

---

## Wasserstoffoxidation auf Rhodium(111)

---

Nachdem die Wasserstoffoxidation auf Platin(111) bei niedrigen Temperaturen untersucht und das in Kapitel 3.1 auf Seite 24 beschriebene Reaktionsschema (II,III) bestätigt wurde, soll in diesem Kapitel untersucht werden, ob das Modell auch die Wasserstoffoxidation auf anderen Oberflächen beschreibt. Insbesondere könnten durch den katalytischen Einfluß von Wasser unterhalb seiner Desorptionstemperatur auch auf anderen Oberflächen neue Tieftemperatur-Reaktionskanäle gefunden werden. Da sich Wasserstoff in Palladium, dem platinähnlichsten Element, interstitiell löst<sup>1</sup>, und daher für die Wasserstoffoxidation auf dieser Fläche zusätzliche Effekte berücksichtigt werden müssen, erschien Palladium weniger günstig. Ein Element, das ebenfalls große Ähnlichkeiten mit Platin aufweist, das aber nicht die hohe Löslichkeit für Wasserstoff besitzt, ist Rhodium.

Für weitere Untersuchungen wurde daher die Rhodium(111)-Fläche ausgewählt. Da die Strukturen der Sauerstoffphasen auf dieser Fläche noch nicht endgültig geklärt sind, werden in Kapitel 4.1 zunächst auf die Adsorbatstrukturen des Sauerstoffs auf Rh(111) eingegangen und STM-Strukturuntersuchungen vorgestellt. In Kapitel 4.2 wird dann die Reaktion des Systems Rh(111)-Sauerstoff mit Wasserstoff mit zeitaufgelösten STM-Messungen untersucht. In der Diskussion in Kapitel 4.3 werden die Unterschiede zur Wasserstoffoxidation auf Pt(111) herausgearbeitet.

---

<sup>1</sup>Vgl. [115] und die dort angegebenen Literaturverweise.

## 4.1 Sauerstoffphasen auf Rhodium(111)

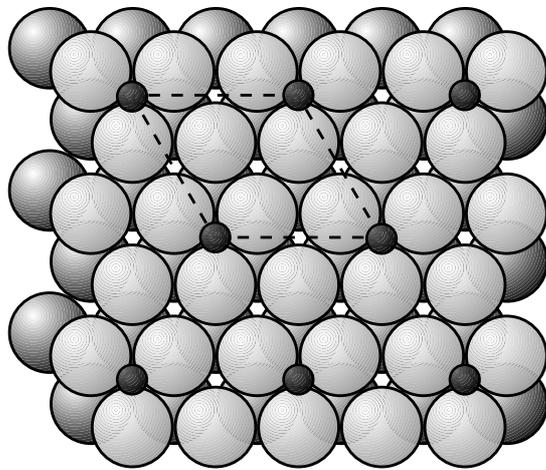
In diesem Kapitel wird auf die Struktur der Sauerstoffphasen auf Rh(111) eingegangen. Dazu wird zunächst ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung gegeben, danach werden eigene STM-Experimente vorgestellt, die einen wichtigen Beitrag für die Strukturdiskussion der Sauerstoffphase liefern.

### 4.1.1 Bisherige Untersuchungen der Sauerstoffphasen

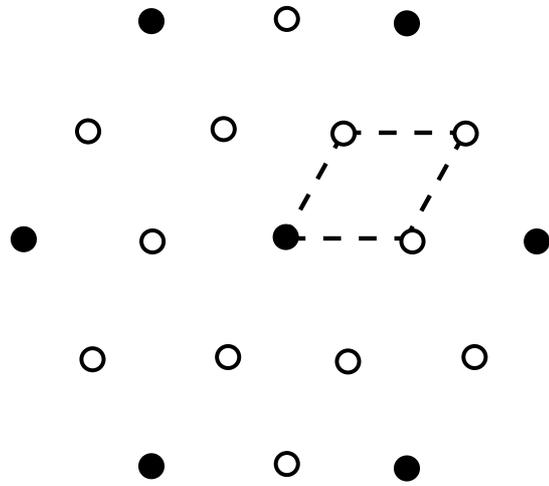
Die ersten Strukturuntersuchungen des System Sauerstoff-Rh(111) wurden von Grant und Haas 1970 durchgeführt [116]. Durch LEED-Experimente fanden sie, daß Sauerstoff auf dieser Fläche eine  $(2 \times 2)$ -Struktur bildet. In den darauffolgenden Jahren wurde die Existenz einer Rh(111)- $(2 \times 2)$ O-Struktur bei Temperaturen über  $T = 150$  K bestätigt [59, 60, 117–121]. Erstmals schlugen Castner und Somorjai [117] vor, daß es auf Rh(111), anders als auf Pt(111), auch eine  $(2 \times 1)$ O-Struktur geben könnte. Da es drei Rotationsdomänen der  $(2 \times 1)$  Struktur gibt, ist es nicht möglich, diese durch das LEED-Beugungsmuster von der  $(2 \times 2)$ -Struktur zu unterscheiden (Abb. 4.1 und 4.2). Da die LEED-I-V-Kurven beider Strukturen nahezu identisch sind [121, 122], ist auch eine Klärung durch eine LEED-Strukturanalyse schwierig. Trotz dieser Schwierigkeiten bestätigten Schwegmann und Over [119, 120, 123, 124] durch eine LEED-Strukturanalyse die Existenz einer  $(2 \times 1)$ O-Struktur. Durch weitere Untersuchungen des Systems mit Helium-Atomstreuung [120] fanden Over et al. [120], daß bei  $T = 280$  K ein Phasenübergang der  $(2 \times 2)$ -Sauerstoffstruktur stattfindet, dessen Existenz schon in früheren Arbeiten vorgeschlagen wurde [125]. Oberhalb von 280 K ist nur die  $(2 \times 1)$ O-Phase stabil, eine geordnete  $(2 \times 2)$ O-Phase existiert in diesem Temperaturbereich nicht. Erst unterhalb von 280 K kann zusätzlich auch eine  $(2 \times 2)$ O-Struktur beobachtet werden. Schwegmann et al. führen weitere experimentelle Befunde aus der Literatur für die Existenz einer  $(2 \times 1)$ O- neben der  $(2 \times 2)$ O-Struktur an [123]. So zeigen die Intensitäten der halbzahlige LEED-Reflexe als Funktion der Sauerstoffdosis bei  $\approx 1$  L ein Maximum, dann ein Minimum, und bei höheren Dosen ( $> 20$  L) ein weiteres Maximum [119, 121, 124–126]. Nimmt man an, daß das erste Maximum der vollständigen Bedeckung der Rh(111)-Fläche mit der  $(2 \times 2)$ O-Struktur und das zweite Maximum der vollständigen Bedeckung mit der  $(2 \times 1)$ O-Struktur entspricht, so ist dieses Ergebnis verständlich. Das Argument wird zusätzlich unterstützt durch Ergebnisse von AES-Untersuchungen von Thiel et al. [125]. Diese Autoren zeigten, daß die Sauerstoffbedeckung im ersten Maximum die Hälfte der Sättigungsbedeckung ist. Da die Maximalbedeckung der  $(2 \times 2)$ -Struktur ( $\Theta = 1/4$ ) die Hälfte der Maximalbedeckung der  $(2 \times 1)$ -Struktur ( $\Theta = 1/2$ ) beträgt, ergibt sich ein konsistentes Gesamtbild. Castner et al. [117] beobachteten

beim Dosieren von Sauerstoff auf die Rh(111)-Fläche bei  $T = 210$  K anisotrop-längliche halbzahligen LEED-Reflexe. Auch dieses Phänomen kann durch  $(2 \times 1)$ -Domänen, die durch Antiphasengrenzen voneinander getrennt sind, erklärt werden. Auch die Verteilung der durch Ionenbeschuß desorbierten O-Atome der Sauerstoffphase in der Sättigungsbedeckung kann am besten durch die Annahme einer  $(2 \times 1)$ -Domänen-Struktur simuliert werden [127]. Schließlich bestätigen LEED-Berechnungen [118, 120, 128] und Helium-Atomstreuung [120] direkt die Existenz der  $(2 \times 1)$ -Struktur, die bis zur Desorptionstemperatur von Sauerstoff stabil ist.

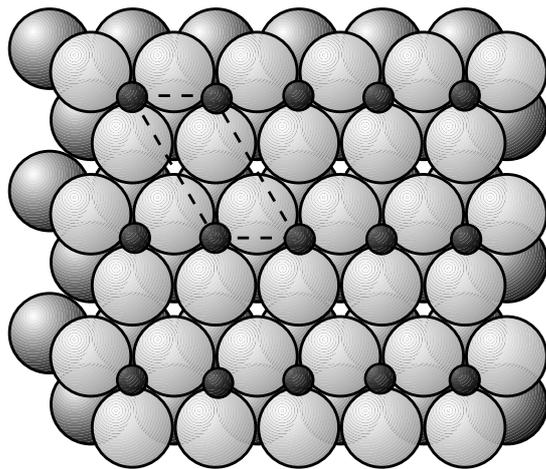
Im Gegensatz zu diesen Befunden zeigen STM-Studien von Xu und Ng [129, 130] bei Raumtemperatur nur eine  $(2 \times 2)$ -Struktur, eine  $(2 \times 1)$ -Struktur wurde nicht gefunden. Da nach Over et al. das System Sauerstoff-Rhodium(111) bei  $T = 280$  K einen Phasenübergang aufweist, der die Existenz von  $(2 \times 2)$ O oberhalb von 280 K ausschließt, ist das Ergebnis von Xu und Ng nicht verständlich und die Frage nach der Existenz einer  $(2 \times 1)$ -Phase wieder offen. Im folgenden Kapitel werden STM-Beobachtungen der Sauerstoffphasen auf Rh(111) vorgestellt, die einen klärenden Beitrag zu dieser Diskussion darstellen.



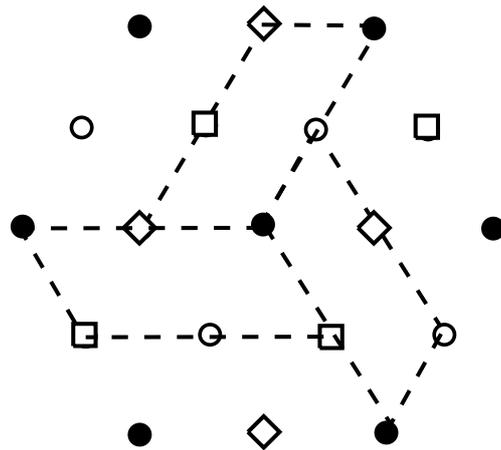
(a)  $(2 \times 2)$ -O Struktur.



(b) Beugungsbild der  $(2 \times 2)$ -Struktur (o) mit Grundgitterreflexen (•).



(c)  $(2 \times 1)$ O-Struktur.



(d) Beugungsbild der  $(2 \times 1)$ -Struktur (o) mit Grundgitterreflexen (•).

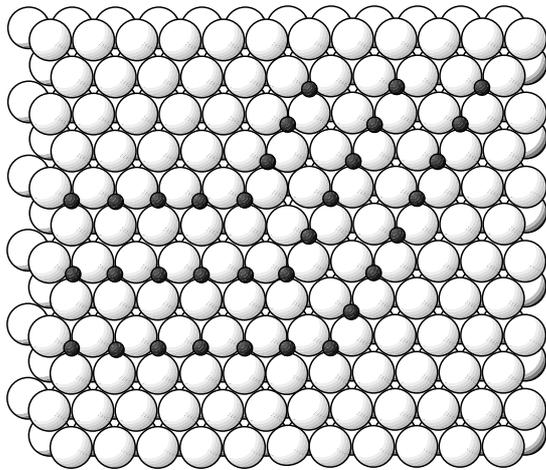
**Abb. 4.1:** a) und c) Die  $(2 \times 2)$ - und die  $(2 \times 1)$ -Struktur von O/Rh(111). Die kleinen Kugeln stellen O-Atome dar, die auf den fcc-Plätzen des Rhodium-Gitters sitzen (große Kugeln); b) und d) Die Beugungsbilder der  $(2 \times 2)$  und der  $(2 \times 1)$ -Struktur von O/Rh(111). Markiert zusätzlich die Grundgitterreflexe der Rh(111)-Fläche (•). In d) sind drei rotierte Domänen mit den jeweiligen Einheitszellen dargestellt. Da die Beugungsmuster der  $(2 \times 2)$ - und der  $(2 \times 1)$ -Struktur identisch sind, kann man aufgrund des LEED-Beugungsmusters allein nicht feststellen, welche Phase vorliegt. Aus [124, 131].

### 4.1.2 Charakterisierung der Sauerstoffphasen durch STM

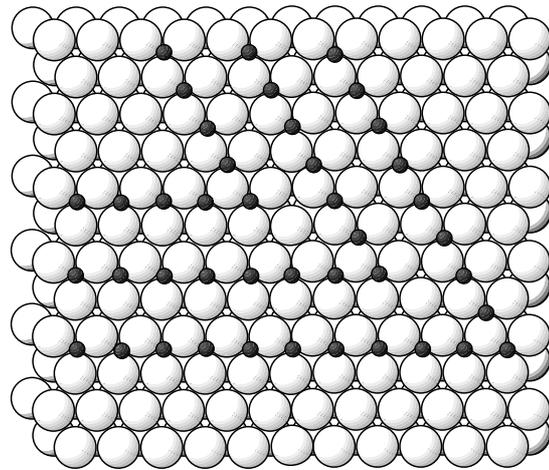
Eine Strukturaufklärung mit dem STM als Untersuchungsmethode im Realraum ist nur sehr eingeschränkt möglich. Insbesondere gelingt es nicht, die Struktur eines Adsorbats im Sinne einer genauen Festlegung von Atompositionen herauszufinden. Bei dem System O/Rh(111) stehen jedoch nur zwei Strukturarten zur Diskussion, die auch in STM-Bildern zu unterscheiden sein sollten. Die  $(2 \times 2)$ O-Phase (Abb. 4.1a) weist eine hexagonale, die  $(2 \times 1)$ O-Phase (Abb. 4.1b) eine lineare Struktur auf. Im Gegensatz zur  $(2 \times 2)$ -Struktur, die nur eine Translations-Domänengrenze besitzt, existieren bei der  $(2 \times 1)$ -Struktur zusätzlich Rotations-Domänengrenzen, die in STM-Bildern durch die unterschiedliche Orientierung gut zu unterscheiden sein sollten. Da die Rh(111)-Oberfläche eine dreizählige Symmetrie aufweist, die  $(2 \times 1)$ -Struktur aber nur zwei Symmetrieachsen besitzt, gibt es insgesamt drei Rotationsdomänen der  $(2 \times 1)$ O-Struktur. Zwei Rotations-Domänengrenzen sind in Abb. 4.2a und b dargestellt. Zusätzlich existiert noch eine Translations-Domänengrenze, die durch die Verschiebung zweier  $(2 \times 1)$ -Strukturen, die gegeneinander nicht rotiert sind, um einen Grundgittervektor entsteht. Das Strukturmodell einer Translations-Domänengrenze ist in Abb. 4.2c gezeigt. Eine Kombination aus Rotation und anschließender Translation um einen Grundgittervektor ergibt keinen neuen Typus von Rotations-Domänengrenzen. In Abbildung 4.2d ist gezeigt, daß eine so entstandene Domänengrenze die gleiche Symmetrie wie die nur durch Rotation entstandene Domänengrenze aufweist und daher nicht von dieser zu unterscheiden ist.

Da der dissoziative Haftkoeffizient für Sauerstoff auf Rh(111) auch bei hohen Temperaturen groß genug ist<sup>2</sup>, kann für die Präparation der Sauerstoffphase im Gegensatz zu Platin auf ein Einkühlen vor der O<sub>2</sub>-Dosierung verzichtet werden. Für die Strukturuntersuchung der Sauerstoffphasen bei Raumtemperatur wurde daher Sauerstoff bei Raumtemperatur auf die gereinigte Rh(111)-Oberfläche dosiert. In Abbildung 4.3 sind hintereinander aufgenommene STM-Aufnahmen der O-Struktur nach dem Dosieren von 30L O<sub>2</sub> bei Raumtemperatur zu sehen. Deutlich zu erkennen sind Domänen mit einem Streifenmuster, die gegeneinander um 60° gedreht sind (Abbildung 4.3e). In Abbildung 4.4 sind Ausschnittsvergrößerungen von Abbildung 4.3b und h dargestellt. Abbildung 4.4a zeigt eine Rotations-Domänengrenze. Die Domäne 1 ist dabei von den beiden Domänen 2 und 3 durch Rotations-Domänengrenzen getrennt. In Abbildung 4.4b ist eine Translations-Domänengrenze als horizontaler Streifen in der unteren Bildhälfte zu erkennen. Auch der parallele Streifen recht oberhalb dieser Linie stellt eine (doppelte) Translations-Domänengrenze dar, die von einem Oberflächendefekt (dunkle Struktur am linken Ende der Translations-Domänengrenze) ausgeht. Die streifenför-

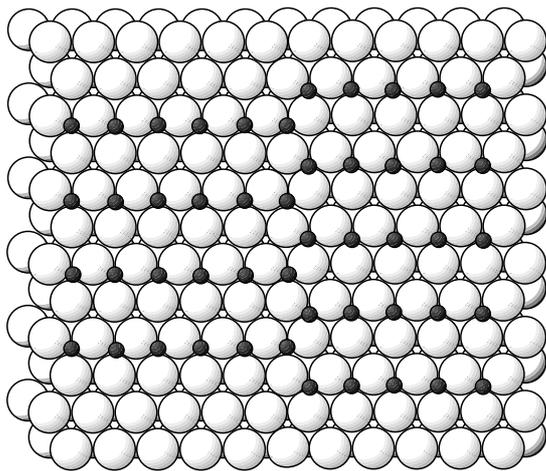
<sup>2</sup>Durch Adsorptionsexperimente bei  $T = 335$  K ermittelten Yates et al. [121] den Anfangs-Haftkoeffizienten von Sauerstoff unter der Annahme einer maximalen O-Bedeckung von  $1/4$  zu  $s_0 = 0,44$  und unter der Annahme einer maximalen O-Bedeckung von  $1/2$  zu  $s_0 = 0,88$ .



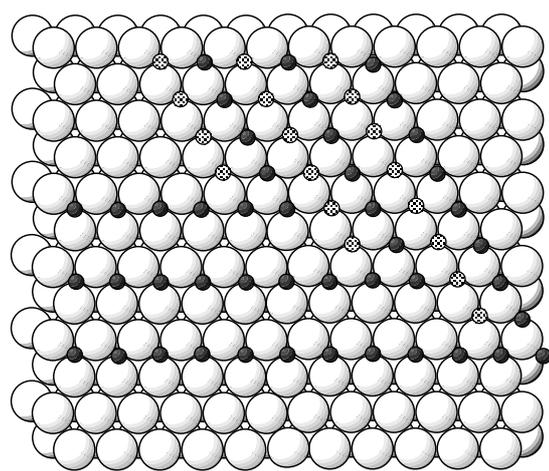
(a) Rotations-Domänengrenze, wobei die rechte Domäne um  $60^\circ$  (gegen den Uhrzeigersinn) gegen die linke Domäne rotiert ist.



(b) Rotations-Domänengrenze, wobei die rechte Domäne um  $120^\circ$  (gegen den Uhrzeigersinn) gegen die linke Domäne rotiert ist.



(c) Translations-Domänengrenze.



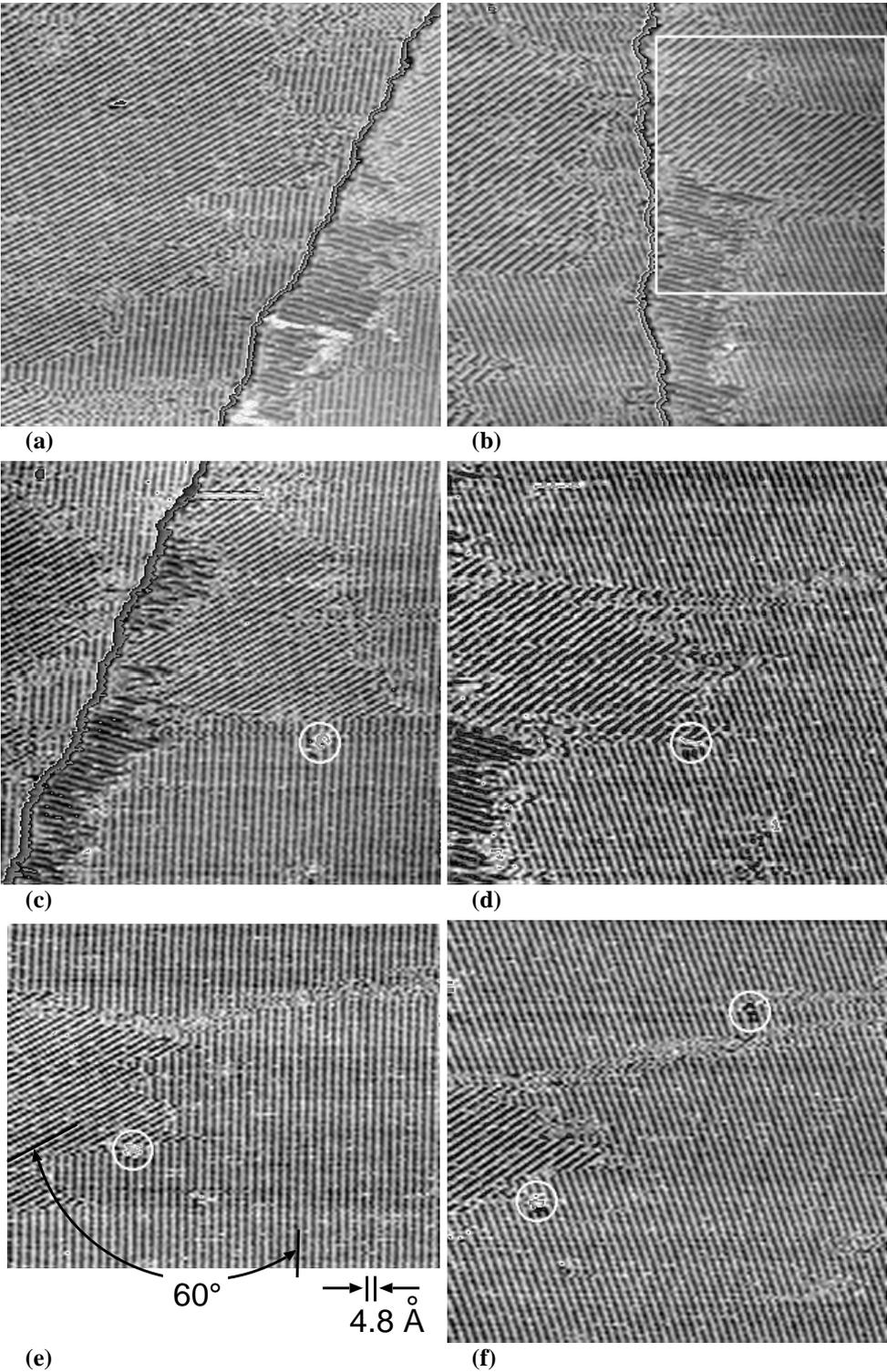
(d) Rotations-Domänengrenze aus (b), wobei eine Domäne um einen Gittervektor verschoben wurde (die alte Position der Domäne ist durch helle Kreise markiert).

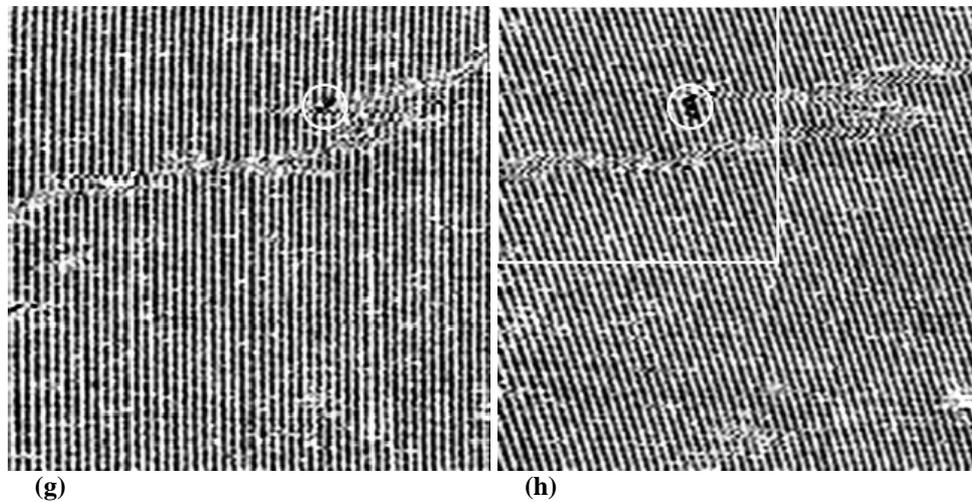
**Abb. 4.2:** Struktur der Domänengrenzen der  $(2 \times 1)$ -Struktur. Es existieren drei Rotationsdomänen, die gegeneinander um  $60^\circ$  (oder  $120^\circ$ ) gedreht sind. Entsprechend ergeben sich Rotations-Domänengrenzen, die in (a) und (b) dargestellt sind. Zusätzlich zu den Rotationsdomänen gibt es zwei Translationsdomänen und eine Translations-Domänengrenze, dargestellt in (c). Die Translation und anschließende Rotation einer Domäne ergibt keinen neuen Typus von Rotations-Domänengrenzen. Als Beispiel ist in (d) die Domänengrenze aus (b) dargestellt, wobei eine Domäne um einen Grundgittervektor verschoben wurde. Die Domänengrenzen in (d) und (b) besitzen die gleiche Symmetrie und sind daher identisch.

mige Struktur in den Domänen zeigt dabei eindeutig, daß es sich hier um eine  $(2 \times 1)$ - und nicht um eine  $(2 \times 2)$ -Struktur des Sauerstoffs handelt. Durch diese STM-Beobachtungen wird direkt die  $(2 \times 1)$ O-Struktur von Sauerstoff bei hohen Bedeckungen bestätigt. Während des Aufnehmens der in Abb. 4.3 dargestellten STM-Bilder wurde die Position des STM nicht verändert. Aufgrund von Temperaturgradienten ergibt sich dennoch eine leichte Drift des STM, die auch zu einer leichten Verzerrung der aufgenommenen Bilder führt. Die in **a**) zu erkennende monoatomare Stufe (diagonale Linie von rechts oben bis Mitte unten) wandert in den folgenden Aufnahmen nach rechts aus dem Rasterbereich. Ab dem Bild **c**) ist die relative Position des Aufnahme Fensters gut an den weiß umkreisten Oberflächendefekten zu verfolgen. Aus der gesamten Serie ist ersichtlich, daß die Domänengrenzen zeitlich fluktuieren. Man kann z.B. die Formänderung der rechten Hälfte der dreieckigen Domäne in Bild **c**) (diagonal gestreifte Domäne in der oberen Bildhälfte, rechts von der Stufe) verfolgen. Dabei scheint sich die Domäne zu verkleinern und wird von der rechts angrenzenden Domäne eingeschnürt.

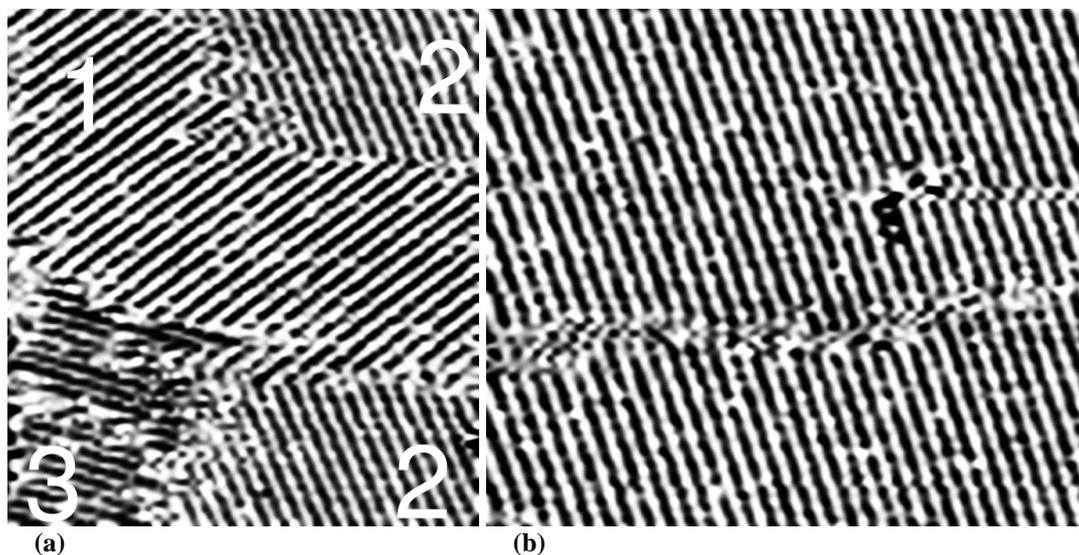
Erhöht man die O-Bedeckung auf der Rh(111)-Fläche langsam und beobachtet dabei die Adsorbatstruktur mit dem STM, so werden ab einer Sauerstoffdosis von etwa 1,5 L Inseln der  $(2 \times 1)$ -Phase abgebildet. Da die  $(2 \times 2)$ O-Phase ( $\Theta = 1/4$ ) einen niedrigeren Bedeckungsgrad als die  $(2 \times 1)$ O-Phase ( $\Theta = 1/2$ ) besitzt, muß die  $(2 \times 2)$ O-Struktur im STM bei niedrigeren Bedeckungen als für die  $(2 \times 1)$ O-Struktur erforderlich abzubilden sein. Die Abbildung einer  $(2 \times 2)$ O-Struktur bei geringen Sauerstoffbedeckungen war bei Raumtemperatur nicht möglich. Untersucht man jedoch die O-bedeckte Rh(111)-Fläche bei tiefen Temperaturen, so ist die Abbildung einer  $(2 \times 2)$ -Struktur möglich. Abbildung 4.5 zeigt eine STM-Aufnahme der  $(2 \times 2)$ O-Phase bei 60 K. Die Präparation der Sauerstoffphase erfolgte dabei durch Dosieren von 1,5 L O<sub>2</sub> bei Raumtemperatur.

In Abbildung 4.6 sind hintereinander aufgenommene STM-Bilder einer durch Adsorption von 4 L bei Raumtemperatur präparierten Sauerstoffphase auf Rh(111) bei  $T = 150$  K zu sehen. Bei dieser Messung wurde ein Wasserstoffdruck von  $p_{\text{H}_2} = 5 \times 10^{-7}$  mbar eingestellt. (Auf die Reaktion der O-Struktur mit Wasserstoff wird im nächsten Kapitel eingegangen.) Diese Bilder zeigen die Existenz der  $(2 \times 1)$ O-Phase bei tiefen Temperaturen, erkennbar an der streifenförmigen Struktur in den Domänen. Entsprechend den drei Rotationsdomänen kommen drei Orientierungen der gestreiften Domänen zueinander vor. Zusätzlich zu sehen sind scharf abgebildete schwarze Punkte an den Rotations-Domänengrenzen, die eine  $(2 \times 2)$ -Struktur aufweisen und sich vorwiegend in Reihen anordnen. Da sich jeweils zwei Rotationsdomänen der  $(2 \times 1)$ O-Phase nahtlos miteinander verbinden lassen (vgl. 4.2 auf S. 84), kann diese Struktur nicht aus Löchern der  $(2 \times 1)$ -Phase an den Domänengrenzen bestehen. Es handelt sich hierbei vielmehr um eine in die Domänengrenze eingelagerte  $(2 \times 2)$ -Struktur. In Abbildung 4.7 ist ein Strukturmodell dieser eingelagerten  $(2 \times 2)$ -Phase gezeigt. Die kleinen dunklen Ku-

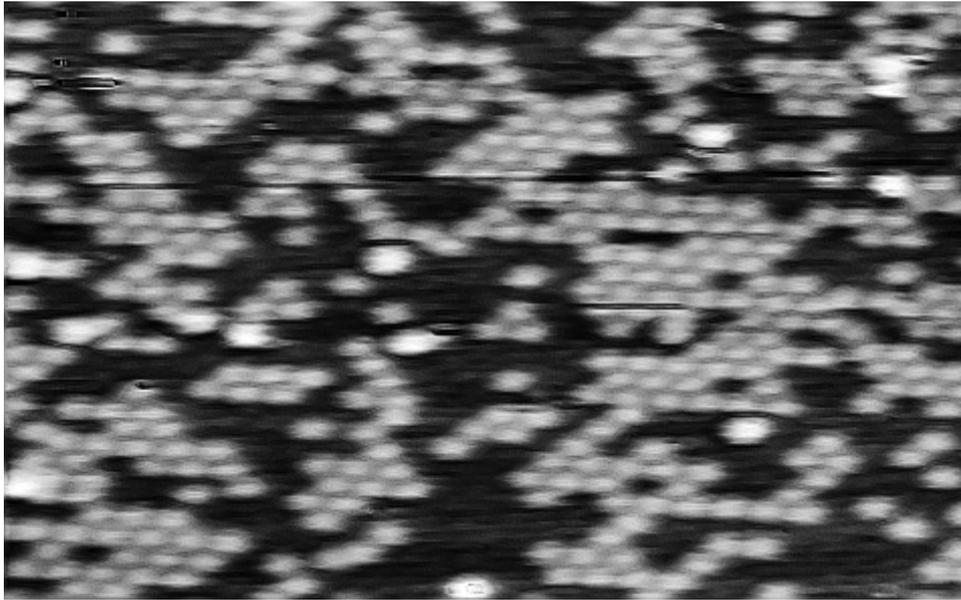




**Abb. 4.3:** Hintereinander aufgenommene STM-Bilder der  $(2 \times 1)\text{O}$ -Struktur auf Rh(111) bei Raumtemperatur. Die Sauerstoffstruktur wurde präpariert durch Dosieren von 30 L  $\text{O}_2$  bei Raumtemperatur. Der markierte Bereich in den Bildern **b**) und **h**) ist in Abb. 4.4 vergrößert dargestellt. Bildgröße  $240 \text{ \AA} \times 240 \text{ \AA}$ ,  $U = +0,21 \text{ V}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ,  $t_y = 83 \text{ s}$ .



**Abb. 4.4:** Details der STM-Bilder in Abb. 4.3b und h. In **a**) sind Rotations-Domänengrenzen, in **b**) Translations-Domänengrenzen zu erkennen. (Strukturmodelle der Domänengrenzen in Abb. 4.2 auf S. 84).



**Abb. 4.5:** STM-Bild der  $(2 \times 2)$ -O-Struktur auf Rh(111) bei  $T = 60$  K. Die Phase wurde präpariert durch Dosieren von  $1,5 \text{ L O}_2$  bei  $T = 320$  K. Bildgröße  $180 \text{ \AA} \times 110 \text{ \AA}$ ,  $U = -0,86 \text{ V}$ ,  $I = 2,0 \text{ nA}$ .

geln entsprechen dabei den Sauerstoffatomen in der  $(2 \times 1)$ -Phase, die Sauerstoffatome der  $(2 \times 2)$ O-Struktur sind als helle Kreise dargestellt. Durch die Symmetrieachse der Rotations-Domänengrenze ist eine Vorzugsrichtung gegeben, in deren Richtung sich die O-Atome der  $(2 \times 2)$ -Phase linear anlagern können.

Die hier vorgestellten STM-Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse von Over et al. [120, 123, 124], nach denen bei Raumtemperatur auf der Rh(111)-Fläche nur eine geordnete Sauerstoffphase mit  $(2 \times 1)$ -Struktur existiert. Bei tiefen Temperaturen existiert zusätzlich noch eine  $(2 \times 2)$ O-Struktur.

## 4.2 Die Reaktion zu Wasser

In diesem Kapitel wird die Reaktion der Sauerstoffphasen mit Wasserstoff zu Wasser untersucht. Dafür wird zuerst ein Überblick über die bisherigen Untersuchungen dieser Reaktion gegeben. Daran anschließend werden STM-Untersuchungen dieser Reaktion vorgestellt.

### 4.2.1 Stand der Forschung

Die erste Untersuchung der Reaktion



auf Rh(111) wurde von Yates et al. [121] durchgeführt. Nach Dosieren von 8,2L O<sub>2</sub> bei  $T = 100\text{K}$  und anschließendem Heizen auf 300K waren im LEED-Beugungsbild  $(2 \times 2)$ -Reflexe zu sehen. Nach Abkühlen auf 90K wurde ein H<sub>2</sub>-Druck von  $p_{\text{H}_2} = 4 \times 10^{-7}$  mbar eingestellt. Die Probe wurde dann auf sukzessiv erhöhte Temperaturen geheizt und dabei die Intensität der halbzahligen LEED-Reflexe als Funktion der Temperatur jeweils nach Abkühlen auf 90K gemessen. Dadurch, daß die Reflexintensitäten immer bei  $T = 90\text{K}$  gemessen wurden, kann ein thermischer Einfluß bei der Messung ausgeschlossen werden. Da die Intensität der halbzahligen Reflexe proportional zur Sauerstoffbedeckung der Fläche ist<sup>3</sup>, wird die Reaktion zu Wasser durch einen Abfall der Intensität angezeigt. Yates et al. bestimmten so die Einsatztemperatur von Reaktion (4.1) zu  $T = 275\text{K}$ .

Schwegmann und Over [120, 124] stellten in LEED-Experimenten ab 180K einen Abfall der Intensität der  $(2 \times 2)$ -Beugungsreflexe beim Heizen der  $(2 \times 2)\text{O}$ -Struktur fest. Nach Durchlaufen eines Minimums bei 230K steigt die Intensität wieder an, um nach einem Maximum bei  $\approx 270\text{K}$  wieder abzusinken. Allerdings ist dieses Verhalten beim Abkühlen der Probe nicht reversibel; die Intensität steigt dann stetig an, ohne ein Minimum zu durchlaufen. Dieses Verhalten, das durch Experimente mit Helium-Atomstreuung (HAS) reproduziert wurde, wird von Over et al. durch zwei Effekte erklärt. Das Minimum bei 230K entsteht durch die Reaktion der  $(2 \times 2)\text{O}$ -Struktur zu Wasser. Durch die exotherme Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff aus dem Restgas zu H<sub>2</sub>O ab 180K wird die Ordnung der O-Struktur in der näheren Umgebung gestört. Dadurch kommt es zu einem Abfall der LEED-Intensität. Durch Ordnungsprozesse bei höheren Temperaturen steigt die Intensität dann wieder an. Durch einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang bei 280K, von dem schon Thiel et al. [125] berichtet hatten, kommt es dann zum vollständigen Verschwinden der  $(2 \times 2)$ -Reflexe. Da der letzte Prozeß re-

---

<sup>3</sup>Vgl. Kap. 3.4.1 auf S. 61.

versibel ist, kommt es beim Abkühlen zu einem stetigen Anstieg der Reflex-Intensität. Durch TPD-Experimente wurde die Desorption von Wasser bei  $T = 160$  K nachgewiesen. Over et al. folgerten aus diesem Ergebnis, daß die  $(2 \times 2)$ O-Phase bei dieser Temperatur mit Wasserstoff reagiert und dadurch den LEED-Intensitätsabfall ab  $\approx 180$  K verursacht.

Die Ergebnisse von Over et al. unterscheiden sich von TDS-Untersuchungen von Wagner et al. [132]. In diesen Experimenten wurde ebenfalls die Menge des desorbierten Wassers als Funktion der Temperatur gemessen. Dabei wurde von einer O-bedeckten Rh(111)-Fläche ausgegangen, die mit unterschiedlichen Mengen an Wasserstoff vordosiert wurde. Die Vorbedeckung mit Sauerstoff wurde dabei variiert, indem 0,1 L bis 10 L  $O_2$  bei 90 K adsorbiert wurden und anschließend auf 300 K geheizt wurde. Für alle Sauerstoffbedeckungen und Vordosierungen der O-bedeckten Fläche mit Wasserstoff (ebenfalls 0,1 L bis 10 L  $H_2$ ) ergibt sich ein Desorptionsmaximum von Wasser bei  $T \approx 330$  K, wohingegen die von Over et al. gefundene Desorption bei 160 K nicht beobachtet wurde. Die publizierten Ergebnisse sind also widersprüchlich bezüglich einer Reaktion bei tiefen Temperaturen auf der Rh(111)-Oberfläche. Der Hochtemperaturkanal der Reaktion scheint dagegen ähnlich wie bei Pt(111) abzulaufen und setzt bei einer Temperatur von  $\approx 300$  K ein.

Von Wagner et al. [78] wurde auch die Reaktion von Wasser mit Sauerstoff auf Rh(111) mit TDS untersucht. Dabei wurde von der reinen Rh(111)-Fläche und von der  $(2 \times 2)$ O-bedeckten Rh(111)-Fläche ausgegangen, die in beiden Fällen mit Wasser dosiert wurden. Bei der nicht mit O bedeckten Rh(111)-Fläche ergibt sich ein Maximum der Wasser-Desorption bei  $T = 180$  K, wobei sich mit steigender  $H_2O$ -Vordosierung bei 160 K ein zweites Maximum entwickelt. Das Maximum bei 180 K entspricht der Desorptionstemperatur von Wasser von der reinen Rh(111)-Fläche, das zweite Maximum ist ein Multilageneffekt und wird durch Desorption von Wasser in der zweiten Lage verursacht. Im Vergleich dazu zeigen die TD-Spektren, die von der sauerstoffbedeckten Rh(111)-Fläche ausgehen, ein zusätzliches Maximum bei  $T = 215$  K. Durch einen Vergleich mit parallel durchgeführten HREELS-Experimenten schlossen die Autoren auf die Umwandlung von Sauerstoff in eine OH/ $H_2O$ -Mischphase, wobei sich OH ab 215 K in Wasser zersetzt. Diese Zersetzung von OH führt in TD-Spektren zum Auftreten des zweiten Maximums der Wasser-Desorption. Die Stöchiometrie der Reaktion von O mit  $H_2O$  zur Mischphase OH/ $H_2O$  wurde dabei mit 1 : 2 bis 1 : 4 angegeben.

Ein zusätzliches Wasser-Desorptionsmaximum im TD-Spektrum einer mit Wasser dosierten O-bedeckten Rh(111)-Fläche im Vergleich zu einer nur mit Wasser dosierten reinen Fläche wurde auch von Zinck et al. gefunden [133]. Die Lage dieses Maximums wird von den Autoren bei  $T = 220$  K angegeben, was gut mit den Ergebnissen von Wagner et al. (215 K) übereinstimmt. Ähnlich wie auf der Pt(111)-Fläche kann also  $H_2O$  auf Rh(111) mit Sauerstoff zu OH reagieren, wobei die Zersetzungstemperaturen dieser Phase (zu  $H_2O$  und O) auf beiden

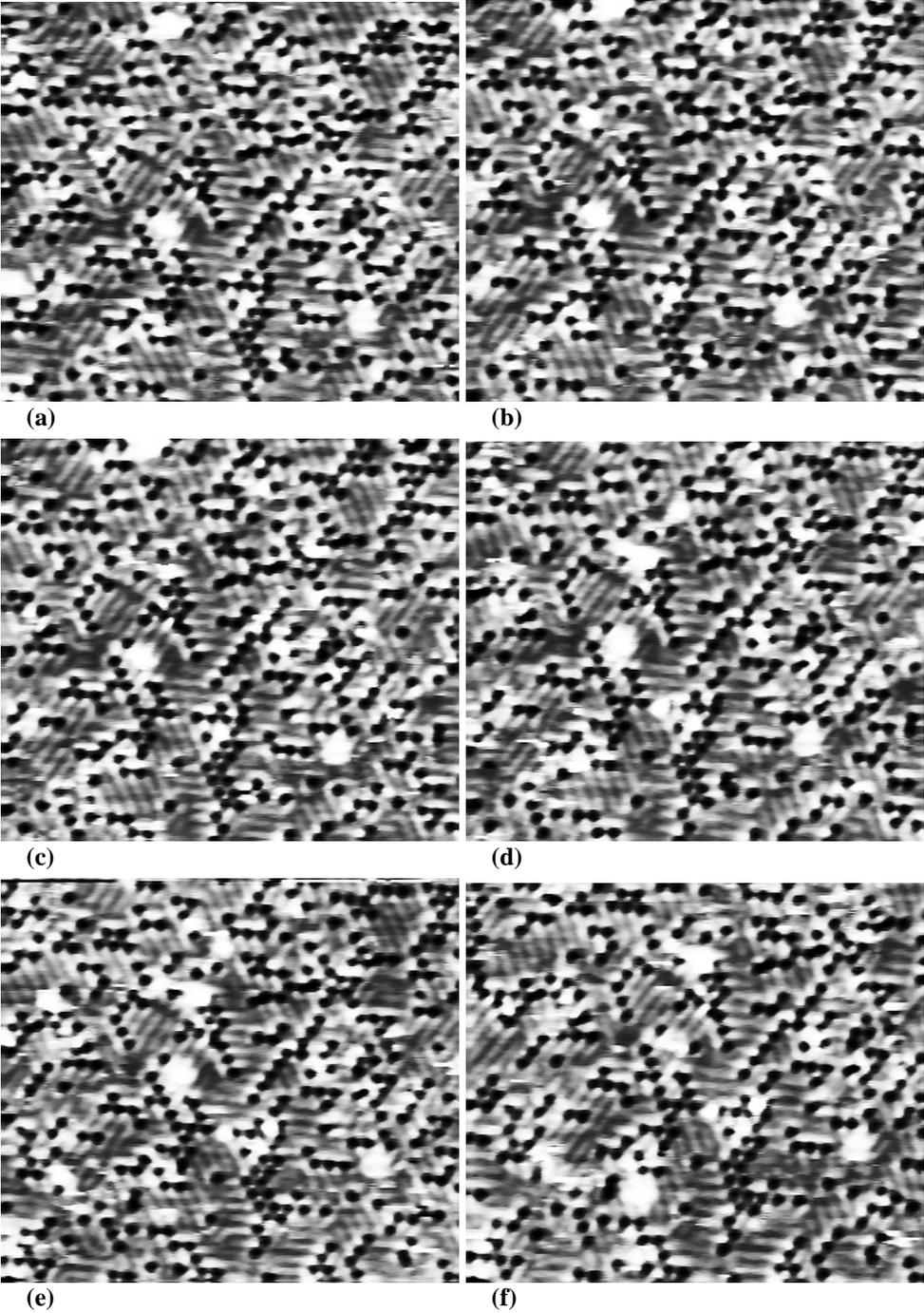
Flächen vergleichbar ( $\approx 220\text{ K}$ ) sind. Die Experimente zeigen jedoch noch nicht, ob die Bildung von OH auf Rh(111) schon bei ähnlich niedrigen Temperaturen wie auf Pt(111) erfolgt. Weiterhin ist für Rh(111) gesichert, daß kein reines OH auftritt, sondern eine Mischphase von OH mit Wasser.

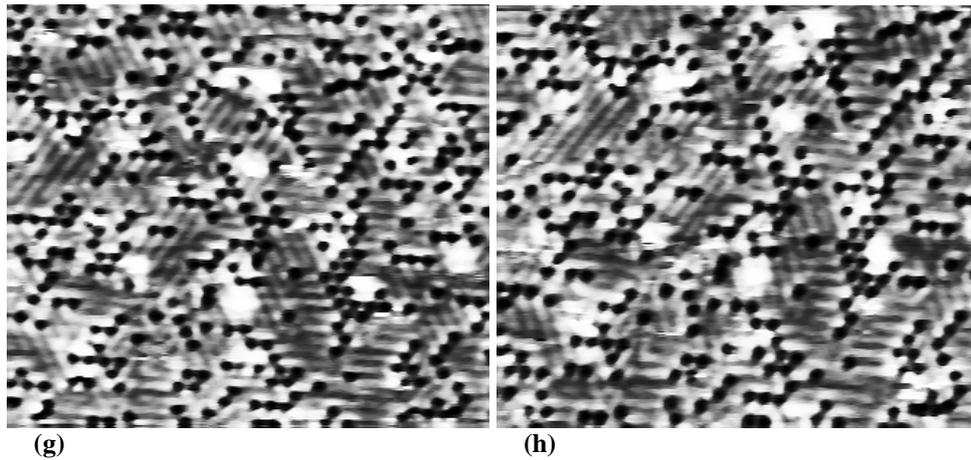
#### 4.2.2 STM- und LEED-Untersuchungen der Reaktion

Für die Untersuchung der Reaktion der  $(2 \times 1)\text{O}$ -Phase mit Wasserstoff wurde die Rh(111)-Fläche bei  $340\text{ K}$  mit  $4\text{ L O}_2$  beladen und die Probe auf  $150\text{ K}$  abgekühlt. In Abbildung 4.6 sind hintereinander aufgenommene STM-Bilder der so präparierten Oberfläche bei einem Wasserstoffdruck von  $p_{\text{H}_2} = 5 \times 10^{-7}\text{ mbar}$  dargestellt. Wie schon in Kap. 4.1.2 besprochen, ist eine Mischphase aus der  $(2 \times 1)\text{O}$ -Struktur, erkennbar an der streifenförmigen Struktur in den Domänen, und der  $(2 \times 2)\text{O}$ -Struktur abgebildet (scharf abgebildete, dunkle Punkte; Strukturmodell der Mischphase in Abb. 4.7). Die Zahl der  $(2 \times 2)$ -Strukturelemente nimmt von Bild **a**) bis zu Bild **h**) von 312 auf 287 ab. Diese geringe Abnahme ist auf die Temperaturdrift des Rasterbereichs des STM zurückzuführen, wodurch Inhomogenitäten der Sauerstoffbedeckung abgebildet werden. Zusätzlich ist zu jedem Zeitpunkt die gesamte Fläche entweder von  $(2 \times 1)\text{O}$  oder von  $(2 \times 2)\text{O}$  bedeckt. Eine mit der Reaktion auf Pt(111) vergleichbare, deutliche Umsetzung des Sauerstoffs mit Wasserstoff findet bei  $T = 150\text{ K}$  daher nicht statt.

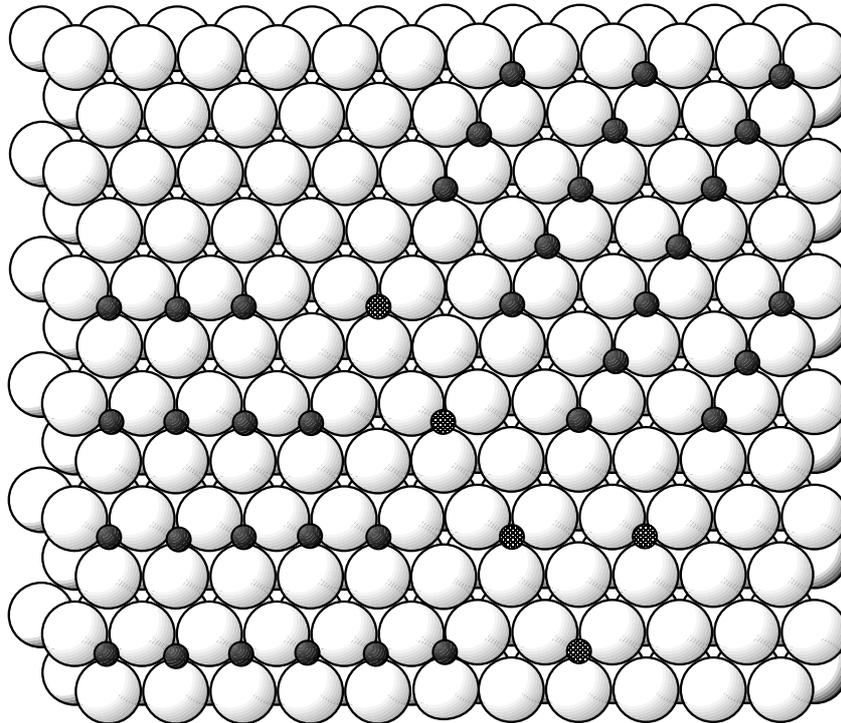
Daß auch Sauerstoff, der in geringen Bedeckungen auf Rh(111) vorliegt, nicht mit Wasserstoff reagiert, ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Dargestellt sind hintereinander aufgenommene STM-Bilder der durch Adsorption von  $0,7\text{ L O}_2$  bei  $330\text{ K}$  präparierten Rh(111)-Oberfläche bei einem Wasserstoffdruck von  $p_{\text{H}_2} = 5 \times 10^{-7}\text{ mbar}$  und einer Temperatur von  $145\text{ K}$ . In den Bildern sind einzelne O-Atome zu erkennen (dunkle Punkte), die in kleinen Inseln mit  $(2 \times 2)$ -Struktur agglomerieren. Im Gegensatz zu der in Abb. 4.6 beobachtbaren Anordnung der  $(2 \times 2)\text{O}$ -Atome in Reihen ist hier keine lineare Anordnung mit einer Vorzugsrichtung erkennbar. Die Anzahl der O-Atome nimmt nur wenig ab, nämlich von 153 in Bild **a**) auf 143 in Bild **f**). Diese Abnahme ist wieder auf die Temperaturdrift des STM zurückzuführen. Selbst bei einer sehr geringen O-Bedeckung der Rh(111)-Fläche, bei der in jedem Fall genügend freie Plätze für die dissoziative Adsorption von  $\text{H}_2$  aus der Gasphase zur Verfügung stehen, ist keine Reaktion mit Wasserstoff feststellbar.

Neben den STM-Untersuchungen wurden auch LEED-Experimente zur Reaktion der  $(2 \times 2)\text{O}$ - und  $(2 \times 1)\text{O}$ -Phasen mit Wasserstoff durchgeführt. Dafür wurde durch Adsorption von  $30\text{ L O}_2$  bei Raumtemperatur zunächst die  $(2 \times 1)\text{O}$ -Struktur auf der Rh(111)-Fläche generiert. Nach dem Einkühlen auf die Reaktionstemperatur ( $110 - 155\text{ K}$ ) wurde ein Wasserstoffdruck von  $p_{\text{H}_2} = 2 \times 10^{-7}\text{ mbar}$  eingestellt und die Intensität der halbzahligen Beugungsreflexe durch

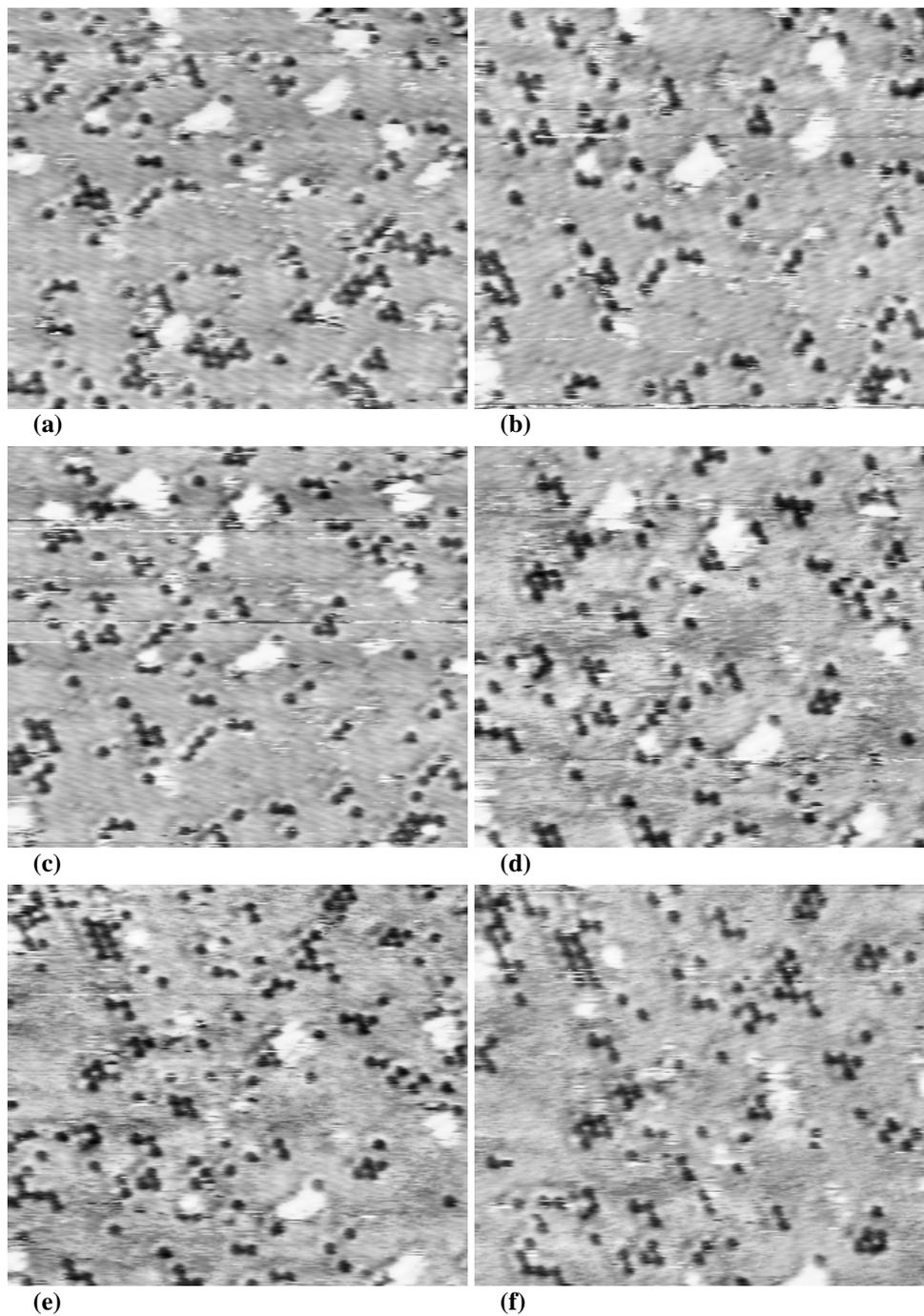




**Abb. 4.6:** Hintereinander aufgenommene STM-Bilder der  $(2 \times 1)$ O- und  $(2 \times 2)$ O-bedeckten Rh(111)-Fläche bei  $T = 150$  K und einem  $\text{H}_2$ -Druck von  $p_{\text{H}_2} = 5 \times 10^{-7}$  mbar. Die Sauerstoffphase wurde präpariert durch Dosieren von 4 L  $\text{O}_2$  bei  $T = 340$  K. Deutlich sind  $(2 \times 1)$ O-Bereiche zu sehen, die durch ihre streifenförmige Struktur erkennbar sind. Zwischen den  $(2 \times 1)$ O-Domänen ist eine  $(2 \times 2)$ O-Phase erkennbar. Es findet keine Reaktion mit dem Wasserstoff statt. Bildgröße  $120 \text{ \AA} \times 120 \text{ \AA}$ ,  $U = -1,9 \text{ V}$ ,  $I = 7 \text{ nA}$ ,  $t_y = 60 \text{ s}$ .



**Abb. 4.7:** Strukturmodell einer Rotations-Domänengrenze der  $(2 \times 1)$ -Phase (dunkle, kleine Kugeln) mit eingelagerter  $(2 \times 1)$ -Struktur (helle, kleine Kugeln). Es ergeben sich vorwiegend Reihen der  $(2 \times 2)$ O-Struktur in Richtung der Symmetrie-Achse der Rotations-Domänengrenze.



**Abb. 4.8:** Hintereinander aufgenommene STM-Bilder einzelner  $(2 \times 2)$ O-Inseln auf Rh(111) bei  $T = 145$  K und einem  $\text{H}_2$ -Druck von  $p_{\text{H}_2} = 5 \times 10^{-7}$  mbar. Die Anzahl der Sauerstoffatome nimmt von **a**) (153) bis **f**) (143) nicht merklich ab. Bildgröße  $120 \text{ \AA} \times 120 \text{ \AA}$ ,  $U = -0,86 \text{ V}$ ,  $I = 2,0 \text{ nA}$ .

LEED verfolgt. Selbst nach Reaktionszeiten von bis zu einer Stunde, wobei zwischenzeitlich der Elektronenstrahl abgeschaltet war, um eine Reaktion durch die Elektronen auszuschließen, war keine merkliche Abschwächung der Reflexe feststellbar. Daher kann ausgeschlossen werden, daß die  $(2 \times 1)$ O-Struktur mit Wasserstoff reagiert. Um die Reaktion von  $(2 \times 2)$ O mit Wasserstoff zu untersuchen, wurde die Sauerstoffbedeckung auf der Rh(111)-Fläche durch Adsorption bei Raumtemperatur sukzessiv erhöht, bis nach Abkühlen unter die Phasenübergangstemperatur der  $(2 \times 2)$ -Struktur von  $\approx 280$  K ein  $(2 \times 2)$ -Beugungsbild sichtbar wurde, das aber bei Raumtemperatur noch nicht zu sehen war. Da die geordnete  $(2 \times 2)$ O-Phase nicht bei Raumtemperatur existiert, war dadurch sichergestellt, daß nur die  $(2 \times 2)$ O-Phase und nicht die  $(2 \times 1)$ O-Struktur präpariert wurde. Auch in diesem Fall waren bei Reaktionstemperaturen von 110 – 150 K keine klaren Anzeichen für eine Abnahme der Intensitäten der  $(2 \times 2)$ -Beugungsreflexe durch Reaktion mit Wasserstoff feststellbar.

### 4.3 Diskussion

In Kapitel 4.2.2 wurde gezeigt, daß im Temperaturbereich von 110 – 155 K weder die  $(2 \times 2)$ - noch die  $(2 \times 1)$ -Struktur von Sauerstoff auf Rh(111) mit Wasserstoff reagiert. Da die Elektronenkonfiguration von Rhodium und Platin sehr ähnlich sind<sup>4</sup> und beide Elemente nahezu identische Struktureigenschaften besitzen<sup>5</sup>, ist nicht ohne weiteres verständlich, warum bei tiefen Temperaturen Sauerstoff auf Pt(111) reagiert, auf Rh(111) jedoch nicht. Im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Untersuchungen soll hier untersucht werden, warum keine Reaktion auf Rhodium stattfindet.

Für eine Übertragung des Reaktions-Modells (II,III) (S. 24) von Platin auf Rhodium ist es erforderlich, daß auf Rh(111) die Spezies OH existieren kann. Von Wagner et al. [78] wurde mit HREELS-Untersuchungen nachgewiesen, daß Wasser mit der  $(2 \times 2)$ O-Struktur auf Rh(111) zu OH reagiert. Dabei gibt es nur kleine Unterschiede der HREEL-Spektren im Vergleich zu den Spektren der OH-Phase auf Pt(111). Die Reaktion wurde untersucht, indem 2 L Wasser ( $D_2O$ ) bei 90 K auf eine  $(2 \times 2)$ O bedeckte Rh(111)-Fläche (präpariert durch Dosieren von 0,25 L  $O_2$  bei 90 K und Heizen bis 320 K) dosiert und danach bis  $T = 190$  K geheizt wurde. Die HREEL-Spektren wurden dann bei  $T = 90$  K aufgenommen und zeigen die typische Streckschwingung ( $2430 \text{ cm}^{-1} = 304 \text{ meV}$ ) und Biegeschwingung ( $770 \text{ cm}^{-1} = 97 \text{ meV}$ ) von OD. Im Vergleich zu Platin(111) bleiben auf Rhodium die  $H_2O$ -Schwingungsmoden sichtbar. Daher wurde direkt nachgewiesen, daß auf Rhodium nach der Reaktion (III) eine OH/ $H_2O$ -

<sup>4</sup>Die Elektronenkonfiguration von Platin ist  $[Xe] 4f^{14}5d^96s^1$ , die von Rhodium  $[Kr] 4d^85s^1$ . In beiden Elementen ist das d-Band partiell gefüllt und die s-Valenzschale einfach besetzt.

<sup>5</sup>Beide Elemente besitzen ein fcc-Kristallgitter, wobei sich die Gitterkonstanten nur um  $0,12 \text{ \AA}$  unterscheiden.

Mischphase vorliegt<sup>6</sup>. Durch die zwischenzeitliche Temperaturbehandlung durch Heizen auf 190 K ist durch diese Experimente die Einsatztemperatur der Reaktion (III) auf Rhodium bestimmt zu  $T_{\text{(III)}} < 190 \text{ K}$ .

Yates et al. [121] stellten, ausgehend von einer mit einer mit 8,2 L O<sub>2</sub> bedeckten (und auf 300 K geheizten) Rh(111)-Fläche, fest, daß Reaktion (4.1) erst ab  $T = 275 \text{ K}$  abläuft. Nach den LEED-Untersuchungen von Schwegmann et al. [119, 120, 124] liegt bei einer O<sub>2</sub>-Dosis von 8,2 L bereits die (2×1)O-Struktur vor. Von Yates et al. wurde demnach ebenfalls nachgewiesen, daß die (2×1)O-Struktur bei tiefen Temperaturen nicht mit Wasserstoff reagiert. Daß die (2×1)O-Struktur nicht mit Wasserstoff reagiert, ist verständlich. Da es sich bei dieser Phase mit einer Bedeckung von 1/2 um eine relativ dicht gepackte und geschlossene Struktur handelt, stehen nur sehr wenig Adsorptionsplätze für den Wasserstoff zur Verfügung. Die Adsorption von H<sub>2</sub> auf den Plätzen zwischen den dichtgepackten Sauerstoffatomen (vgl. Abb. 4.1) kann dabei durch die Repulsion durch die benachbarten Sauerstoffatome der Adsorbatstruktur behindert werden.

Doch selbst bei der im Vergleich mit der (2×1)O-Struktur offeneren (2×2)O-Phase, bei der genügend Adsorptionsplätze für die dissoziative Adsorption von Wasserstoff zur Verfügung stehen sollten, ist keine Reaktion mit Wasserstoff feststellbar, obwohl durch die Ergebnisse von Wagner et al. gesichert ist, daß Reaktion (III) auf Rhodium existiert und abläuft.

Der Grund dafür, daß auf der Rhodium-Oberfläche kein Tieftemperatur-Reaktionskanal gefunden wurde, hängt vermutlich mit den im Vergleich zu Platin veränderten chemischen Eigenschaften von Rhodium zusammen. Für die Bindung von Adsorbaten an Übergangsmetalle gibt es nach Hammer und Nørskov [134] mit abnehmender Ordnungszahl einen generellen Trend zu festeren Bindungen, der durch eine allgemeine Theorie erklärt werden kann. Dabei wird von Hammer und Nørskov die Bindung von Sauerstoff in eine Wechselwirkung der 2*p*-Elektronen des Sauerstoffs mit dem *sp*-Band des Metalls und in eine Wechselwirkung der O-2*p*-Elektronen mit dem *d*-Band des Metalls unterteilt. Durch die Wechselwirkung mit dem *sp*-Band werden die 2*p*-Zustände des Sauerstoffs verbreitert und relativ zur Fermi-Energie zu niedrigeren Energien verschoben. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Übergangsmetallen liegen jedoch in der Wechselwirkung mit dem *d*-Band. Durch die Wechselwirkung mit dem Metall-*d*-Band kommt es zu einer Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände. Da das *d*-Band innerhalb einer Periode mit abnehmender Ordnungszahl energetisch immer höher liegt, werden die antibindenden Zustände relativ zur Fermi-Energie zu höheren Energien verschoben. Die antibindenden Zustände werden dadurch stärker entleert und es kommt zu einer festeren Bindung des Adsorbats an das Metall. Ein zweiter, schwächerer Trend zu höheren Bindungsenergien wirkt innerhalb einer Gruppe von Übergangsmetallen von unten nach oben.

---

<sup>6</sup>Vgl. Kapitel 3.6.1, S. 70 für eine Diskussion der OH/H<sub>2</sub>O-Mischphase auf Pt(111).

Da Rhodium im Periodensystem oberhalb und links von Platin steht, ist Sauerstoff auf Rhodium(111) fester gebunden als auf Platin(111)<sup>7</sup>. Für die Bildung eines aktivierten Komplexes muß bei der Reaktion von Sauerstoff eine entsprechend höhere Aktivierungsbarriere überwunden werden. Daher könnten im Vergleich zu Platin die Aktivierungsenergien von Reaktion (II) und (III) zu höheren Werten verschoben sein. Es wäre dann verständlich, warum auf Rhodium bei tiefen Temperaturen keine Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff beobachtet werden kann. Wie bei Platin ist die direkte Reaktion nach (I) bei tiefen Temperaturen zu langsam, um wesentlich zu einer Umsetzung von Sauerstoff beizutragen. Für den Tieftemperaturmechanismus (II,III) liegen bei Rhodium die Aktivierungsenergien bei so hohen Werten, daß sie im Temperaturbereich von 110 – 155 K nicht ablaufen.

Nach Aussage von Schwegmann et al. [120, 124] reagiert die  $(2 \times 2)$ O-Struktur mit Wasserstoff aus dem Restgas zu Wasser, das bei  $T = 160$  K von der Oberfläche desorbiert. Dieser Befund ist jedoch nicht konsistent mit den oben beschriebenen Ergebnissen von Wagner et al. [78]. Wenn die  $(2 \times 2)$ O-Struktur bei tiefen Temperaturen zu Wasser reagieren würde, dann müßte nach Wagner et al. dieses Wasser zu OH reagieren, da bei den Experimenten von Schwegmann ein Sauerstoffüberschuß vorlag (nur eine geringe Menge des Sauerstoffs reagierte mit Wasserstoff aus dem Restgas). Das so gebildete OH dürfte sich dann erst bei 215 K zu Wasser zersetzen und von der Oberfläche desorbieren. Da die direkte Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff nach Reaktion (I) bei tiefen Temperaturen auf Platin äußerst langsam ist, sollte diese Reaktion durch den Trend zur Erhöhung der Aktivierungsenergie auf Rhodium dort noch langsamer ablaufen und auch dort vernachlässigt werden können. Daher ist es wahrscheinlicher, daß die von Over et al. beobachteten Minima der LEED- und HAS-Intensitäten der Beugungsreflexe ab 180 K durch die Reaktion der Sauerstoffphase mit Wasser aus dem Restgas nach Reaktion (III) verursacht werden und nicht durch die Reaktion (I) mit Wasserstoff. Die Reaktion des Wassers mit der  $(2 \times 2)$ O-Phase zur OH/H<sub>2</sub>O-Mischphase führt dabei zu einer Störung der Ordnung in der  $(2 \times 2)$ O-Phase, und setzt ab einer Temperatur von 180 K langsam ein. Mit dieser Interpretation der Ergebnisse von Schwegmann und Over wäre dann die Einsatztemperatur der Reaktion (III) auf Rhodium zu  $T_{(III)} \approx 180$  K bestimmt, was konsistent mit den Ergebnissen von Wagner et al. ( $T_{(III)} < 190$  K) und mit der oben vorgeschlagenen Erklärung für das Versagen der Wasserstoffoxidation bei tiefen Temperaturen ist.

---

<sup>7</sup>Für Pt(111) liegt die Desorptionstemperatur von Sauerstoff bei niedrigen Bedeckungen bei  $T \approx 900$  K [135], für Rh(111) bei  $T \approx 1300$  K [62]. Aus der Analyse folgt für Pt(111) eine Bindungsenergie von Sauerstoff von 1,8...2,2 eV pro Molekül [135], für Rh(111) eine Bindungsenergie von 3,7 eV pro Molekül [62].

