

**Untersuchungen von Reaktionsmechanismen
auf Oberflächen
mittels Rastertunnelmikroskopie**

**Die atomar aufgelösten
Oxidationsreaktionen von
Kohlenmonoxid und Wasserstoff
auf Platin(111)**

*Im Fachbereich Chemie der
Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation*

von

**STEPHAN VÖLKENING
aus Hannover**

Berlin, Januar 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1996 bis Januar 1999 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl und Dr. J. Winterlin durchgeführt.

Erster Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Einleitung	1
1.1	Motivation - Kinetik auf atomarer Ebene.....	1
1.2	Stand der Forschung.....	2
1.3	Gegenstand der Arbeit.....	3
Kapitel 2	Experimentelles	5
2.1	Das Temperatur-variable STM.....	6
2.2	Das Hochgeschwindigkeits-STM.....	7
2.3	Präparation des Platinkristalls.....	7
2.4	Gase.....	8
2.5	Fehlerbetrachtung.....	8
Kapitel 3	CO-Oxidation auf Pt(111)	10
3.1	Einführung - Literatur und Motivation.....	10
3.2	Experimentelles.....	12
3.2.1	Ausführung der Experimente.....	12
3.2.2	Generierung der (2x2)-O-Struktur.....	13
3.3	Qualitative Beobachtungen.....	14
3.4	Der Einfluß der Tunnelspitze.....	17
3.5	Quantitative Auswertung.....	21
3.5.1	Auswerteverfahren.....	21
3.5.2	Fehlerbetrachtung.....	22
3.5.3	Ergebnisse - Das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz.....	23
3.6	Temperaturabhängigkeit der CO-Oxidation.....	29
3.7	Monte-Carlo-Simulationen - Die Rolle der Sauerstoffverteilung.....	36
3.7.1	Einführung.....	36
3.7.2	Literatur.....	36
3.7.3	Das erste Modell.....	38
3.7.3.1	Die Form der Phasengrenze.....	38
3.7.3.2	Ergebnisse des ersten Modells.....	41
3.7.4	Das zweite Modell.....	44
3.7.4.1	Koordinationsabhängigkeit der Reaktivität.....	44
3.7.4.2	Ergebnisse des zweiten Modells.....	47
3.7.4.3	Bedeutung und Einfluß der Größen ΔE^* und ε	53
3.7.5	Zusammenfassung und Diskussion.....	54

3.8	Der Einfluß von CO.....	57
3.8.1	Einführung einer CO-O-Repulsion.....	57
3.8.2	Warum reagieren CO und O nur an den Inselrändern?.....	59
3.9	Diskussion des Reaktionsablaufs.....	66
3.10	Messungen bei Raumtemperatur.....	68
3.10.1	Experimentelles.....	69
3.10.2	Ergebnisse.....	69
3.11	Diskussion - die CO-Oxidation unter "realen" Bedingungen.....	74
3.12	Zusammenfassung.....	76
Kapitel 4	Das System O/H/H₂O auf Pt(111).....	78
4.1	Einleitung.....	78
4.1.1	Historisches.....	78
4.1.2	Motivation und Vorgehensweise.....	79
4.2	Die Reaktion zwischen Wasser und Sauerstoff.....	81
4.2.1	Literatur.....	81
4.2.2	Experimentelles.....	82
4.2.3	Ergebnisse.....	82
4.2.4	Diskussion.....	86
4.2.4.1	Die Hydroxylspezies OH.....	86
4.2.4.2	Der Adsorptionsplatz von OH.....	88
4.2.4.3	Adsorptionsstrukturen von OH.....	89
4.2.4.4	Der Reaktionsmechanismus.....	91
4.2.5	Zusammenfassung.....	95
4.3	Die Reaktion von OH mit Wasserstoff.....	96
4.3.1	Ergebnisse.....	96
4.3.2	Die lokale Bedeckung von OH.....	102
4.3.3	Die unterschiedlichen Phasen bei der Umwandlung von OH zu H ₂ O.....	103
4.3.4	Der Reaktionsmechanismus.....	106
4.3.5	Zusammenfassung.....	109
4.4	Die Wasserstoff-Oxidation auf Pt(111).....	110
4.4.1	Einleitung und Literatur.....	110
4.4.2	Die atomar aufgelöste Reaktion.....	111
4.4.3	Die Intermediate der Reaktion.....	114
4.4.4	Die Reaktion auf einem größeren Maßstab.....	116
4.4.5	Der Mechanismus der Reaktion zwischen Sauerstoff	

	und Wasserstoff.....	120
4.4.6	Autokatalytisches Verhalten bei der Wasserstoff-oxidation auf Pt(111).....	127
4.4.7	Rechtfertigung des Modells aus Kapitel 4.4.5.....	132
4.4.8	Diskussion des Modells an Hand von Literaturergebnissen.....	133
4.5	Die Wasserstoff-Oxidation oberhalb von 170 K.....	136
4.5.1	Einleitung.....	136
4.5.2	Ergebnisse.....	137
4.6	Zusammenfassung.....	142
Kapitel 5	Vergleich zwischen der Oxidation von CO und H auf Pt(111).....	144
Kapitel 6	Abschließende Beurteilung.....	146
Kapitel 7	Kurzfassung der Ergebnisse.....	147
Anhang A		
A.1	Die Anwendung von Monte-Carlo-Methoden auf dynamische Prozesse.....	151
A.2	Die Simulation der CO-Oxidation.....	153
A.3	Verwendete Größen und Abkürzungen.....	158
	Literatur.....	160
Danksagung		
Lebenslauf		

Danksagung

Ich danke allen Mitarbeitern des Fritz-Haber-Instituts, die mich bei der Entstehung dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonders dankbar bin ich Prof. G. Ertl und Dr. Joost Wintterlin, die mir im Juni 1996 die Möglichkeit gaben, in einem Kreis hervorragender Wissenschaftler zu forschen und dabei auch eigenen Ideen nachgehen zu können. Ihr stetes Interesse, die hervorragende Unterstützung und Förderung in vielerlei Hinsicht haben diese Arbeit erst ermöglicht.

Den vielen Kollegen, Freunden und meiner Familie, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen, mir Hilfestellung gaben, mich in die Geheimnisse der Rastertunnelmikroskopie einführten, mit denen ich interessante Projekte durchgeführt und zudem eine schöne Zeit verbracht habe, sei herzlichst gedankt:

Kolja Bedürftig	Alexander Bittner	Prof. Christmann	Klaus Grabitz
Marco Guenther	Georg Heyne	Prof. Jacobi	Ton Janssens
Heinz Junkes	Margret Kampling	Viola Kirchner	Katharina Krischer
Waruno Mahdi	Javier Mendez	Herbert Over	Ingeborg Reinhardt
Steffen Renisch	Christian Sachs	Rolf Schuster	Stefan Schwegmann
Ari Seitsonen	Johannes Trost	Tomaso Zambelli	

Ich danke weiter allen MitarbeiterInnen der Werkstätten, des Elektroniklabors, von PP&B, der Verwaltung und des Sekretariats, die durch ihre oftmals unbürokratische Hilfe zu einer sehr guten Atmosphäre und effektiven Arbeit beitragen.

Schließlich sei der *Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e.V.* und dem *Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)* für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Lebenslauf

Stephan Völkening

14.12.71 geboren in Hannover

Schulbildung in Hannover

1978 - 1982 Grundschule Vinnhorst

1982 - 1984 Orientierungsstufe Entenfangweg

1984 - 1991 Gymnasium Lutherschule

29.05.91 Erlangen der Allgemeinen Hochschulreife

Weitere Ausbildung in Hannover

01.10.91 Immatrikulation an der Universität Hannover
im Fach Chemie (Diplom)

22.09.93 Vordiplom

11.12.95 - 05.06.96 Anfertigung der Diplomarbeit im Fachbereich
Physikalische Chemie bei Prof. R. Imbihl über
das Thema *Untersuchungen zum elektrokataly-
tischen Effekt an Platin/YSZ-Elektroden*

05.06.96 Diplom

in Berlin

15.06.96 Beginn der Arbeit zur Dissertation am *Fritz-Haber-
Institut der Max-Planck-Gesellschaft* in Berlin unter
der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl und Dr. J. Wintterlin

Abstract

Application of temperature-variable scanning tunneling microscopy (STM) for investigations of heterogeneous catalyzed reactions is demonstrated. By atomic resolution insight into the microscopic processes of the reactions was obtained. New results are presented on the oxidation reactions of carbon monoxide and hydrogen on Pt(111).

CO+O

Kinetic parameters were determined by *in situ* following the reaction between preadsorbed oxygen atoms with CO (237-274 K). In this way it was able to verify the macroscopic kinetics on the basis of experimental information about the atomic scale. During the reaction a phase separation into a pure CO- and a mixed O-CO-phase was observed. The reaction preferentially takes place at the phase boundaries. Monte Carlo simulations reproduced the experimental observations.

H+O

It was demonstrated that the mechanism of the water forming reaction changes qualitatively at the water desorption temperature T_{des} (170 K). Below this temperature water acts as an autocatalytic species by reacting with oxygen to a hydroxyl intermediate (OH). The autocatalytic mechanism became manifest by observation of reaction fronts, the motion of which was followed with STM. With increasing temperature the residence time of water on the surface and the influence on the reaction decreases until above T_{des} consecutive addition of hydrogen to oxygen applies.