

Zusammenfassung

Bei dem Aufbau des Hochdruck-Rastertunnelmikroskops wurde eine kompakte UHV-Anlage realisiert, in der eine Präparationskammer mit Standard-UHV-Methoden (LEED, TDS, XPS) mit einer zweiten Kammer mit integriertem STM gekoppelt ist. Diese nur ca. 1.5l große STM-Kammer dient als *batch*-Reaktor (vgl. Abschnitt 1.2.1) und erlaubt Tunnelexperimente in einem Druckbereich von UHV-Bedingungen bis 1 bar. Testexperimente an Gold in einer Sauerstoffatmosphäre zeigen, dass mit dem selbstgebauten STM vom *beetle*-Typ auch bei hohen Drücken atomare Auflösung erzielt wird. Zur Ergänzung der Informationen aus den STM-Experimenten können Gasproben aus dem Reaktorvolumen mit Massenspektrometrie analysiert werden. Außerdem ist es möglich, die Oberflächenmethoden der Präparationskammer zur nachgeordneten Charakterisierung der Probe zu nutzen. Somit steht mit dem neuen Aufbau ein Instrument zur Verfügung, mit dem sich Oberflächenreaktionen in einem weiten Druckbereich *in situ* untersuchen lassen.

Auf der Ru(0001)-Oberfläche wurde die Sauerstoffadsorption im UHV mit der bei hohen Drücken verglichen. Bei Raumtemperatur liegt die Sättigungsbedeckung im UHV, wie schon aus früheren Arbeiten bekannt, bei $\theta = 0.5$. Es bildet sich eine $O(1 \times 2)$ -Phase aus, die in drei Rotationsdomänen vorliegt. Ausgehend von dieser Phase wurde mit dem STM das Verhalten bei Raumtemperatur bis zu Drücken von 500 mbar O_2 untersucht. Es bildet sich eine $O(1 \times 1)$ -Phase, die bis auf wenige Lücken dicht geschlossen ist. Im UHV lässt sich eine $O(1 \times 1)$ -Phase nur durch massive O_2 -Dosen bei erhöhter Temperatur oder unter Einsatz stärkerer Oxidationsmittel präparieren. Ursache ist, dass die Dissoziation weiterer O_2 -Moleküle auf der $O(1 \times 2)$ -Phase im UHV kinetisch gehemmt ist.

Auf $RuO_2(110)/Ru(0001)$ wurden, ausgehend von der stöchiometrischen Oberfläche (vgl. Abschnitt 4.3), theoretische Vorhersagen zur Terminierung der Oberfläche bei hohen Sauerstoffdrücken überprüft. Statt der vorhergesagten Struktur, bei der die gesamte Oberfläche von O_{bridge} und O_{cus} bedeckt ist, wurde bei Raumtemperatur eine geordnete $c(2 \times 2)/(2 \times 1)$ -Struktur gefunden, bei der die Bedeckung scheinbar niedriger ist als auf der stöchiometrischen Oberfläche. Thermodesorptionsspektren weisen darauf hin, dass die neue Hochdruckstruktur durch eine kohlenstoffhaltige Spezies verursacht wird. Diese neue Struktur ist auch in einer CO-Atmosphäre stabil und daher katalytisch inaktiv für die CO-Oxidation. Aufgrund von HREELS-Spektren kann allerdings ausgeschlossen werden, dass es sich bei der neuen Struktur um adsorbiertes CO handelt. Als Kohlenstoffquelle für die neue Adsorbatphase kommen Spuren von CO in Frage, die in der Sauerstoffatmosphäre nachgewiesen wurden und eventuell durch Wandreaktionen entstehen. Es ist

deshalb anzunehmen, dass sich diese neue Spezies, bei der es sich möglicherweise um Karbonat handelt, in einer Nebenreaktion bei der CO-Oxidation auf RuO₂(110) bildet und die Oberfläche bei Raumtemperatur vergiftet. Erst oberhalb der Desorptionstemperatur dieser Spezies von 510–580 K wäre dann mit einer stabilen katalytischen Aktivität der Oxidoberfläche für die CO-Oxidation bei hohen Drücken zu rechnen.

In den Experimenten zur Sauerstoffadsorption auf der reinen und oxidierten Rutheniumoberfläche wurden bei hohen Drücken in beiden Fällen Phänomene gefunden, die sich nicht durch eine Temperaturabsenkung im UHV simulieren lassen: Der Übergang von der O(2 × 1)- zur O(1 × 1)-Phase auf der Ru(0001)-Oberfläche ist im UHV kinetisch gehemmt, d.h. bei tiefen Temperaturen wird er noch langsamer. Die Ausbildung einer geordneten c(2 × 2)/(2 × 1)-Phase einer kohlenstoffhaltigen Spezies auf der RuO₂(110)-Oberfläche ist das Ergebnis einer Nebenreaktion, die im UHV auch bei tiefen Temperaturen nicht mit einer höheren Rate ablaufen würde. Damit tritt das *pressure gap* bei dem in dieser Arbeit studierten System deutlicher zu Tage als bei den in der Einleitung erwähnten Untersuchungen, in denen bei hohen Drücken im Wesentlichen die gleichen Phasen gefunden wurden wie im UHV bei tiefen Temperaturen.

Ein endgültiges Verständnis der Prozesse bei der CO-Oxidation auf Ruthenium bei hohen Drücken wird sich nur durch weitere *in-situ*-Studien erzielen lassen. Zum einen steht ein Nachweis der Bildung der RuO₂(110)-Oberfläche unter Reaktionsbedingungen noch aus. Zum anderen scheint der Einfluss von Nebenreaktionen, der durch UHV-Experimente nicht auf einfache Weise berücksichtigt werden kann, auf der Oxidoberfläche erheblich zu sein.