catal.* **2003**, *216*, 223.
- [25] J. Libuda, H.-J. Freund, *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *57*, 157.
- [26] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, Oxford, 1988.
- [27] M. P. D'Evelyn, R. J. Madix, *Surf. Sci. Rep.* **1984**, *3*, 413.
- [28] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, A. W. Kleyn, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13021.

- [29] A. W. Kleyn, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 87.
- [30] W. Weiss, W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* **2002**, *70*, 1.
- [31] C. Lemire, R. Meyer, V. Henrich, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2004**, *572*, 103.
- [32] R. Meyer, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Z. Phys. Chem.* **2004**, *218*, 905.
- [33] T. Schalow, B. Brandt, D. E. Starr, M. Laurin, S. Schaueremann, S. K. Shaikhutdinov, J. Libuda, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2006**, *107*, 189.
- [34] T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 1267.
- [35] T. Engel, G. Ertl in *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol. 4* (Hrsg.: D. A. King, D. P. Woodruff), Elsevier, Amsterdam, **1982**, S. 73.
- [36] T. Schalow, B. Brandt, S. Schaueremann, J. Libuda, H.-J. Freund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [37] B. Huber, P. Koskinen, H. Häkkinen, M. Moseler, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 44.