

## 4. Das System O/H/H<sub>2</sub>O auf Pt(111)

### 4.1 Einleitung

#### 4.1.1 Historisches

Es gibt wohl wenige Reaktionen, die auf die Wissenschaftler früherer Zeiten so viel Faszination ausgeübt haben, wie die zwischen Sauerstoff und Wasserstoff. Die Gewalt der sog. Knallgasreaktion mußte der französische Forscher JEAN PILÄTRE DE ROZIER 1784 an eigenem Leib erfahren, weil er nicht wahrhaben wollte, daß das Produkt der Wasserelektrolyse ein brennbares Gasgemisch ergeben sollte, wie der Chemiker HENRY CAVENDISH in einem Beitrag, der am 15. Januar 1784 von der britischen Royal Society veröffentlicht wurde, beschrieb. Wie sollte der Stoff, der Feuer löscht, in brennbare Gase zerlegt werden können? Er wiederholte das Experiment von CAVENDISH, atmete das Elektrolyse-Produkt ein, hielt eine Kerze vor seine Lippen und atmete aus...[114]

Auch GOETHE war fasziniert von der Reaktion. Seinem Berater in chemischen Fragen, JOHANN WOLFGANG DÖBEREINER, gelang es sogar, die Reaktion zu "zähmen" und nutzbar zu machen. Durch bloßen Kontakt eines Sauerstoff-Wasserstoff-Gasgemisches mit Platin konnte er die Reaktion kontrolliert bei Raumtemperatur ablaufen lassen. Auf ihn geht damit die katalytische Oxidation von Wasserstoff an Platin zurück, die im *Döbereinerschen Feuerzeug* im Jahre 1823 praktische Anwendung erlangte:

Aus Zink und Säure wurde Wasserstoff entwickelt, der durch eine feine Düse gegen feinverteiltes Platin strömte. Die bei der so katalysierten Wasserbildung freiwerdende Wärme brachte das Platin zum Glühen, so daß sich der ausströmende Wasserstoff entzündete [115].

Aufgrund der Beobachtungen von DÖBEREINER und anderen Wissenschaftlern führte J. J. BERZELIUS den Begriff Katalyse ein, um die damals mysteriösen chemischen Phänomene zu klassifizieren. Der Pt-katalysierten Wasserstoff-Oxidation kommt daher eine besondere historische Bedeutung zu, da sie die erste beschriebene heterogen katalysierte Reaktion überhaupt ist.

Die Edelmetall-katalysierte Reaktion wurde systematisch zum ersten Mal von FARADAY 1844 untersucht [116]. LANGMUIR machte 1921 die ersten kinetischen Studien bei hohen Temperaturen und folgerte, daß die Reaktion zwischen adsorbierten Spezies verläuft (LH-Mechanismus) [117]. GLAND *et al.* konnten zeigen, daß die Reaktion oberhalb Raumtemperatur zwischen atomar adsorbiertem Sauerstoff und Wasserstoff stattfindet, daß also eine sequentielle Addition von Wasserstoffatomen an Sauerstoff erfolgt [118].

Inzwischen ist eine ungeheuer große Zahl von Veröffentlichungen erschienen und die heterogen katalysierte Wasserstoff-Oxidation ist zu einer ähnlichen Modellreaktion wie die CO-Oxidation geworden. Dabei ist sie noch immer nicht vollständig verstanden, die Ergebnisse verschiedener Autoren stehen zum Teil sogar im Widerspruch zueinander.

#### 4.1.2 Motivation und Vorgehensweise

Die Wasserstoff-Oxidation auf Pt(111) wurde aus verschiedenen Gründen zum Untersuchungsobjekt gewählt. Vor allem schien es interessant, lokale Effekte bei der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff mit dem STM zu untersuchen, nachdem die Messungen zur CO-Oxidation bereits erfolgreich waren. Es gibt Literaturergebnisse, nach denen gewisse aktive Zentren eine zentrale Rolle bei der Reaktion spielen sollen [119-121]. Das STM bietet unter Umständen die Möglichkeit, diese aktiven Zentren zu identifizieren und deren Einfluß zu untersuchen, wie frühere Ergebnisse gezeigt haben [46]. Weiter wurde vermutet, daß die Wasserstoff-Oxidation ebenso wie die CO-Oxidation an den Rändern von Sauerstoff-Inseln stattfindet [118].

Ein Vergleich zwischen der Wasserstoff- und der CO-Oxidation taucht in der Literatur mehrmals auf [39, 40, 118, 122, 123]. Die Tatsache, daß in beiden Fällen atomarer Sauerstoff die eine Reaktionskomponente darstellt, führt dazu, daß die Unterschiede in den Reaktionen auf den jeweils anderen Reaktionspartner (CO bzw. H) zurückgeführt werden können. Somit schien es sinnvoll, nach der Untersuchung der CO-Oxidation zum Vergleich auch die Wasserstoff-Oxidation zu betrachten.

Aufgrund der großen Zahl von Veröffentlichungen und der zum Teil widersprüchlichen Ergebnisse in der Literatur ist es schwierig, am Anfang einen allgemeinen Überblick über das Wissen zum System O/H/H<sub>2</sub>O auf Pt(111) zu geben.

Daher soll das System zunächst in Teilsysteme und -reaktionen aufgeteilt werden, die separat behandelt werden.

Man kann die Reaktion zunächst in zwei Temperaturbereiche unterteilen. Im Bereich bis etwa 170K bleibt das Reaktionsprodukt  $\text{H}_2\text{O}$  auf der Fläche haften, oberhalb 170K desorbiert es [118, 124-126]. Aus diesem Grund erfolgt eine Trennung in die Temperaturbereiche unter- und oberhalb der Desorptionstemperatur von Wasser. Um den Einfluß von Wasser auf die Reaktion zu verstehen, wird in Kapitel 4.2 zuerst die Umsetzung zwischen Wasser und Sauerstoff separat betrachtet. Dabei kommt es nach folgendem vereinfachten Schema zur Ausbildung einer Hydroxylspezies:



Anschließend wird in Kapitel 4.3 die Umsetzung der so gebildete Hydroxylspezies mit Wasserstoff behandelt.



Auf diese Weise können zwei der in der Gesamtreaktion der Wasserstoff-Oxidation zu erwartenden Prozesse getrennt betrachtet werden. Im letzten Schritt wird dann die Umsetzung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff behandelt (Kapitel 4.4), in der aufgrund des Auftretens von Wasser, Wasserstoff, Sauerstoff und OH die vorher behandelten Reaktionen eine Rolle spielen können. Darüber hinaus sind weitere Reaktionen zu erwarten, wie die direkte Umsetzung zwischen atomarem Wasserstoff und Sauerstoff.



Schließlich soll in Kapitel 4.5 die Reaktion oberhalb der Desorptionstemperatur von Wasser untersucht werden.

## 4.2 Die Reaktion zwischen Wasser und Sauerstoff

### 4.2.1 Literatur

Von der Umsetzung zwischen Wasser und Sauerstoff zu einer Hydroxyl-Spezies berichten zum ersten Mal FISHER und SEXTON [124]. Sie fanden, daß ein Koadsorbat aus Wasser und Sauerstoff auf Pt(111) im TDS einen Wasser-desorptionspeak etwas oberhalb von 200 K zeigt, während das Desorptionsmaximum von reinem Wasser bei 165–170 K liegt. Sie schlossen daraus, daß Wasser im Beisein von Sauerstoff zu OH dissoziiert, das erst bei höheren Temperaturen rekombinativ desorbiert. EEL-Spektren von OH zeigten Verluste bei  $3480\text{ cm}^{-1}$  (431 meV) und bei  $1015\text{ cm}^{-1}$  (126 meV), die einer OH-Streckschwingung und einer OH-Biegeschwingung zugeordnet wurden. Mit der Kombination von HREELS, UPS und XPS fanden WAGNER und MOYLAN [127], daß O und  $\text{H}_2\text{O}$  auf Pt(111) vollständig zu OH reagieren, ohne daß Wasser zurückbleibt. Ein eventueller Wasserüberschuß kann durch vorsichtiges Heizen entfernt werden [128].

In der Literatur gibt es Hinweise darauf, daß die Reaktion nicht einfach nach einem bimolekularen Mechanismus wie in Gl. 4.1 abläuft. CREIGHTON und WHITE ermittelten aus TD-Spektren von isotoopenmarkierten Substanzen ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ ), daß die Stöchiometrie der Reaktion eher 2 : 1 ist. In dem Fall reagieren jeweils zwei Wassermoleküle mit einem Sauerstoffatom [126, 129, 130]. Allerdings konnte mit SIMS dieses Verhältnis nicht reproduziert werden, sondern es ergab sich sogar ein Verhältnis von 3 : 1.

Auf diese unerwartete Stöchiometrie wird in Kapitel 4.2.4.4 näher eingegangen. Zunächst soll mit Hilfe des STM OH auf Pt(111) charakterisiert werden. Dabei ist von Interesse, welche Strukturen OH in Abhängigkeit von Dosis und Temperatur bildet, um diese in der später betrachteten Wasserstoff-Oxidation identifizieren zu können. In der Literatur gibt es nur wenige Aussagen bezüglich der atomaren Struktur, die im wesentlichen auf Rechnungen beruhen, in denen aber die Wechselwirkung zwischen benachbarten OH-Molekülen unberücksichtigt blieben [131-133]. Zusätzlich gibt es Aussagen bezüglich des Pt-O-H-Bindungswinkels, die aus EEL-Spektren abgeleitet sind [133]. Hier wird lediglich ausgesagt, daß OH auf Pt(111) gekippt vorliegt. Da es auch keine LEED-Untersuchungen zu diesem System gab, wurden begleitend LEED-Messungen durchgeführt.

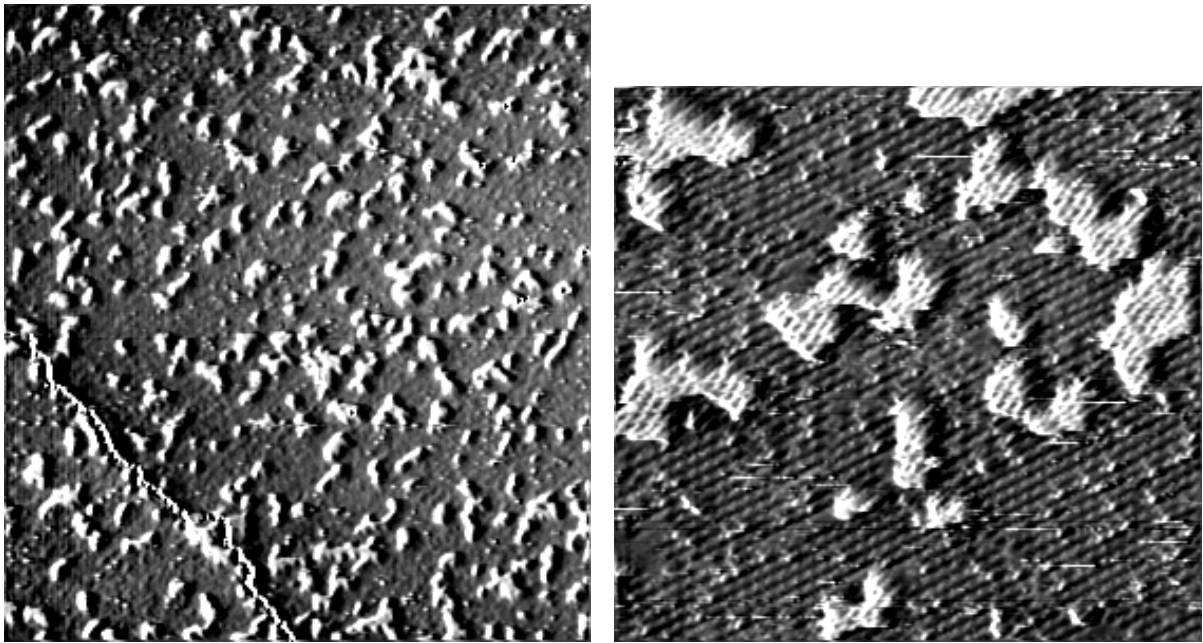
### 4.2.2 Experimentelles

Die Reaktion zwischen Wasser und präadsorbiertem Sauerstoff konnte nicht *in situ* mit dem STM verfolgt werden, da das Wasser aus der Gasphase nicht unter die rasternde Tunnelspitze gelangte. Schon aus den Arbeiten von MORGENSTERN [23] ist bekannt, daß eine Wolframspitze starke Wechselwirkungen mit Wasser zeigt. Daher mußte auf dynamische Messungen zu dieser Reaktion verzichtet werden.

Es wurden verschiedene Mengen Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen auf eine  $(2 \times 2)$ -O-Struktur dosiert. Der Haftkoeffizient von Wasser auf O-bedeckter Platinfläche ist derselbe wie auf unbedeckter Fläche und bei 100 K nahezu 1 [130]. Die Umsetzung von Wasser mit Sauerstoff läuft bei  $T \geq 130$  K quantitativ ab [130]. Daher wurde oberhalb dieser Temperatur gemessen. Zwischen der Dosierzeit und den STM-Messungen lagen mindestens 30 Minuten, so daß von einer vollständigen Umsetzung ausgegangen werden kann.

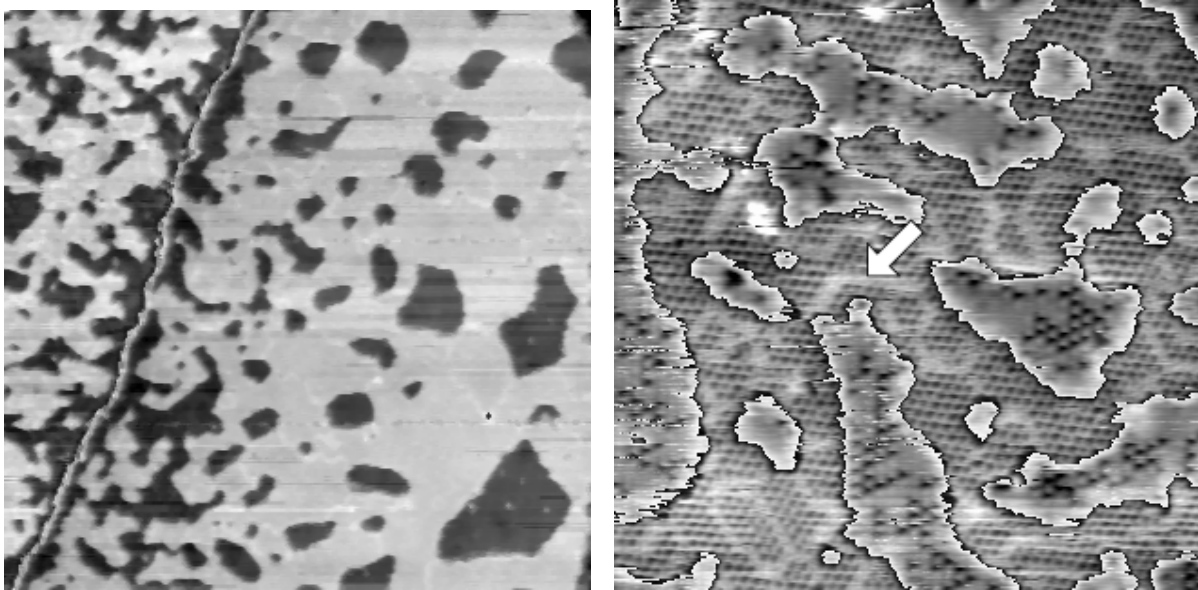
### 4.2.3 Ergebnisse

Abb. 4-1 zeigt zwei STM-Aufnahmen einer  $(2 \times 2)$ -O-Struktur nach der Dosierung von 0,27 L Wasser. Die Bilder wurden zur Kontrastverstärkung von der linken Seite künstlich beleuchtet. Im linken Teil sind zwei Terrassen zu erkennen, die durch eine monoatomare Stufe in der linken unteren Ecke voneinander getrennt sind. Der dargestellte Ausschnitt hat eine Größe von  $720 \times 720 \text{ \AA}^2$ , so daß keine atomare Struktur sichtbar ist. Die Dosierung führt zur Ausbildung von regellos verteilten, kleinen Inseln, die als Erhöhungen (weiß) abgebildet werden. Eine höhere (atomare) Auflösung eines kleineren Ausschnittes in Abb. 4-1 rechts zeigt, daß die weißen Inseln innerhalb der  $(2 \times 2)$ -O-Bereiche liegen. Die Sauerstoffatome sind hier überwiegend als dunkle Streifen zu erkennen. Der Vergleich mit der bekannten  $(2 \times 2)$ -O-Struktur ergibt, daß die Inseln eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur aufweisen.



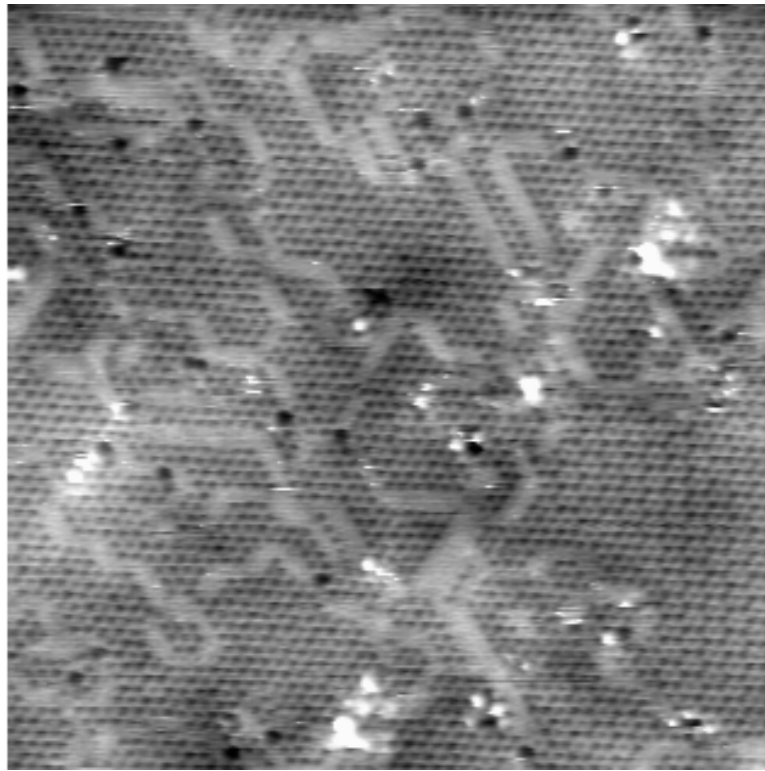
**Abb. 4-1:** STM-Aufnahmen einer  $(2 \times 2)$ -O-Struktur nach der Dosierung von  $0,27 \text{ L H}_2\text{O}$  bei  $130 \text{ K}$ . Dunkle Bereiche zeigen Sauerstoff an, helle OH. Links: zwei Terrassen, getrennt durch eine monoatomare Stufe;  $720 \times 720 \text{ \AA}^2$ . Rechts: atomare Auflösung der Sauerstoffstruktur und der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$ -Struktur von OH;  $220 \times 200 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,37 \text{ V}$ ;  $I = 0,8 \text{ nA}$ .

Eine Dosierung von  $0,5 \text{ L}$  führt zu einem An- und Zusammenwachsen der Inseln. Die linke Seite von Abb. 4-2 zeigt einen  $720 \times 720 \text{ \AA}^2$  großen Ausschnitt, auf dem zwei Terrassen durch eine monoatomare Stufe voneinander getrennt sind. Offenbar hat die Stufe einen Einfluß auf die Ausbildung der Inseln, denn in der Nachbarschaft zur Stufe treten kleinere Inseln mit größerer Randlänge auf, während in größerer Entfernung größere Inseln mit kleinerer Randlänge vorherrschen. Dieser Effekt kann daher rühren, daß in der Nähe von Stufen weniger Sauerstoff vorliegt als auf den Terrassen (siehe hierzu Abb. 3-7). Die atomare Auflösung eines kleineren Bereiches der Struktur in der Nähe der Stufe (rechts) zeigt verschiedene  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$ -Bereiche, die nun durch Phasengrenzen (siehe Pfeil) getrennt sind. Zwischen den Inseln sind noch einige nicht abreagierte Sauerstoffatome (dunkle Punkte) zu erkennen.



**Abb. 4-2:** STM-Aufnahmen einer mit Sauerstoff vorbedeckten ( $\Theta_O^{ini} \approx 0,15$ ) Pt(111)-Oberfläche nach der Dosierung von 0,5 L  $H_2O$  bei 130 K. Links: zwei Terrassen sind durch eine monoatomare Stufe getrennt. Weiße Bereiche zeigen OH an, dunklere Bereiche unbedecktes oder mit O bedecktes Substrat.  $720 \times 720 \text{ \AA}^2$ . Rechts: atomare Auflösung eines kleineren Ausschnitts. Zur Verdeutlichung wurden die OH-Inseln (zusammenhängende Bereiche mit  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur) und das Substrat mit den vereinzelt auftretenden O-Atomen getrennt eingefärbt. Der Pfeil markiert eine Domänengrenze.  $220 \times 220 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,55 \text{ V}$ ;  $I = 0,8 \text{ nA}$ .

Bei höheren Temperaturen tritt zusätzlich zur  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur noch eine honigwabeförmige Überstruktur auf, wie in Abb. 4-3 im rechten unteren Bereich zu sehen ist. Hier wurden 2 L Wasser mit Sauerstoff koadsorbiert und kurz auf 170 K geheizt, um den Überschuss an Wasser zu entfernen. Bei der Überstruktur handelt es sich um eine  $(3 \times 3)$ -Struktur, die große Ähnlichkeit mit der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur aufweist und offenbar aus den gleichen Teilchen aufgebaut ist. Lediglich die Periodizität ist anders, und an einigen Stellen scheinen die beiden Strukturen kontinuierlich ineinander überzugehen.



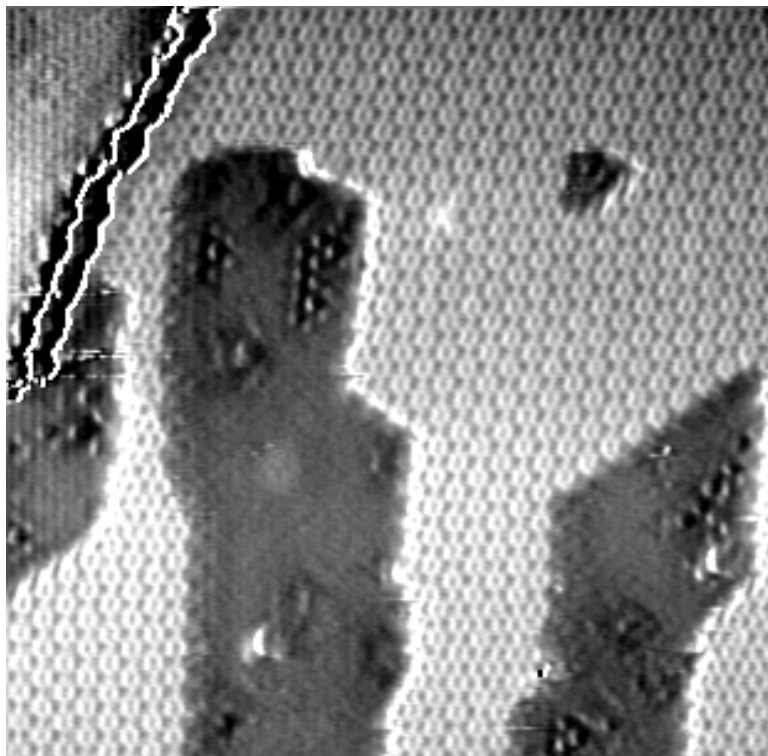
**Abb. 4-3:** STM-Aufnahme einer mit Sauerstoff präadsorbierten  $(2 \times 2)$ -O-Struktur nach der Dosierung von 2 L  $H_2O$  und kurzem Heizen auf 170 K. Die Fläche ist nahezu vollständig mit OH bedeckt. Es sind verschiedene  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Domänen zu erkennen, die durch Domänengrenzen voneinander getrennt sind. Zusätzlich tritt eine honigwabeförmige Überstruktur mit einer  $(3 \times 3)$ -Einheitszelle auf (rechte untere Ecke), die atomar aus der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur hervorgeht.  $220 \times 220 \text{Å}^2$ ;  $U = -0,5 \text{ V}$ ;  $I = 0,17 \text{ nA}$ .

Man kann auch ausschließlich die  $(3 \times 3)$ -Struktur erhalten, wenn der Zustand aus Abb. 4-2 längere Zeit auf 160 K geheizt wird. Das Ergebnis dieser Prozedur ist in Abb. 4-4 gezeigt.

Die Inseln sind aus hexagonalen Zellen aufgebaut. Offenbar bildet ein Hexagon eine stabile Einheit, denn die Inselränder bestehen überwiegend aus vollständigen Zellen.

Begleitende LEED-Messungen zeigten mit zunehmender Dosierung von Wasser auf eine mit Sauerstoff bedeckte Pt(111)-Fläche das allmähliche Verschwinden der  $(2 \times 2)$ -O-Struktur. An ihre Stelle trat das Beugungsbild einer  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur. Eine  $(3 \times 3)$ -Struktur konnte nicht beobachtet werden.





**Abb. 4-4:** STM-Aufnahmen von OH-Inseln (weiße Struktur) mit einer  $(3 \times 3)$ -Struktur auf Pt(111) (dunkler Untergrund) nach Heizen auf 160 K. Zum Teil sind vereinzelt noch Sauerstoffatome zu erkennen. Die STM-Aufnahmen wurden zur Kontrastverstärkung künstlich von der linken Seite belichtet. 130 K;  $220 \times 220 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,5 \text{ V}$ ;  $I = 2,5 \text{ nA}$ .

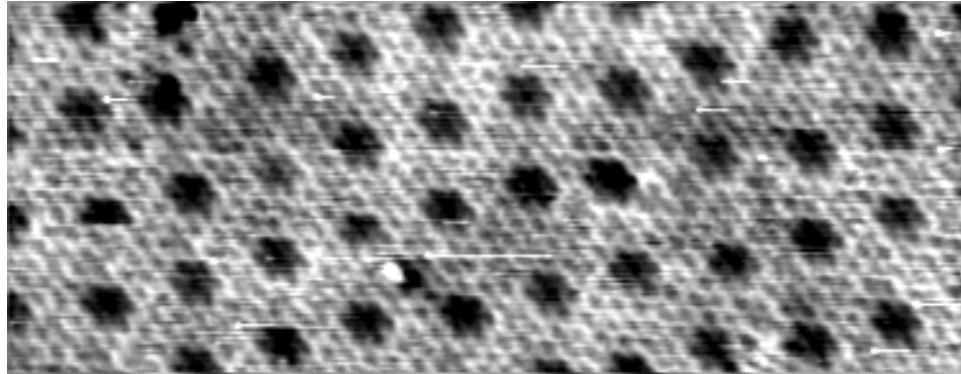
## 4.2.4 Diskussion

### 4.2.4.1 Die Hydroxylspezies OH

Die Koadsorption von Wasser und Sauerstoff wurde oberhalb von 130 K durchgeführt. In diesem Temperaturbereich findet die Umsetzung zu einer Hydroxylspezies OH quantitativ statt. Daher kann angenommen werden, daß es sich bei den weißen Inseln mit  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$ - und  $(3 \times 3)$ -Struktur um OH handelt. Dieses wird durch mehrere Befunde bestätigt:

1. Die gezeigten Strukturen sind für Wasser auf Pt(111) nicht beobachtet worden. MORGENSTERN hat die Adsorption von Wasser auf Pt(111) ausgiebig untersucht [23, 134, 135] und berichtet ausschließlich von zweidimensionalen Eisdoppellagen bei Temperaturen oberhalb 135 K. Abhängig von den Präparationsbedingungen wurden drei verschiedene Phasen erhalten. Abb. 4-5 zeigt die von MORGENSTERN als Phase I bezeichnete ideale  $I_h$ -Eisdoppellage. Die Struktur entspricht der von

Wasser im idealen  $I_h(0001)$ -Eisgitter. Wie in dem Kugelmodell (Abb. 4-6) ersichtlich, bilden 6 Wassermoleküle einen hexagonalen Ring, bei dem drei Moleküle zum oberen und drei zum unteren Teil der Eisdoppellage gehören. Aufgrund einer Gitterfehlanpassung zwischen  $I_h(0001)$ -Eis mit einer Gitterkonstanten von  $a = 4,53 \text{ \AA}$  und der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Pt(111)-Einheitszelle mit  $a = 4,8 \text{ \AA}$  kommt es zur Ausbildung eines hexagonalen MOIRÉ-Musters. Dabei sind die Wassermoleküle in der MOIRÉ-Struktur auf 89% gegenüber einer kommensurablen  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur komprimiert, wie sich aus den unterschiedlichen Gitterkonstanten leicht berechnen lässt.

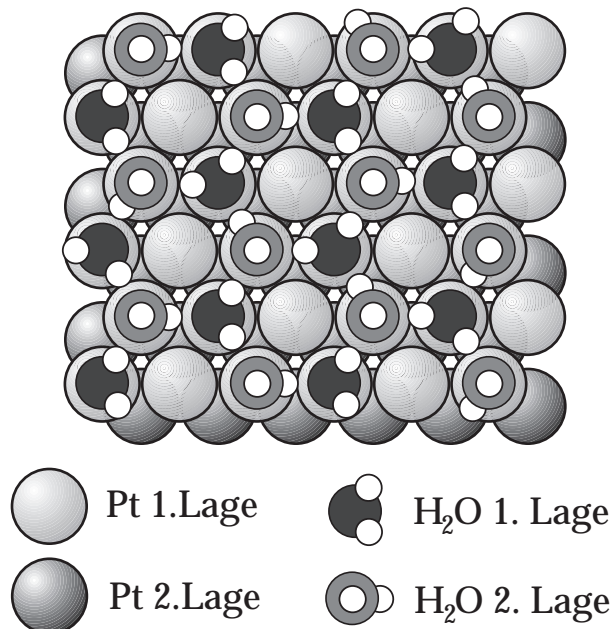


**Abb. 4-5:** STM-Aufnahme der inkommensurablen  $I_h(0001)$ -Eis-Struktur auf Pt(111). 1,8 L  $H_2O$  bei 130 K dosiert.  $220 \times 120 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,6 \text{ V}$ ;  $I = 0,8 \text{ nA}$ .

Die anderen Phasen im System  $H_2O/Pt(111)$  oberhalb 135 K sind Mischstrukturen aus  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Überstruktureinheitszellen und regelmäßig angeordneten Versetzungen.

2. Die Koadsorption von Wasser mit Sauerstoff bei einer Temperatur von 80 K, bei der keine Reaktion stattfindet, ergab keine der in Kapitel 4.2.3 gezeigten Strukturen. Kleine Bedeckungen von Wasser ergaben strukturlose Wasserinseln auf der O-bedeckten Fläche. Es gelang nicht, diese atomar aufzulösen, da sie stark mit der Tunnelspitze interagierten und sich bei kleinerem Tunnelwiderstand leicht aus dem abgerasterten Bereich schieben ließen.

3. In den späteren Experimenten in Kapitel 4.4 über die Wasserstoff-Oxidation werden STM-Aufnahmen gezeigt, in denen OH- und  $H_2O$ -Bereiche nebeneinander vorliegen. Wasser zeichnet sich durch große kompakte Inseln mit kleinerer Randlänge aus, während OH-Inseln, wie schon in Abb. 4-2 gezeigt, eine unregelmäßige Form aufweisen. Wasser wird wie OH als Erhöhung abgebildet, es erscheint jedoch höher als OH.



**Abb. 4-6:** Strukturmodell der Eisdoppellage auf Pt(111) für den angenommenen Fall ohne Gitterfehlانpassung. Die Moleküle der ersten Lage sind direkt an das Substrat gebunden, während die zweite Lage über Wasserstoffbrücken mit der ersten Lage verbunden ist. Es wurde an dieser Stelle angenommen, daß Wasser bevorzugt *on top* bindet.

Im folgenden sollen die gefundenen Strukturen von OH auf Pt(111) näher analysiert werden.

#### 4.2.4.2 Der Adsorptionsplatz von OH

Während Sauerstoff auf Pt(111) eindeutig einen dreifachen fcc-Lochplatz besetzt [136] [100], sind die Aussagen in der Literatur bezüglich der Adsorptionsplätze von Wasser und OH weniger deutlich. Aus LEED-Messungen von STARKE *et al.* an H<sub>2</sub>O/Pt(111) ging nicht hervor, auf welchem Platz Wasser bevorzugt adsorbiert [137]. Das H<sub>2</sub>O-Molekül bindet als Lewis-Base durch Ladungstransfer aus dem besetzten "lone pair"-Orbital in unbesetzte Metallorbitale. Diese Richtung des Ladungstransfers hat zur Folge, daß H<sub>2</sub>O wahrscheinlich bevorzugt an Positionen reduzierter Ladungsdichte adsorbiert. Aus einigen Cluster-Rechnungen geht auch tatsächlich hervor, daß isolierte Wassermoleküle auf einem *top*-Platz binden [138]. Andere Autoren bevorzugen jedoch höher koordinierte Plätze [131, 139].

Für OH kamen GILAROWSKI *et al.* aus der Analyse von HREEL-Spektren von photodissoziiertem Wasser auf Pt(111) zu dem Schluß, daß es an einen dreifachen Lochplatz bindet [133]. Bei ihren Rechnungen wurden jedoch Wasserstoff-Brückenbindungen nicht berücksichtigt, so daß diese Ergebnisse sowie weitere Rechnungen [131] wenig aussagekräftig sind. DFT-Rechnungen unter Berücksichtigung von Wasserstoff-Brückenbindungen ergaben die Bevorzugung des *top*-Platzes [140].

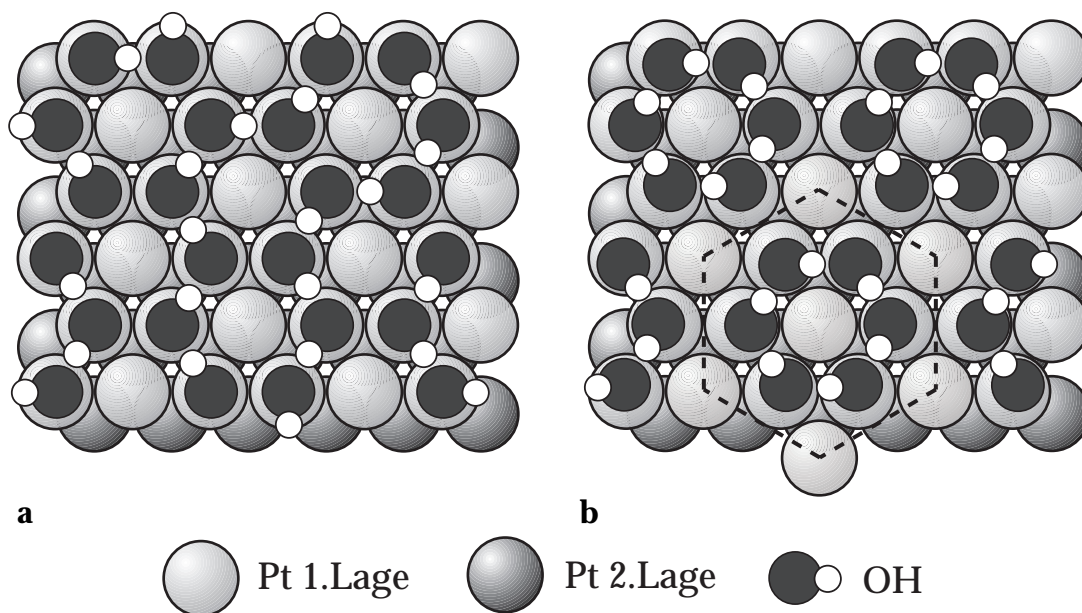
Extrapoliert man in den STM-Aufnahmen die dichtgepackten Sauerstoffreihen der  $(2 \times 2)$ -Struktur als Linien über die OH-Struktur, dann liegen die Vertiefungen der OH-Struktur zwischen diesen Linien. Unter der Annahme, daß es sich bei den Vertiefungen um die nicht besetzten Plätze innerhalb der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30°-Struktur handelt (vgl. mit Abb. 4-7), besetzen die OH-Moleküle damit *top*-Plätze. Da die Zuordnung von Erhöhungen und Vertiefungen in periodischen Strukturen zu Atompositionen nicht klar ist, ist diese Aussage jedoch wenig stichhaltig.

#### 4.2.4.3 Adsorptionsstrukturen von OH

Aus den STM-Messungen geht hervor, daß OH eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30°- und eine  $(3 \times 3)$ -Struktur bildet, die keine scharfen Abgrenzungen zeigen, sondern kontinuierlich ineinander übergehen. Beide Strukturen müssen also atomar auseinander hervorgehen können. Bei höheren Temperaturen wird die  $(3 \times 3)$ -Struktur bevorzugt. Es treten stabile hexagonale Einheiten auf, aus denen die OH-Inseln aufgebaut sind. In Kapitel 4.3.2 wird gezeigt, daß der lokale Bedeckungsgrad in einer OH-Insel  $\Theta_{\text{OH}}^{\text{Insel}} = 2/3$  beträgt. Anhand dieser Informationen wurde das Strukturmodell in Abb. 4-7 konstruiert.

Es wird vorgeschlagen, daß bei niedrigen Bedeckungen und tiefen Temperaturen die OH-Moleküle wie in Abb. 4-7a angeordnet sind. Jedes Molekül bindet mit seinem Wasserstoffatom an eines seiner drei Nachbarn und ist zusätzlich mit einem weiteren Nachbarwasserstoff verbunden. Dabei ist die Orientierung der Wasserstoff-Brückenbindungen zufällig. Bei höheren Temperaturen brechen diese Wasserstoff-Brückenbindungen auf und es kommt zu einer Umorientierung und Neuordnung wie in Abb. 4-7b. Jeweils sechs OH-Moleküle bilden nun einen Ring, der über die Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird. Eventuell kommt es zusätzlich noch zu einer Verrückung der Moleküle innerhalb eines Sechsrings. Es resultiert eine veränderte Symmetrie und aus der

$\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur in Abb. 4-7a wird die  $(3 \times 3)$ -Struktur in Abb. 4-7b. Die eventuelle Verrückung der Sauerstoffatome kann nicht besonders groß sein, da die  $(3 \times 3)$ -Struktur sonst im LEED erkennbar sein sollte, was nicht beobachtet wurde. Kommt es lediglich zu der definierten Orientierung der Wasserstoff-Brückenbindungen, ist dieses im LEED schwer zu erkennen, da Wasserstoff ein schlechter Streuer ist. Mit dem STM kann die veränderte Orientierung jedoch aufgrund der veränderten Bindungsverhältnisse und somit unterschiedlichen lokalen Zustandsdichte sichtbar sein. Die Ringe bilden die im STM beobachteten stabilen hexagonalen Einheiten. Eine solche ist in Abb. 4-7b gestrichelt eingezeichnet.



**Abb. 4-7:** Strukturvorschläge für OH auf Pt(111). **a:** Bei 130 K kinetisch stabile  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur. Die Wasserstoff-Brückenbindungen sind regellos zwischen den Molekülen verteilt. **b:** Bei höheren Temperaturen bildet sich die thermodynamisch stabile  $(3 \times 3)$ -Struktur. Hier sind die Wasserstoff-Brückenbindungen so geordnet, daß jeweils sechs OH-Moleküle einen stabilen Sechsringscluster bilden. Zur Verdeutlichung wurden die OH-Moleküle eines Sechsrings aufeinander zubewegt. Gestrichelt eingezeichnet ist das Hexagon, das in den STM-Aufnahmen zu sehen ist. Die Vertiefungen würden demnach von den unbesetzten Substratplätzen stammen. Für beide Strukturen wurde angenommen, daß OH den top-Platz bevorzugt.

In der vorgeschlagenen Struktur entspricht die Entfernung direkt benachbarter Sauerstoffatome dem Abstand von benachbarten Pt-Atomen und damit 2,76 Å. Dieser Abstand ist 0,04 Å kleiner als der doppelte VAN-DER-WAALS-Radius von Sauerstoff (1,4 Å) [141] und entspricht dem O-O-Abstand in Eis unter Atmosphä-

rendruck bei 273 K [142]. Setzt man die Länge der O-H-Bindung mit der in Eis (1 Å) gleich, ergeben sich je nach Pt-O-H-Winkel verschiedene Bindungslängen für die Wasserstoffbrückenbindung. Bei einem Winkelbereich von 90 bis 180° überstreicht die Länge der Wasserstoffbrücke Werte von 1,76 bis 2,94 Å. Bei einem Pt-O-H-Winkel von 104,5°, der dem H-O-H-Winkel im Wassermolekül entspricht, erhält man eine für Wasserstoffbrücken gewöhnliche Länge von 1,81 Å. Somit ergeben sich aus dem Strukturvorschlag durchaus vernünftige Bindungslängen und -winkel.

Es wurde gezeigt, daß sich bei höheren Temperaturen bevorzugt die (3 × 3)-Struktur bildet, die auch beim Abkühlen erhalten bleibt. Offenbar ist die  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30°-Struktur nur metastabil. Daß sie sich zunächst bildet, ließe sich so erklären, daß bei der Reaktion zwischen O und H<sub>2</sub>O bei tiefen Temperaturen (130 K) Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen benachbarten OH-Molekülen gebildet werden. Diese sind nicht geordnet, das heißt ein OH-Molekül bindet zufällig an irgendeinen seiner Nachbarn. Diese Bindungen sind evtl. so fest, daß die thermische Energie  $kT$  nicht ausreicht, die Bindungen zu brechen, so daß die entstehende Struktur kinetisch stabil ist. Erst bei höheren Temperaturen können sie aufbrechen und sich neu orientieren. Dabei wird der thermodynamisch stabilere Zustand eingestellt, der aus OH-Sechsringclustern besteht.

Die Stabilität dieser Anordnung zeigt sich auch daran, daß in den Inseln und vor allem am Rand nur ganze Einheiten (Sechsringe) auftreten. Die gesamte OH-Insel in Abb. 4-3a ist ausschließlich aus OH-Sechsringen aufgebaut. Die energetische Begünstigung dieser Cluster könnte elektronische Gründe haben. Eine Rechnung könnte hier Aufschluß geben.

#### 4.2.4.4 Der Reaktionsmechanismus

Wie bereits berichtet, konnte die Reaktion nicht *in situ* mit dem STM verfolgt werden. Daher ist es schwierig, an dieser Stelle Aussagen bezüglich des Mechanismus zu machen. Diese beschränken sich daher auf Beobachtungen zur Verteilung der Reaktionsprodukte.

Zunächst soll jedoch auf die in der Literatur berichtete ungewöhnliche Stöchiometrie der Reaktion eingegangen werden, wonach jeweils zwei Wassermoleküle mit einem Sauerstoffatom reagieren sollen [126, 129, 130].

Unter der Annahme, daß Wasser und Sauerstoff im Verhältnis 1:1 reagieren, erhält man aus einer vollständig mit O bedeckten Fläche ( $\Theta_O = 0,25$ ) bei genügender Wasserzugabe eine maximale globale Bedeckung mit OH von  $\Theta_{OH} = 0,5$ . In Kapitel 4.3.2 wird gezeigt, daß der lokale Bedeckungsgrad in der OH-Struktur  $\Theta_{OH}^{Insel} = 2/3$  beträgt. Das bedeutet, daß die bei der vollständigen Umsetzung des Sauerstoffs entstehenden OH-Inseln nach Gl. 4.4 nur 75% der Fläche bedecken sollten.

$$\Theta_{OH}^{Insel} \times \theta_{Insel} = \Theta_{OH} \quad (4.4)$$

$\Theta_{OH}^{Insel}$  = absoluter Bedeckungsgrad von OH in Inseln

$\theta_{Insel}$  = relativer, von Inseln bedeckter Flächenanteil

$\Theta_{OH}$  = absoluter Bedeckungsgrad von OH auf der Fläche

Abb. 4-3 zeigt allerdings eine fast vollständig (nahezu 100%) mit OH bedeckte Fläche,  $\theta_{Insel}$  ist also nahe 1. Dies ist nicht nur lokal zu beobachten, sondern tritt überall auf der Oberfläche auf. Nach Gl. 4.4 ergibt sich somit eine globale Bedeckung von  $\Theta_{OH} = 2/3$ , die nicht mit einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis zwischen  $H_2O$  und O von 1:1 zu erklären ist, da dieses nur eine globale Bedeckung von  $\Theta_{OH} = 0,5$  hervorbringen kann.

Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1, wie von den genannten Autoren berichtet, ergibt sich bei einem quantitativen Umsatz eine theoretische globale Bedeckung von  $\Theta_{OH} = 0,75$ . Diese Menge reicht aus, um eine vollständig mit OH bedeckte Fläche zu erzeugen.

Die STM-Aufnahmen zeigen demnach ebenfalls, daß ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 bei der Reaktion zwischen  $H_2O$  und O nicht mit den experimentellen Befunden in Einklang zu bringen ist. Es bleibt aber unklar, wie die Reaktion zwischen zwei Wassermolekülen und einem O-Atom abläuft, denn bei der Konstruktion einer Reaktionsgleichung tauchen verschiedene Schwierigkeiten auf, die im folgenden genannt werden sollen.

Nach der von CREIGHTON *et al.* vorgeschlagenen Reaktionsgleichung wird pro umgesetztes O-Atom ein H-Atom gebildet [126, 129]:



Bei einer quantitativen Umsetzung erhält man demnach eine Wasserstoffbedeckung von 0,25. Es ist allerdings unklar, was mit dem Wasserstoff geschieht. In Kapitel 4.3 wird gezeigt, daß H mit OH zu Wasser reagiert. Warum reagiert der in Gl. 4.5 produzierte Wasserstoff nicht mit OH zu H<sub>2</sub>O?

Die obige, von CREIGHTON *et al.* vorgeschlagene Reaktionsgleichung kann weiterhin nicht den Mechanismus der Reaktion darstellen, denn eine trimolekulare Reaktion ist unwahrscheinlich. Außerdem muß das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität gewahrt bleiben. Die Rückreaktion von OH zu O und H<sub>2</sub>O als rekombinative Desorption im TDS ist in der Literatur aber als bimolekularer Prozess beschrieben<sup>(\*)</sup> [144-147]:



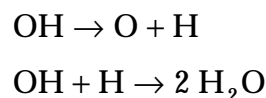
Daher muß der in umgekehrte Richtung verlaufende Schritt Bestandteil der Reaktion zwischen Wasser und Sauerstoff sein. Die Arbeitsgruppe um CREIGHTON *et al.* hat die kinetischen Parameter für die Reaktion zwischen Wasser und Sauerstoff mit Hilfe von SIMS-Messungen ermittelt [130]. Dabei konnten die kinetischen Daten am ehesten mit einer bimolekularen Reaktion modelliert werden, so daß sich die Reaktionsgleichung aus Elementarreaktionen zusammensetzen muß, von denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine bimolekulare Reaktion ist. Von den Autoren wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Zuerst reagiert Wasser mit Sauerstoff unter Bildung von OH. Im folgenden Schritt reagiert ein zweites Molekül Wasser dann mit einem der beiden OH-Moleküle. Die erste Gleichung ergibt sich aus dem Prinzip der mikroskopischen

---

(\*) Ein auf Pd(100) beobachteter alternativer Prozeß [143] für die Disproportionierung von OH nach



braucht hier nicht berücksichtigt zu werden, da die Umkehrung dieses Prozesses nicht als Reaktion zwischen H<sub>2</sub>O und O in Frage kommt. Denn die Dissoziation von H<sub>2</sub>O tritt auf Pt(111) unter den gegebenen Bedingungen nicht auf.



Reversibilität. Die zweite Gleichung ist dagegen aus folgenden Gründen problematisch:

Es ist nicht einzusehen, warum nur eines der beiden nach Gl. 4.1 gebildeten OH-Moleküle nach 4.7 weiterreagieren sollte. Würden beide reagieren, ergäbe sich ein stöchiometrisches Verhältnis von 3 : 1.

Nach dem Gleichungsschema 4.1/4.7 wird OH auf zwei Wegen produziert. In einem Fall über Sauerstoff, im anderen Fall über bereits gebildetes OH. Es handelt sich somit um Konkurrenzreaktionen. Der beobachtete Fall einer Stöchiometrie von 2 : 1 bedeutet, daß beide Reaktionen exakt gleich schnell ablaufen. Läuft die Reaktion nach Gl. 4.1 schneller ab, erhält man in der Summenformel einen stöchiometrischen Koeffizienten von Wasser zwischen 1 und 2, läuft die Reaktion nach Gl. 4.7 schneller ab, erhält man einen Koeffizienten, der größer als 2 ist. Da die Reaktionsgeschwindigkeit im ersten Fall von der Sauerstoffbedeckung abhängt, im zweiten Fall von der Bedeckung an OH, sollte sich der stöchiometrische Koeffizient von Wasser während der Reaktion ändern, da sich die Konzentrationen ändern. Man würde demnach zu Beginn der Reaktion, wenn noch viel Sauerstoff und nur wenig OH auf der Fläche vorhanden ist, einen stöchiometrischen Koeffizienten von Wasser erwarten, der nahezu 1 beträgt. Es wurde dagegen beobachtet, daß bei der Dosierung von nur wenig Wasser das stöchiometrische Verhältnis auch schon 2 : 1 beträgt, was sich auch über einen weiten Bereich der Ausgangskonzentrationen nicht ändert [129].

MITCHELL *et al.* versuchten die Diskrepanzen, die sich aus dem Reaktionsmechanismus ergeben, zu umgehen, indem sie Wasser in die OH-Struktur einfügten [148]. Auf zwei OH-Moleküle kommt dabei ein Wassermolekül, damit sich die gefundene Stöchiometrie zwischen H<sub>2</sub>O und O von 2 : 1 ergibt.

Natürlich kann man anhand der STM-Daten nicht entscheiden, ob die in Kapitel 4.2.3 beobachteten Strukturen reine OH-Strukturen oder OH/H<sub>2</sub>O-Mischstrukturen sind. HREEL-Spektren zeigen jedoch [127, 128], daß eine Wasser-Schermode in den OH-Spektren nicht auftritt. Setzt man zu einer reinen OH-Phase dagegen Wasser zu, so kann man die Wassermoleküle im Spektrum anhand der H-O-H-Schermode und einer O-H-Biegemode, die gegenüber der Biegemode von OH verschoben ist, deutlich erkennen. Auch die in Kapitel 4.3 folgenden STM-Ergebnisse, in denen OH/H<sub>2</sub>O-Mischstrukturen erzeugt werden, verdeutlichen, daß die OH-Struktur eine reine Phase ohne Wasser ist.

Der Mechanismus der Reaktion zwischen O und H<sub>2</sub>O bleibt damit weiterhin ungelöst. Auch die Beobachtungen mit dem STM geben keine deutlichen

Hinweise. Anhand der STM-Daten erkennt man lediglich, daß sich die OH-Inseln nach einem Prozeß ähnlich der Ostwald-Reifung bilden:

Die entstehenden OH-Inseln sind regellos über die Fläche verteilt. Innerhalb der Sauerstoffbedeckung ist daher keine bevorzugte Reaktivität zu erkennen. Die OH-Moleküle in den OH-Inseln und am Rand scheinen immobil zu sein, denn sonst würde sich aufgrund der lateralen attraktiven Wechselwirkung zwischen den OH-Molekülen (Wasserstoff-Brückenbindungen) eine kleinere, energetisch günstigere Randlänge einstellen. Demgegenüber sind die Randlängen sehr groß, wie Abb. 4-2 zeigt. Für die Beobachtung, daß die Inseln mit zunehmender Dosierung von Wasser anwachsen und nicht etwa weitere kleine Inseln gebildet werden, muß ein mobiler Vorläufer verantwortlich gemacht werden. Hierbei kann es sich um OH handeln, das an beliebiger Stelle der Oberfläche entsteht. Es kann auf der Fläche frei diffundieren bis es eine OH-Insel erreicht und durch attraktive Wechselwirkung mit benachbarten OH-Molekülen seine Mobilität einbüßt.

#### 4.2.5 Zusammenfassung

Die Dosierung von  $\text{H}_2\text{O}$  oberhalb von 130 K auf eine  $(2 \times 2)$ -O-Struktur führt zur Bildung von OH-Inseln. Diese weisen eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur auf, die sich bei höheren Temperaturen komplett in eine honigwabeförmige Überstruktur aus  $(3 \times 3)$ -Einheitszellen umwandelt. Der Übergang zwischen den Strukturen besteht dabei wahrscheinlich in einer Umorientierung und Ordnung der Wasserstoff-Brückenbindungen, die in der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur regellos verteilt sind, während die  $(3 \times 3)$ -Struktur aus OH-Sechserclustern aufgebaut ist.

Die Reaktion zwischen O und  $\text{H}_2\text{O}$  verläuft quantitativ, es läßt sich durch genügende Wasserdosierung eine vollständig mit OH bedeckte Fläche generieren. Diese ist unter der Annahme eines lokalen Bedeckungsgrades von  $\Theta_{\text{OH}}^{\text{Insel}} = 2/3$  nicht mit einem stöchiometrischen Verhältnis  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}$  von 1:1 vereinbar, so daß ein komplizierterer Mechanismus für die Bildung von OH verantwortlich gemacht werden muß.

Die STM-Daten geben wenige Hinweise auf den Reaktionsmechanismus. Es wird lediglich deutlich, daß die Reaktion keine besondere lokale oder strukturelle Bevorzugung hinsichtlich der Reaktivität von O und  $\text{H}_2\text{O}$  aufweist.

### 4.3 Die Reaktion von OH mit Wasserstoff

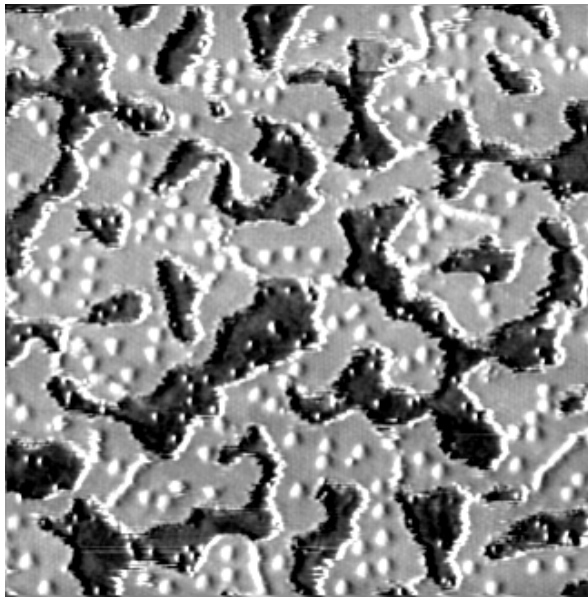
Das in Kapitel 4.2 durch Koadsorption von O und H<sub>2</sub>O hergestellte OH kann mit Wasserstoff umgesetzt werden [148]. Dabei bildet sich wiederum Wasser.



Diese Reaktion konnte *in situ* mit dem STM verfolgt werden. Aus der Umwandlung von OH zu Wasser konnten Aussagen über den lokalen Bedeckungsgrad in OH-Inseln gemacht werden. Außerdem wurden Erkenntnisse über die Kinetik dieses Reaktionsschrittes gewonnen, der auch in der in Kapitel 4.4 behandelten Wasserstoff-Oxidation eine wichtige Rolle spielt, dort aber nur schwer vom restlichen Reaktionsgeschehen abgetrennt werden kann.

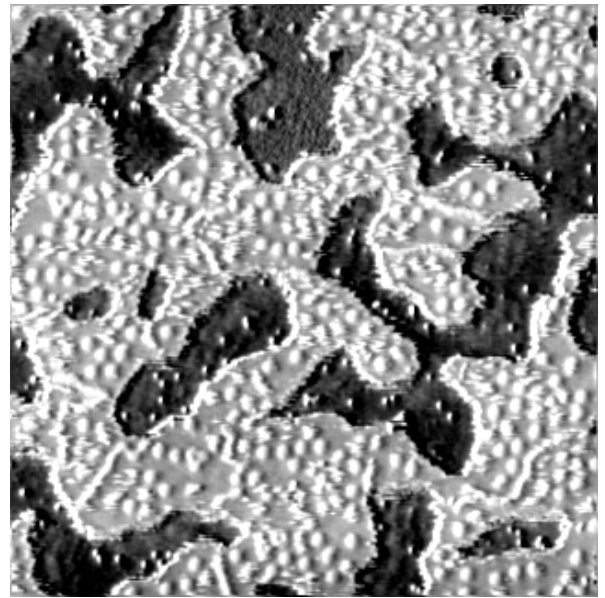
#### 4.3.1 Ergebnisse

Durch Koadsorption von atomarem Sauerstoff und Wasser bei 134K wurde zuerst OH generiert und dann kurz auf 161K geheizt, um überschüssiges Wasser zu entfernen. Anschließend wurde ein Wasserstoff-Hintergrunddruck in der Kammer eingestellt und *in situ* das Geschehen auf einem  $770 \times 742 \text{ \AA}^2$  großen Ausschnitt bei 133K verfolgt. In Abb. 4-8 ist keine atomare Struktur zu erkennen, da der Ausschnitt hierzu zu groß gewählt wurde. Man erkennt in Abb. 4-8a dunkle Bereiche, die das unbedeckte Substrat darstellen und hellere Bereiche, in denen "weiße Flecken" vorkommen. Bei den helleren Bereichen handelt es sich um die aus dem vorigen Abschnitt bekannten OH-Inseln (vergleiche mit Abb. 4-2). Die weißen Flecken tauchten bisher allerdings nicht auf. Wie sich zeigen wird, handelt es sich hierbei um Wasser, das in die OH-Struktur eingebaut ist. Die wenigen auf dem Substrat ebenfalls erkennbaren weißen Punkte sind unbekannte Verunreinigungen, auf die nicht weiter eingegangen wird.



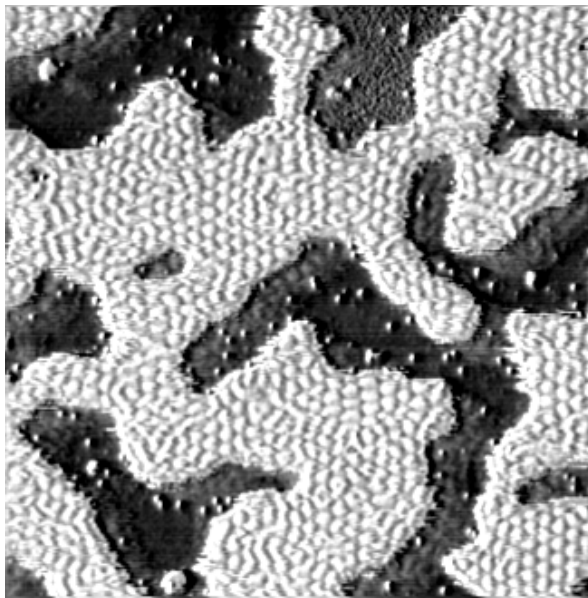
a

375 s



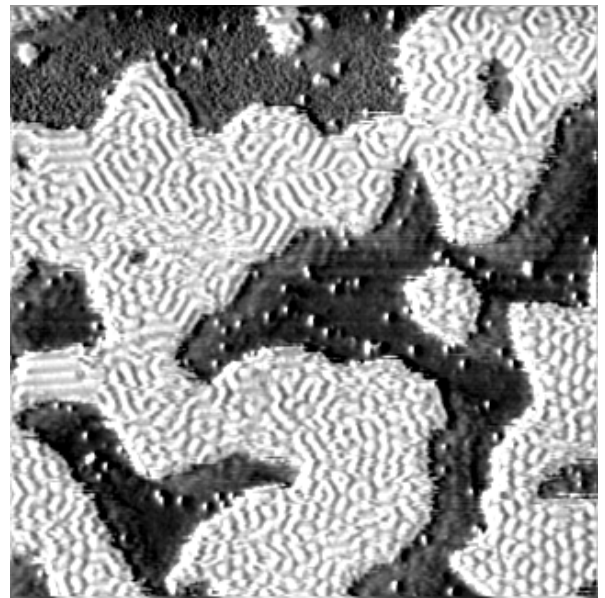
b

1375 s



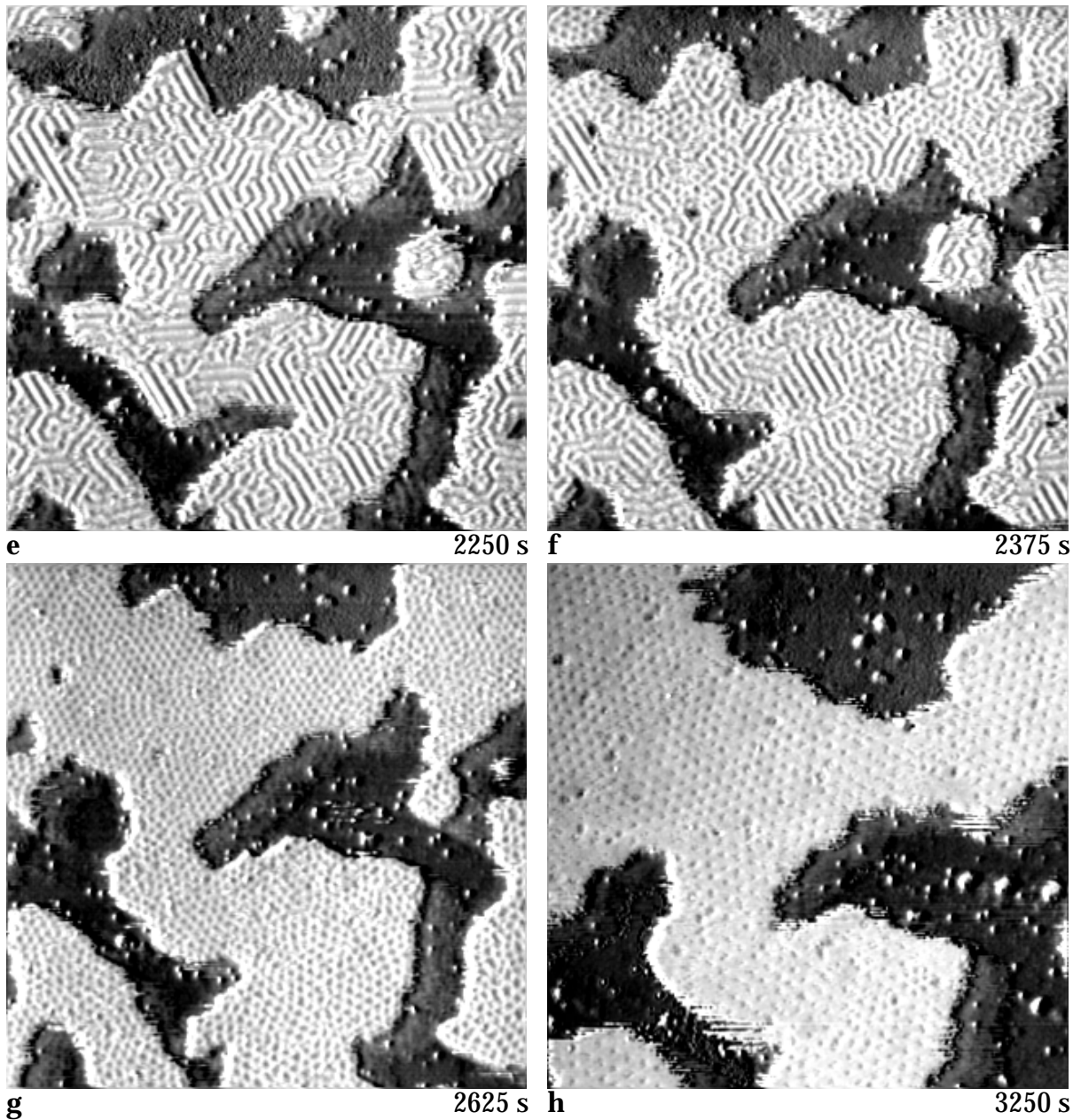
c

2000 s



d

2125 s



**Abb. 4-8:** STM-Aufnahmen einer *in situ* verfolgten Reaktion von OH mit  $H_2$  aus der Gasphase ( $p(H_2) = 5,3 \cdot 10^{-9}$  mbar) zu  $H_2O$  auf Pt(111) bei 133 K. Die Bilder sind zur Kontrastverstärkung künstlich von der linken Seite beleuchtet. Auf dem  $770 \times 742 \text{ \AA}^2$  großen Ausschnitt ist keine atomare Struktur zu erkennen, die auftretenden Strukturen sind Überstrukturen aus koadsorbiertem OH und  $H_2O$ . Die in **h** gezeigte Struktur kann als das MOIRÉ-Muster von Wasser auf Pt(111) identifiziert werden.  $U = -0,5$  V;  $I = 0,17$  nA.

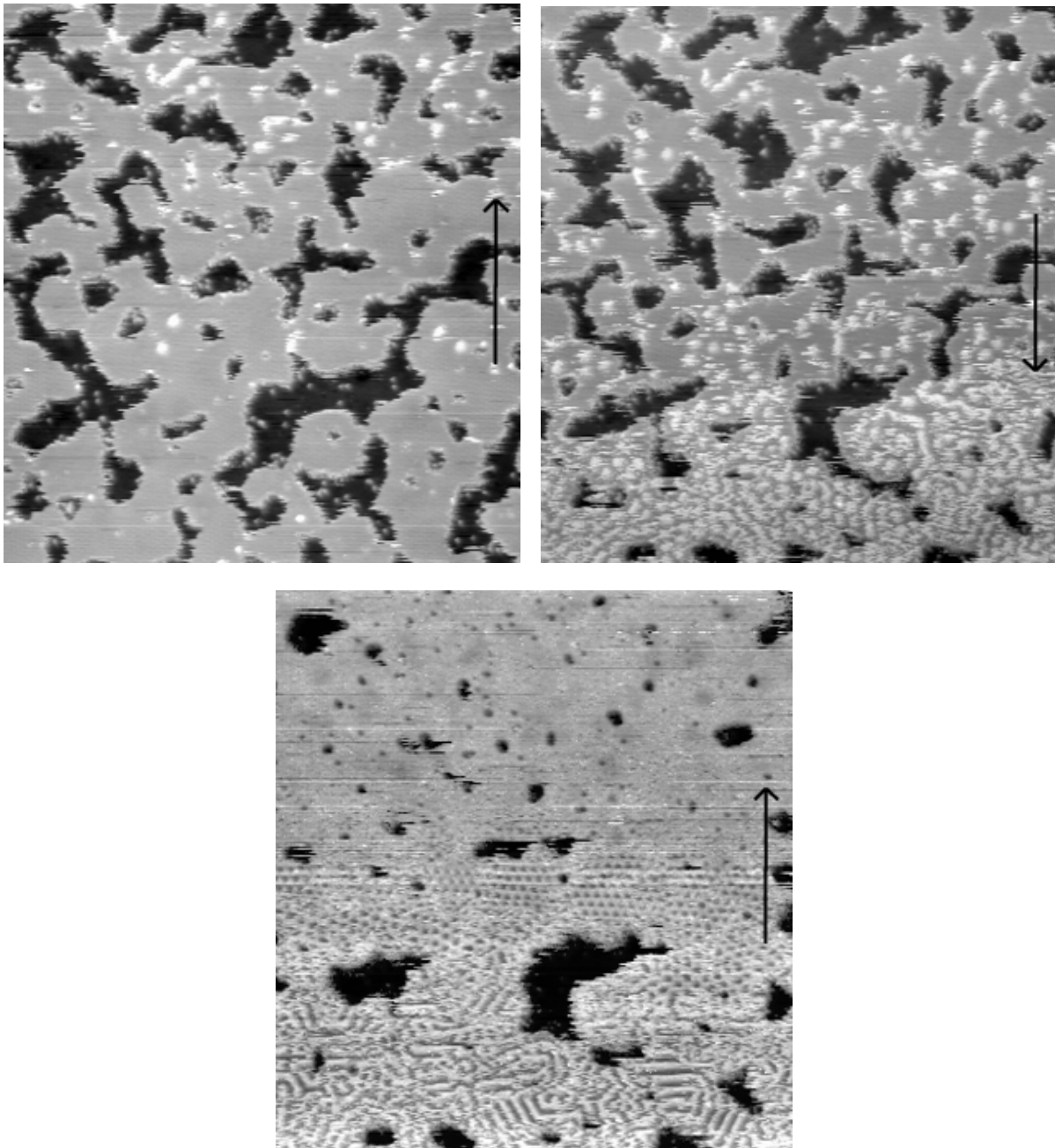
Die weißen Flecken in den OH-Inseln nehmen bei Wasserstoffdosierung im Verlauf der Zeit zu, bis sie schließlich ein hexagonales Muster bilden (Abb. 4-8c). Dieses wandelt sich in eine labyrinthartige Struktur um, die aus Streifen, welche in einem Winkel von  $120^\circ$  aufeinandertreffen, aufgebaut ist (Abb. 4-8e).

Anschließend werden verschiedene hexagonale Strukturen durchlaufen, in denen die Reihen in unterschiedlichen Richtungen verlaufen. In Abb. 4-8h wird schließlich eine stabile hexagonale Struktur erreicht, die sich zeitlich nicht mehr verändert. Durch atomare Auflösung und Ausmessung der Gitterkonstanten zeigt sich, daß es sich hierbei um das bekannte MOIRÉ-Muster von Wasser auf Pt(111) handelt. In Abb. 4-8 ist demnach die kontinuierliche Umwandlung von OH zum Endprodukt Wasser dargestellt. Neben der Bildung unterschiedlicher Strukturen, verändern die Adsorbat-Inseln ihre Form, sie werden zunehmend kompakter.

Bei höheren Temperaturen werden die unterschiedlichen Strukturen wesentlich schneller durchlaufen, wie Abb. 4-9 deutlich macht. Hier wurde eine teilweise bedeckte OH-Fläche bei 149 K mit Wasserstoff umgesetzt. Die STM-Bilder wurden in Folge aufgenommen, die Pfeile geben die Aufnahme­richtung der einzelnen Bilder an. Die Reaktionsgeschwindigkeit liegt hier bereits in der Größenordnung der langsamen Rastergeschwindigkeit. Während in der obigen Reaktionssequenz bei 134 K etwa 3200 s vergingen, bevor OH vollständig zu Wasser umgesetzt wurde, waren es in der Reaktionssequenz von Abb. 4-9 lediglich ca. 250 s.

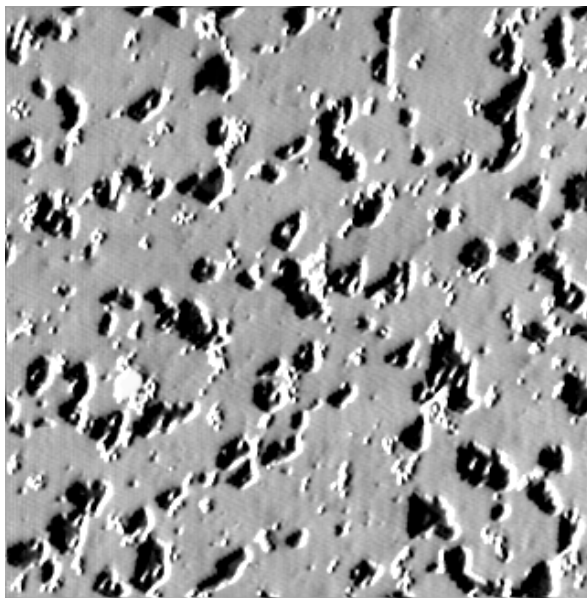
OH desorbiert erst bei höheren Temperaturen als Wasser (durch Zerfall in O und H<sub>2</sub>O und anschließende Desorption des Wassers). Daher kann die Reaktion zwischen OH und Wasserstoff auch oberhalb der Desorptionstemperatur von Wasser mit dem STM verfolgt werden. Das Reaktionsprodukt Wasser hat dabei nur eine geringe Aufenthaltsdauer auf der Fläche, so daß sich ein qualitativ anderes Verhalten als bei den Messungen unterhalb von 170 K ergibt:

In Abb. 4-10 wurde eine mit OH bedeckte Fläche bei 174 K einem niedrigen Wasserstoff-Hintergrunddruck ausgesetzt. Dabei wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmt. Der Grund für diese Verfahrensweise ist, daß die Reaktion anderenfalls zu schnell ablaufen würde und mit dem STM nicht mehr *in situ* verfolgt werden könnte. Die hellen Bereiche in Abb. 4-10 stellen die OH-bedeckte Fläche dar. Der übrige Bereich ist unbedecktes Substrat. Bei den ebenfalls zu beobachtenden weißen Flecken handelt es sich um unbekannte Verunreinigungen. Das Adsorbat verschwindet bei Dosierung von Wasserstoff im Lauf der Zeit. Am Ende verbleiben auf der Oberfläche nur noch das Substrat und die Verunreinigungen.

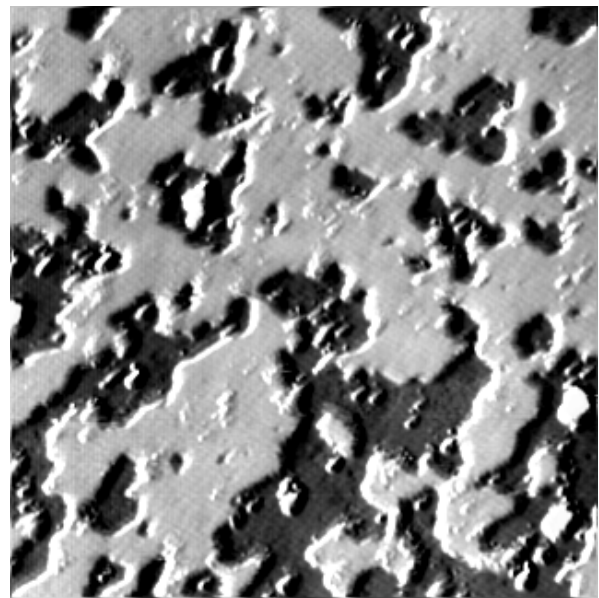


**Abb. 4-9:** In Folge aufgenommene STM-Bilder während der Reaktion von OH mit H zu Wasser auf Pt(111) bei 149 K. Die Pfeile geben die Aufnahmerichtung an. Die Aufnahmedauer eines Bildes beträgt 125 s; die Reaktion ist bereits nach etwa 250 s beendet.  $p(\text{H}_2) = 8 \cdot 16 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ ;  $777 \times 768 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,5 \text{ V}$ ;  $I = 8 \text{ nA}$ .

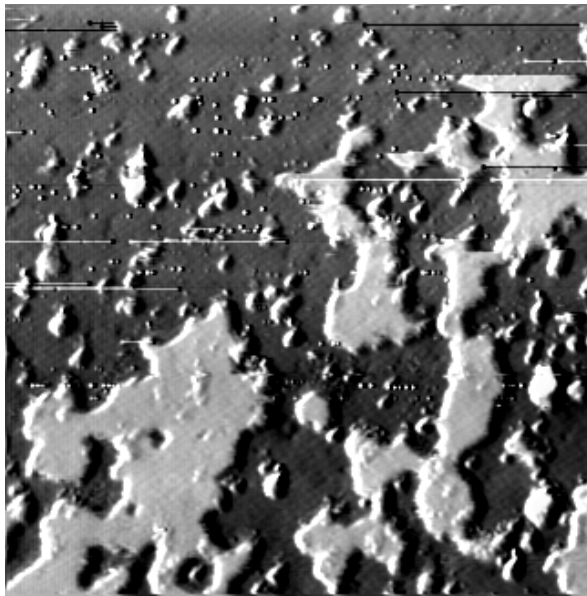




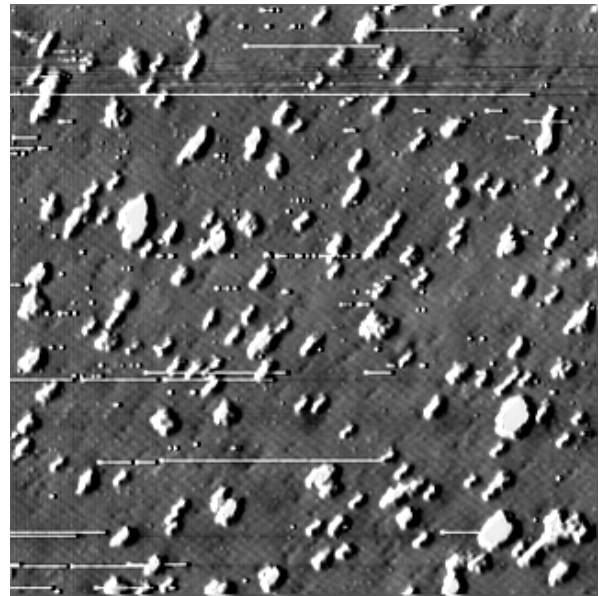
$t = 0$



1125 s



1250 s



1500 s

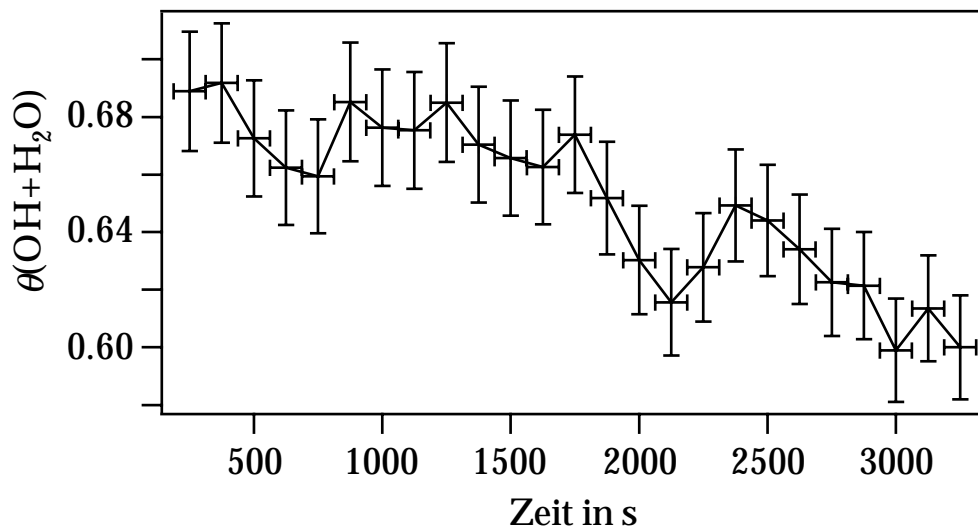
**Abb. 4-10:** *In situ* mit dem STM verfolgte Reaktion zwischen OH und  $H_2$  auf Pt(111) bei 174 K. Das Reaktionsprodukt Wasser desorbiert bei diesen Temperaturen bereits, so daß die Auflösung der hellen OH-Inseln zu beobachten ist. Am Ende bleibt lediglich das Substrat mit unbekanntem Verunreinigungen (weiße Flecken) zurück. Eine atomare Struktur ist aufgrund der Größe des Ausschnitts von  $780 \times 779 \text{ \AA}^2$  nicht zu erkennen.  $p(H_2) = 3 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ ;  $U = -0,5 \text{ V}$ ;  $I = 0,17 \text{ nA}$ .

Im folgenden soll nach der Bestimmung des lokalen Bedeckungsgrades von OH in Kapitel 4.3.2 auf die beobachteten Strukturen (Kap. 4.3.3) und den Mechanismus der Reaktion (Kap. 4.3.4) eingegangen werden.



### 4.3.2 Die lokale Bedeckung von OH

Der Ausgangszustand der Reaktion in Abb. 4-8 ist eine fast reine OH-Phase, wobei lediglich einige weiße Flecken das Vorhandensein von wenig Wasser anzeigen. Am Ende der Reaktion erkennt man Wasser an seiner bekannten Struktur. Die Reaktion findet unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser statt, daher bleibt im Verlauf der Reaktion die Zahl der sauerstofftragenden Spezies auf der Oberfläche (OH, H<sub>2</sub>O) konstant. Wasserstoff wird wegen seiner hohen Mobilität mit dem STM nicht abgebildet. Daher bestehen die Adsorbatinseln aus OH oder H<sub>2</sub>O. Aus der Änderung des mit Adsorbat bedeckten Flächenanteils  $\theta_{\text{Insel}}$  beim Übergang von OH zu H<sub>2</sub>O kann auf den lokalen Bedeckungsgrad  $\theta_{\text{OH}}^{\text{Insel}}$  von OH in den Inseln geschlossen werden, da die Überstrukturen von OH und H<sub>2</sub>O und der Bedeckungsgrad von Wasser bekannt sind. Dabei ist zu beachten, daß Wasser eine inkommensurable Struktur bildet (erkennbar an dem MOIRÉ-Muster), während OH in einer kommensurablen Struktur vorliegt. Die Wassermoleküle sind in der inkommensurablen Struktur dichter gepackt; die Flächenausfüllung beträgt 89% gegenüber einer kommensurablen  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur (siehe Kapitel 4.2.4.1).



**Abb. 4-11:** Adsorbatbedeckter Flächenanteil als Funktion der Zeit für die in Abb. 4-8 dargestellte Umwandlung von OH zu Wasser. Der Kurvenverlauf ist komplex; es tritt aber insgesamt eine Abnahme auf etwa 90% auf, aus der auf den unbekannt lokalen Bedeckungsgrad von OH geschlossen werden kann.

In Abb. 4-11 ist der Adsorbat-bedeckte Flächenanteil als Funktion der Zeit dargestellt. Die Kurve zeigt einen komplexen Verlauf. Allerdings nimmt der mit Adsorbat bedeckte Flächenanteil beim Übergang von OH zu H<sub>2</sub>O insgesamt auf

ca. 90% ab. Dies entspricht der Kompression von Wasser in der inkommensurablen MOIRÉ-Struktur im Vergleich zu einer kommensurablen  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Phase. Das bedeutet, daß der lokale Bedeckungsgrad von OH mit dem von  $H_2O$  in einer gedachten kommensurablen Struktur übereinstimmt, wenn man davon ausgeht, daß jeweils ein OH in ein  $H_2O$  umgewandelt wird. Damit bildet OH eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ - bzw.  $(3 \times 3)$ -Struktur mit einem Bedeckungsgrad von  $2/3$ .

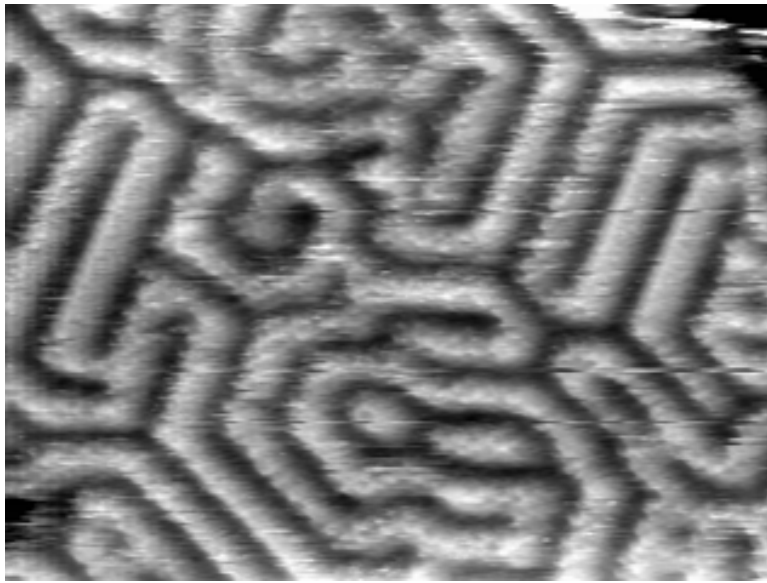
#### 4.3.3 Die unterschiedlichen Phasen bei der Umwandlung von OH zu $H_2O$

In Abb. 4-8 wurden nacheinander verschiedene Strukturen durchlaufen. Im folgenden soll näher auf die Natur dieser Phasen eingegangen werden.

Auf der Fläche befinden sich während der Umsetzung H, OH und  $H_2O$ . Da die Strukturen bei Wasser auf Pt(111) nicht beobachtet wurden [23, 135], kann es sich nur um metastabile Wasserphasen oder Mischphasen handeln.

Weitere Experimente ergaben, daß die Reaktion an jedem Punkt angehalten werden kann. Durch schrittweise Zugabe von Wasserstoff können alle Phasen nacheinander generiert werden, sie bleiben dabei zeitlich stabil, wenn kein weiterer Wasserstoff angeboten wird. Zusätzlich gelang es, auch durch Koadsorption von  $H_2O$  und OH solche Strukturen zu erzeugen. Abb. 4-12 zeigt ein Beispiel. Die Anwesenheit von Wasserstoff ist zur Bildung der Strukturen nicht notwendig. Hierdurch wird deutlich, daß es sich um OH/ $H_2O$ -Mischphasen und nicht um metastabile Wasserphasen oder komplexere Phasen, in denen zusätzlich noch Wasserstoff eingebaut ist, handelt.

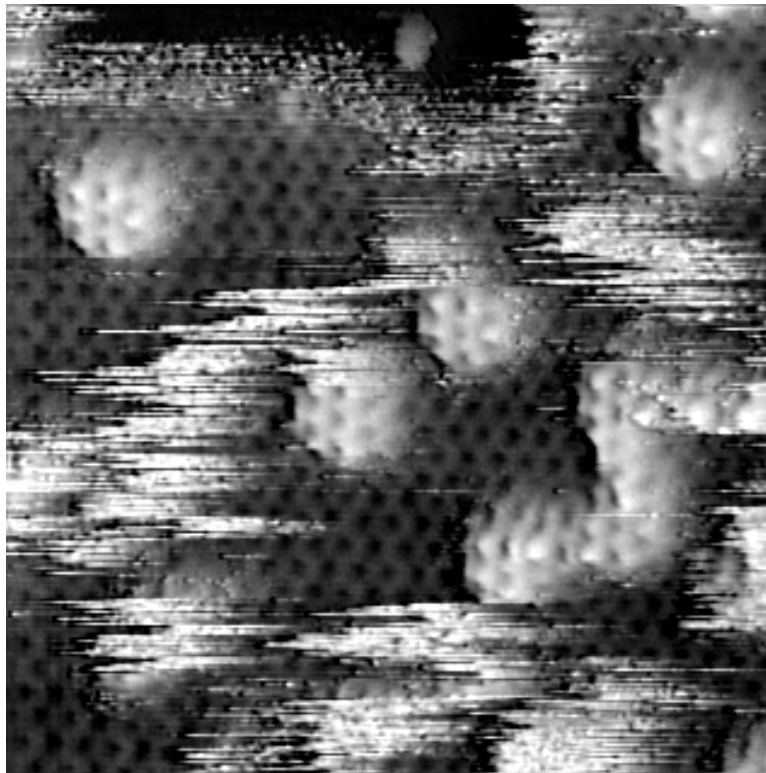
Die beobachteten Strukturen können mehrere Ursachen haben. Die einfachste Erklärung wäre, daß es sich hierbei um MOIRÉ-Strukturen handelt, die aus homogenen Mischungen von OH und  $H_2O$  herrühren: Beide Spezies liegen in Strukturen vor, die sich aus  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Einheitszellen aufbauen lassen. Bei der Umwandlung von OH entsteht zunehmend Wasser innerhalb der OH-Inseln. Wasser bevorzugt jedoch kleinere Bindungsabstände als diejenigen, die in der OH-Struktur vorliegen (siehe Kapitel 4.2.4.1). Daher kommt es mit zunehmender Menge an Wasser in den OH-Inseln zu einer anwachsenden Gitterfehlانpassung. Diese macht sich durch die Ausbildung verschiedener MOIRÉ-Muster bemerkbar.



**Abb. 4-12:** Streifenmuster nach der Koadsorption einer  $(2 \times 2)$ -O-Struktur mit  $2 \text{ L H}_2\text{O}$  bei  $110 \text{ K}$ .  $310 \times 230 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,35 \text{ V}$ ;  $I = 0,3 \text{ nA}$ .

Allerdings ist diese einfache Erklärung hier nur zum Teil richtig. Denn man würde annehmen, daß die zunehmende Gitterfehlانpassung zu einer kontinuierlichen Abnahme des mit OH und  $\text{H}_2\text{O}$  bedeckten Flächenbereiches führt. Abb. 4-11 zeigt jedoch einen komplexeren Verlauf, in dem z.B. ein lokales Minimum bei  $2125 \text{ s}$  auftritt. Ein Vergleich mit Abb. 4-8 zeigt, daß dieses mit der Ausbildung des Streifenmusters zusammenfällt.

Die atomare Auflösung der weißen Flecken zu Beginn der Umwandlung zeigt auch von der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$ -Struktur abweichende Strukturen in den OH/ $\text{H}_2\text{O}$ -Mischphasen. In Abb. 4-13 ist zu beobachten, daß solche weißen Flecken eine  $(2 \times 2)$ -Struktur aufweisen. Daher ist die Abnahme des mit Adsorbat bedeckten Flächenanteils nicht nur auf Gitterfehlانpassung zurückzuführen, sondern hat ihre Ursache zusätzlich im Auftreten von unterschiedlichen Strukturen, deren lokale Bedeckungsgrade von denen in der reinen OH- und  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase abweichen können. Die beobachteten Überstrukturen sind demnach nicht unbedingt nur MOIRÉ-Muster, sondern kompliziertere Überstrukturen aus unterschiedlichen Einheitszellen.



**Abb. 4-13:** Atomare Auflösung der bei der Reaktion zwischen OH und H anfänglich auftretenden "weißen Flecken" nach der Dosierung von 9 L  $H_2$  auf eine OH-Struktur wie in Abb. 4-2 bei 131 K. Die dunkle Struktur im Hintergrund zeigt die  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -OH-Struktur an. Aus den verdrehten Richtungen und der größeren Gitterkonstante läßt sich auf eine  $(2 \times 2)$ -Struktur innerhalb der kleinen, hellen Inseln schließen. Die weißen horizontalen Streifen deuten auf eine starke Interaktion zwischen der Tunnelspitze und Wasser hin.  $118 \times 115 \text{ \AA}^2$ ;  $U = 0,1 \text{ V}$ ;  $I = 10 \text{ nA}$ .

Die Beobachtung einer  $(2 \times 2)$ -Struktur ist dabei nicht ungewöhnlich. So wurde für Wasser auf Pt(111) unter besonderen Präparationsbedingungen mit LEED eine flüssigkeitsähnliche Mischstruktur aus  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ - und  $(2 \times 2)$ -Einheitszellen festgestellt [149].

Anhand der Abbildung läßt sich nicht entscheiden, auf welchen Plätzen innerhalb der  $(2 \times 2)$ -Struktur sich OH- bzw.  $H_2O$ -Moleküle befinden. Auch gestaltete sich die atomare Auflösung der Strukturen als schwierig, da Wasser durch die Tunnelspitze leicht verschoben wird, wie in Abb. 4-13 anhand der horizontalen Streifen deutlich wird. Daher mußte auf die Bestimmung der atomaren Strukturen der bei der Reaktion zwischen OH und H durchlaufenen Phasen verzichtet werden.

Dies hat zur Folge, daß der Fortgang der Reaktion anhand der STM-Aufnahmen nicht eindeutig bestimmt werden kann. Es ist nicht klar, wieviel OH zu einem beliebigen Zeitpunkt in den Abbildungen der Reaktionssequenzen bereits zu H<sub>2</sub>O umgesetzt wurde. Daher war die Bestimmung kinetischer Parameter bei der Reaktion anhand temperaturabhängiger Messungen nicht möglich. Die im Kapitel 4.3.1 bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Reaktionssequenzen zeigen, daß derartige Messungen prinzipiell durchführbar sind. Voraussetzung für die quantitative Auswertung ist aber die Kenntnis der Anteile von OH und H<sub>2</sub>O in den Strukturen.

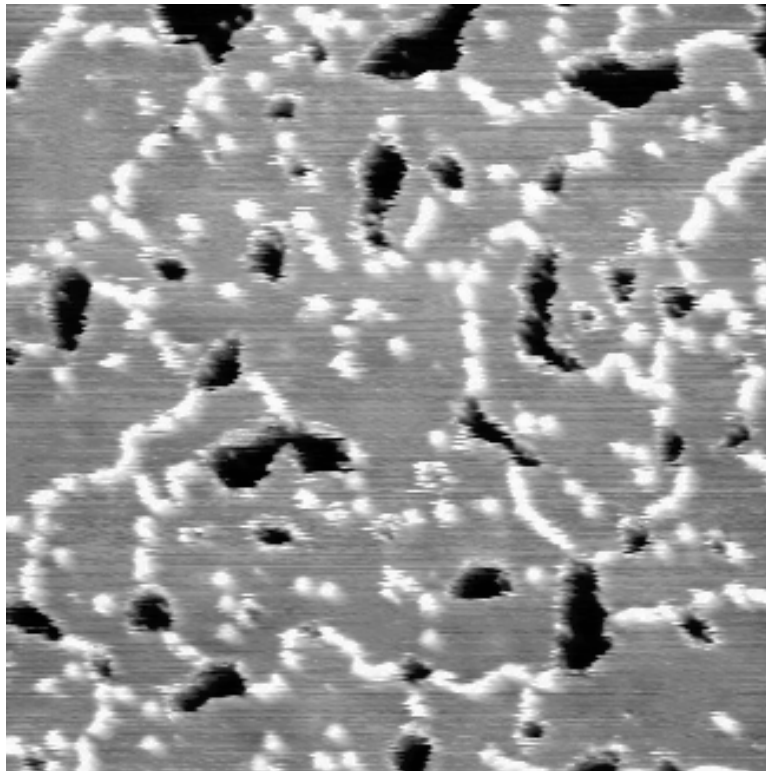
Oberhalb der Desorptionstemperatur von Wasser wird die Reaktionsgeschwindigkeit einfach durch den Anteil an verschwindender Adsorbatbedeckung angezeigt. Hier läuft die Reaktion jedoch bereits so schnell, daß eine Verfolgung mit dem verwendeten STM nicht mehr möglich ist.

Im folgenden Kapitel sollen einige allgemeine Beobachtungen bezüglich des Mechanismus der Umsetzung zwischen OH und H behandelt werden.

#### **4.3.4 Der Reaktionsmechanismus**

Weitere Experimente zeigten, daß die Reaktion zwischen OH und H auf der gesamten Oberfläche einheitlich abläuft. Dosierte man eine bestimmte Menge an Wasserstoff und betrachtet dann verschiedene Stellen des Kristalls mit dem STM, ist die Reaktion an allen Stellen vergleichbar weit fortgeschritten. Diese Beobachtung wird wichtig, wenn in Kapitel 4.4 die Reaktion zwischen O und H betrachtet wird.

Es wurde auch kein Einfluß von Stufen oder anderen Defekten auf die Reaktion gefunden. Lediglich die am Anfang der Reaktion auftretenden weißen Flecken sind nicht, wie es in Abb. 4-8 den Anschein macht, regellos über die gesamte OH-Insel verteilt, sondern bilden sich bevorzugt entlang gewisser Linien, wie es in Abb. 4-14 deutlich wird. Bei näherer Betrachtung kann man diese Linien als Phasengrenzen zwischen OH-Domänen identifizieren. Diese sind demnach begünstigte Plätze für OH/H<sub>2</sub>O-Mischphasen, wobei noch unklar ist, ob Wasser hier gebildet, oder infolge Wasserstoffaustausch bevorzugt an diesen Stellen lokalisiert ist.



**Abb. 4-14:** STM-Aufnahme einer mit OH bedeckten Pt(111)-Oberfläche nach der Dosierung von 18 L H<sub>2</sub>. Die dunklen Bereiche zeigen unbedecktes Substrat an, die grauen Bereiche OH und die weißen OH/H<sub>2</sub>O-Mischphasen. Letztere treten bevorzugt an den Phasengrenzen von OH-Domänen auf. 134 K; 789 × 756 Å<sup>2</sup>; U = -0,5 V; I = 0,17 nA.

Bei der Umsetzung von OH mit H muß berücksichtigt werden, daß für die Reaktion das Vorhandensein unbedeckter Fläche essentiell ist, wie folgendes Experiment zeigt:

Setzt man eine vollständig mit OH bedeckte Oberfläche, in der keine Lücken auftreten, mit Wasserstoff um, ist keine Reaktion zu beobachten. Dementsprechend wurde z.B. eine wie in Abb. 4-3 präparierte Oberfläche bei 134 K über 50 L Wasserstoff ausgesetzt, ohne daß eine Änderung festgestellt werden konnte.

Die Notwendigkeit für die Existenz unbedeckter Platinfläche kann zwei Ursachen haben:

1. Die Reaktion zwischen OH und H findet nur am Rand der OH-Inseln statt. Wenn kein Rand vorhanden ist, kann man auch keine Reaktion beobachten.

2. Die dissoziative Adsorption von  $H_2$  ist auf einer vollständig mit OH bedeckten Oberfläche nicht möglich. Die OH-Struktur ist so dicht, daß die Dissoziation von  $H_2$  aufgrund fehlender Adsorptionsplätze inhibiert wird.

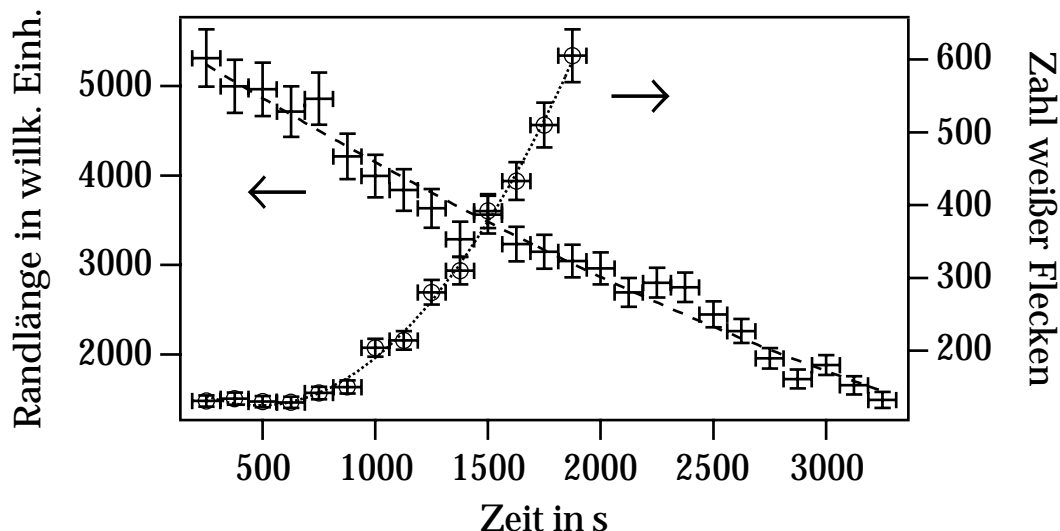
Aus folgenden Überlegungen wird der zweite Grund als wahrscheinlicher erachtet:

Während der Reaktion tauchten in Abb. 4-8 weiße Flecken auf, die über die gesamte OH-Insel verteilt waren. Würde die Reaktion nur am Rand von OH-Inseln stattfinden, wären Wasserstofftransportreaktionen nötig, damit das am Rand produzierte Wasser in das Innere der Inseln gelangen kann. Es wurde festgestellt, daß der Wasserstoffaustausch in  $D_2O/H_2O$ -Koadsorbaten bereits bei 100 K stattfindet [150], so daß ein solcher Mechanismus möglich wäre. Es bleibt allerdings die Frage offen, warum einmal entstandene Flecken ihre Lage infolge weiteren Wasserstofftransports nicht mehr verändern.

Daher ist der zweite Fall wahrscheinlicher, nach dem die dissoziative Adsorption von  $H_2$  innerhalb der OH-Struktur aufgrund des fehlenden Platzes nicht möglich ist.

Dennoch gibt es eine Bevorzugung des Randes bei der Reaktion: In Abb. 4-15 ist für die Reaktionssequenz aus Abb. 4-8 zum einen die Zahl der weißen Flecken zum anderen die Randlänge der OH-Inseln als Funktion der Zeit aufgetragen. In der Sequenz konnte man schon qualitativ sehen, daß während der Reaktion die Adsorbatinseln kompakter werden und damit die Randlänge abnimmt. Die OH-Inseln haben eine große Randlänge, welches aufgrund der attraktiven intermolekularen Wechselwirkung (H-Brücken) einer erhöhten Energie entspricht. Da OH allerdings bei den Temperaturen weitgehend immobil zu sein scheint, kann sich keine kleinere Randlänge einstellen. Mit zunehmender Reaktion zur mobileren Spezies  $H_2O$  kommt es dann zu der energetisch günstigeren Bildung kompakterer Inseln. Die Abnahme der Randlänge zeigt damit den Fortgang der Reaktion an. Man erkennt nun in Abb. 4-15, daß die Randlänge schon sinkt, während innerhalb der OH-Inseln noch keine Zunahme weißer Flecken zu verzeichnen ist. Die in Abb. 4-8a beobachteten weißen Flecken sind von Beginn an anwesend, obwohl noch kein Wasserstoff dosiert wurde. Offenbar wurde überschüssiges Wasser beim Heizen der OH-Struktur nicht vollständig entfernt. Ihre Zahl bleibt bei Wasserstoffdosierung konstant und beginnt erst nach 750 s, wo die Randlänge schon auf 85% gesunken ist, langsam zu steigen. Die Reaktion findet offenbar anfangs bevorzugt am Rand der Inseln statt. Beim näheren Betrachten erkennt man auch, daß dieser ausgefranst ist und im Vergleich zur Fläche der OH-Inseln mit dem STM etwas heller abgebildet wird. Ein fransiger Rand steht für eine (im

Vergleich zur Rastergeschwindigkeit) schnelle An- und Ablösung einer Spezies, der Kontrastunterschied zwischen Rand und OH-Fläche für das Vorhandensein unterschiedlicher Spezies ( $\text{H}_2\text{O}$  am Rand, OH innerhalb der Inseln). Ein Vergleich mit Abb. 4-10 zeigt, daß der fransige Rand bei der Reaktion zwischen OH und H oberhalb von 170K nicht zu beobachten ist, so daß es sich hierbei tatsächlich um Wasser handelt, das oberhalb von 170K desorbiert.



**Abb. 4-15:** *Randlänge der Adsorbatinseln und der weißen Flecken als Funktion der Zeit für die in Abb. 4-8 gezeigte Reaktion zwischen OH und H zu  $\text{H}_2\text{O}$ . Beide Größen zeigen den Fortgang der Reaktion an. Man erkennt, daß die Randlänge zu Beginn schon sinkt, während das Reaktionsprodukt innerhalb der Inseln noch nicht zunimmt.*

#### 4.3.5 Zusammenfassung

Bei der Begasung einer OH-bedeckten Pt(111)-Fläche mit Wasserstoff tritt die Reaktion zu Wasser ein. Dabei ist die Anwesenheit von unbedeckten Bereichen auf dem Substrat notwendig, da Wasserstoff innerhalb der OH-Struktur nicht dissoziativ adsorbieren kann. Die Reaktion findet innerhalb von OH-Inseln statt, wobei die Ränder dieser Inseln eine geringe Bevorzugung bei der Reaktion zeigen. Die anfänglich in Form weißer Flecken beobachtete Bildung von OH/ $\text{H}_2\text{O}$ -Mischphasen findet bevorzugt an den Phasengrenzen von OH-Domänen statt.

Bei der Umwandlung unterhalb von 170K werden verschiedene OH/ $\text{H}_2\text{O}$ -Mischphasen durchlaufen, die komplexe Überstrukturen zeigen. Die atomare Auflösung der Strukturen gestaltete sich als äußerst schwierig, da Wasser mit der



Tunnelspitze stark interagiert. Daher sind die Überstrukturen noch nicht vollständig aufgeklärt. Es konnten lediglich  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30°- und (2 × 2)-Bereiche identifiziert werden.

Bei der Reaktion nimmt der mit Adsorbat (H<sub>2</sub>O und OH) bedeckte Flächenanteil auf ca. 90% ab, da es zu einem Übergang von der kommensurablen OH- in die inkommensurable H<sub>2</sub>O-Struktur kommt. Aus dieser Abnahme konnte auf den lokalen Bedeckungsgrad von OH geschlossen werden, der zu 2/3 bestimmt wurde. Zusätzlich kommt es auch zur Bildung kompakterer Inseln, weil das Produkt eine höhere Mobilität aufweist als das Edukt und sich somit eine energetisch günstigere, kleinere Inselrandlänge einstellen kann.

Oberhalb von 170K desorbiert Wasser und die Reaktion zwischen OH und H zeichnet sich durch ein allmähliches Verschwinden der OH-Inseln aus.

## 4.4 Die Wasserstoff-Oxidation auf Pt(111)

### 4.4.1 Einleitung und Literatur

In den folgenden Kapiteln soll die heterogen katalysierte Oxidation von Wasserstoff auf Pt(111) behandelt werden. Dabei bilden die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel eine wertvolle Hilfe zur Interpretation der folgenden STM-Aufnahmen.

Zudem soll besonders auf die in der Literatur auftretenden Diskrepanzen eingegangen werden. Das betrifft vor allem die mögliche Existenz zweier unterschiedlicher OH-Spezies. Nachdem die OH-Spezies aus der Wasser-Sauerstoff-Reaktion mittels HREELS, XPS und UPS charakterisiert worden war [124], versuchten FISHER *et al.* dieselbe Spezies auch in der Wasserstoff-Oxidation durch XPS nachzuweisen [151]. Allerdings wurden sie nicht fündig. Später nahmen MITCHELL und WHITE HREEL-Spektren von gequenchten Reaktionen auf [152]. Es wurden Verluste eines Intermediates bei 440 und 790 cm<sup>-1</sup> (55 und 98 meV) gefunden, die der Pt-O-Streckschwingung und der O-H-Biegemode zugeschrieben wurden. Eine O-H-Streckschwingung konnte nicht beobachtet werden. Die Verluste tauchen während der Reaktion auf und verschwinden zum Ende wieder, so daß die Autoren sie einem OH-Intermediat zuordneten. Da die Biegemode von O-H für

die Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{O}$  bei  $1015\text{ cm}^{-1}$  (126 meV) [124] liegt, die Biegemode des Intermediats allerdings bei  $790\text{ cm}^{-1}$ , wurde geschlossen, daß dieses Reaktionsintermediat nicht mit dem  $\text{OH}$  aus der Wasser-Sauerstoff-Umsetzung identisch ist.

Später konnten GERMER und HO [158] zeitaufgelöst ein Intermediat bei der Verfolgung der Wasserstoff-Oxidation mittels EELS ausfindig machen. Sie ordneten die Verluste von  $968$  und  $1613\text{ cm}^{-1}$  (120 und 200 meV) der  $\text{OH}$ -Biegemode und der Wasserschermode zu. Die  $\text{OH}$ -Mode erscheint und verschwindet im Lauf der Zeit, wobei die Wassermode an ihre Stelle tritt. Die Wellenzahl dieser  $\text{OH}$ -Mode liegt allerdings weit entfernt von der  $\text{OH}$ -Biegemode, die von MITCHELL *et al.* angegeben wird und ist eher mit der  $\text{OH}$ -Biegemode für die Hydroxylspezies der Wasser-Sauerstoff-Reaktion ( $1015\text{ cm}^{-1}$  [124]) vergleichbar.

Mit Hilfe des STM können Aussagen über die Art der vorliegenden Intermediate im wesentlichen nur anhand der beobachteten Strukturen gemacht werden. Daher wurden die Ergebnisse mit HREEL-Spektren, die im Zuge einer Zusammenarbeit mit BEDÜRFTIG und JACOBI am selben System aufgenommen wurden, verglichen. Das folgende Kapitel befaßt sich mit den bei der Reaktion auftretenden Spezies.

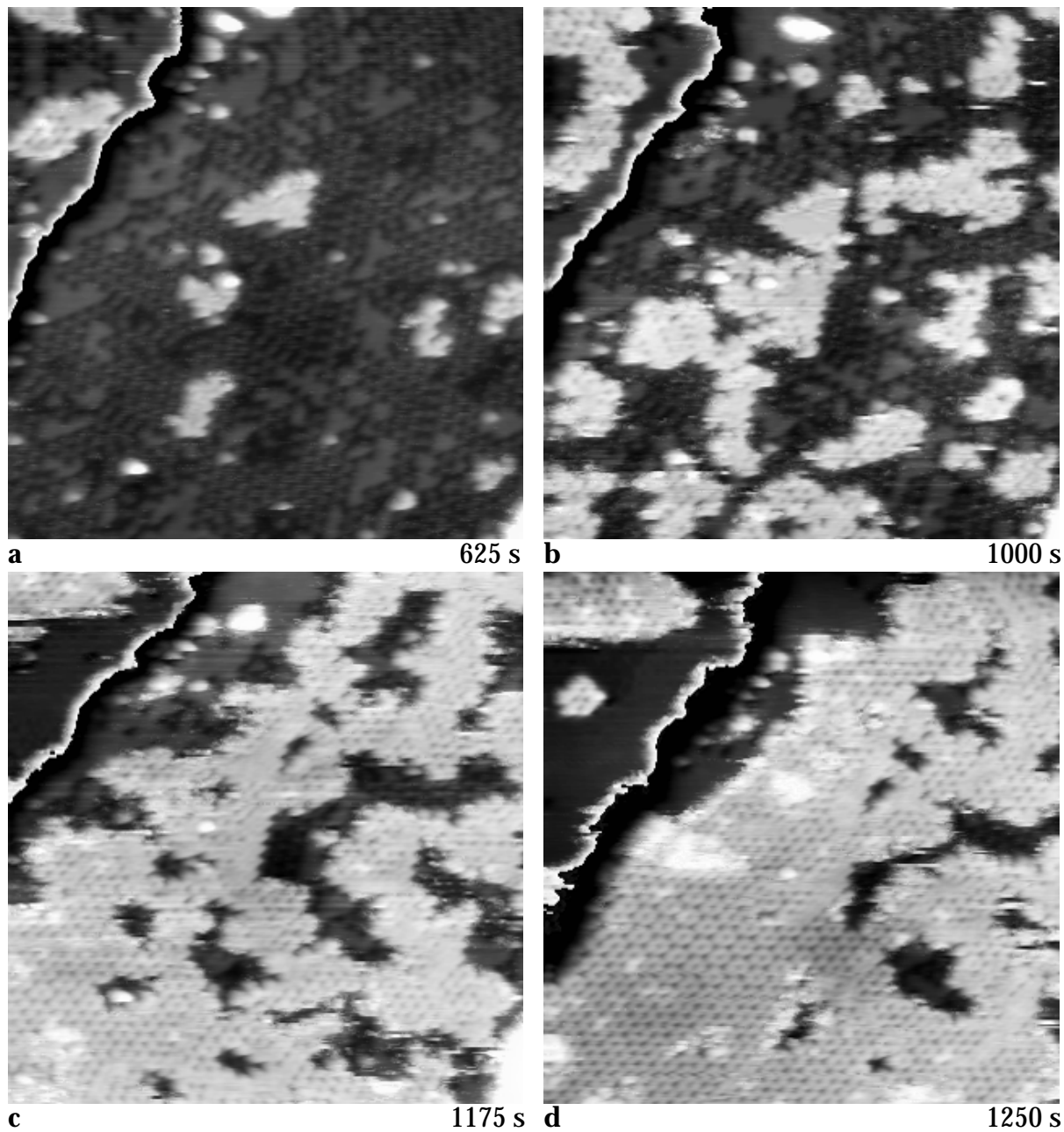
Kapitel 4.4.4 bis 4.4.7 beschäftigen sich schließlich mit dem Mechanismus der Reaktion.

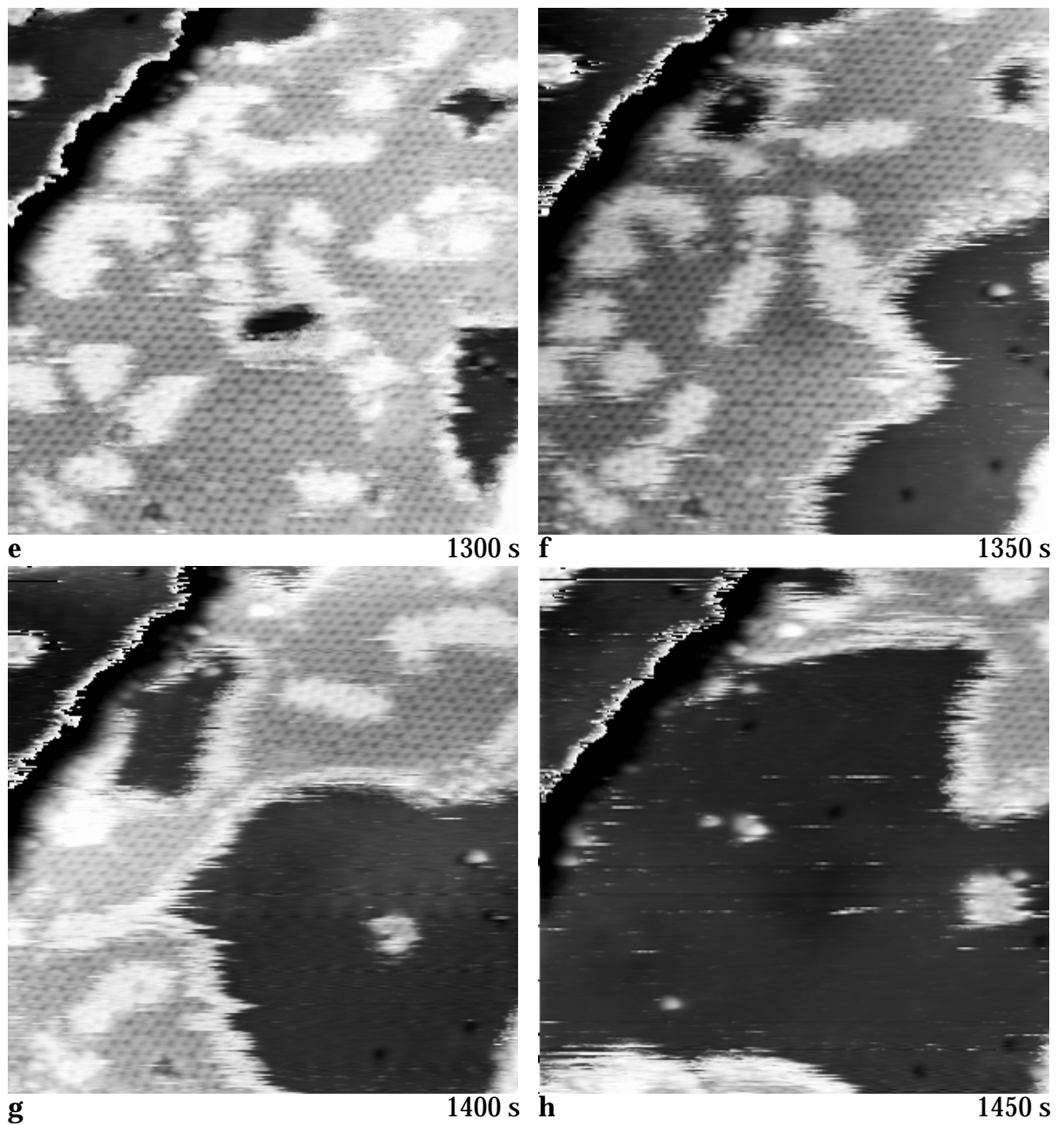
#### 4.4.2 Die atomar aufgelöste Reaktion

In Abb. 4-16 ist ein Experiment gezeigt, in dem die Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff auf  $\text{Pt}(111)$  bei 131K verfolgt wurde. Sauerstoff wurde wie üblich präadsorbiert. Das Geschehen wurde dann auf einem gleichbleibenden Flächenausschnitt nach Einstellen eines konstanten  $\text{H}_2$ -Hintergrunddruckes zeitlich verfolgt. Auch bei diesen Aufnahmen ist der Wasserstoff aufgrund seiner hohen Mobilität nicht sichtbar. Abb. 4-16 zeigt zwei durch eine monoatomare Stufe in der linken oberen Ecke getrennte Terrassen. Die dunkle hexagonale Struktur in Abb. 4-16a ist Sauerstoff, die grauweißen Inseln sind erste Reaktionsprodukte, da zu diesem Zeitpunkt bereits  $3,75\text{ L}$  Wasserstoff dosiert wurden. Im Verlauf der Zeit nimmt die Zahl und Größe dieser Inseln zu.

In Abb. 4-16b ist die Ausbildung einer  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$ -Struktur innerhalb der Inseln zu erkennen. Nach 1250s zeigt sich zusätzlich die  $(3 \times 3)$ -

Honigwabenstruktur, die bereits aus Kap 4.2 bekannt ist, so daß das Reaktionsprodukt als OH identifiziert werden kann. In Abb. 4-16d ist bereits nahezu der gesamte Sauerstoff verschwunden und die Oberfläche ist fast vollständig mit OH bedeckt. Nach 1300s tritt eine neue Spezies auf, die weiße Inseln in den OH-Bereichen bildet. In Abb. 4-16f erkennt man, daß sie eine  $(2 \times 2)$ -Struktur aufweist. Der Vergleich mit den Messungen aus Kap. 4.3, insbesondere mit Abb. 4-13, zeigt deutlich, daß die neu auftauchende Spezies Wasser ist, welches die bekannten OH/H<sub>2</sub>O-Mischstrukturen bildet.





**Abb. 4-16:** *In situ* verfolgte Reaktionssequenz zwischen präadsorbiertem Sauerstoff und aus der Gasphase adsorbierendem Wasserstoff auf Pt(111) bei 131 K. Der Zeitnullpunkt ist durch den Beginn der Wasserstoffdosierung definiert. Die schwarze Linie in der linken oberen Ecke zeigt eine monoatomare Stufe. Die Beobachtungen sind im Text detailliert beschrieben.  
 $p(H_2) = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ ;  $170 \times 170 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,45 \text{ V}$ ;  $I = 0,8 \text{ nA}$ .

In Abb. 4-16f reißt dann der vorher mit OH bedeckte Bereich auf und darunter wird das Substrat sichtbar. Das Aufreißen wird durch die Tunnelspitze verursacht, wie weitere Messungen ergaben. Das bei der Reaktion entstehende Wasser interagiert stark mit der Spitze und wird aus dem abgerasterten Bereich geschoben. Leider ist es nicht gleichzeitig möglich, die Reaktion atomar aufzulösen und dabei das Wasser nicht zu entfernen. Bei kleineren Tunnelwiderständen verbleibt das Wasser auf der Fläche, man muß dann jedoch auf die atomare Auflösung verzichten, wie in Kapitel 4.4.4 gezeigt werden wird.

Die gesamte Menge an OH reagiert schließlich zu Wasser, das verschoben wird, so daß am Ende der Sequenz das blanke Substrat übrigbleibt.

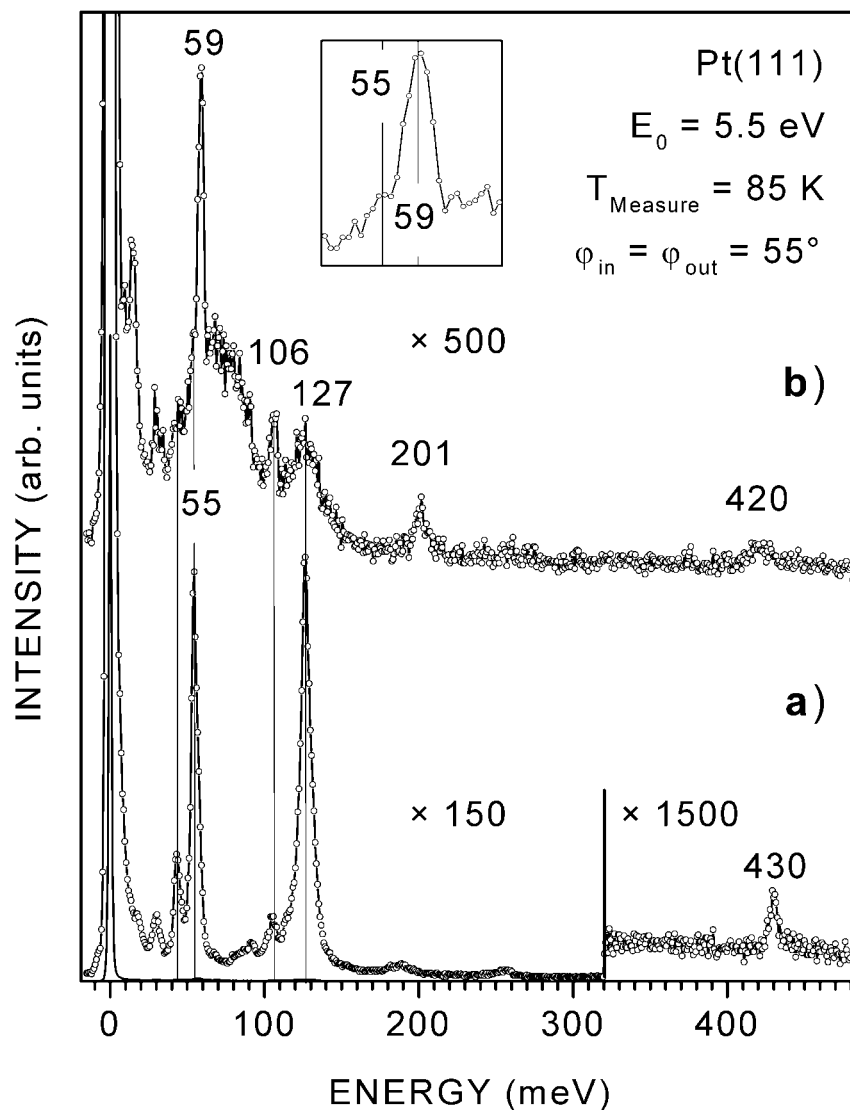
### 4.4.3 Die Intermediate der Reaktion

Die Beobachtungen des vorigen Abschnitts ergaben, daß bei der Begasung von O mit H<sub>2</sub> auf Pt(111) zunächst OH-Inseln auftreten, deren Zahl und Größe mit der Zeit wächst. OH ist dabei an der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R30°- und (3 × 3)-Struktur erkennbar. Erst nachdem der gesamte Sauerstoff in dem abgerasterten Bereich zu OH umgesetzt war, trat eine neue Spezies auf, die anhand der (2 × 2)-Struktur als Wasser in einer OH/H<sub>2</sub>O-Mischstruktur identifiziert werden konnte. Mit dem STM wurden keine Spezies aufgelöst, die nicht in den vorherigen Kapiteln schon charakterisiert worden waren. Da die Spezies jedoch nur anhand ihrer Struktur identifiziert werden konnten, sollen HREEL-Spektren von BEDÜRFTIG vorgestellt werden, die eine direkte chemische Identifikation erlauben.

Abb. 4-17a zeigt ein HREEL-Spektrum von OH auf Pt(111), das durch Koadsorption von Wasser und O und kurzes Heizen auf 170 K generiert wurde. Die Verluste können in Übereinstimmung mit den Referenzen [124, 128, 133] folgenden Moden zugeordnet werden: O-H-Streckschwingung bei 430 meV (3468 cm<sup>-1</sup>), zwei O-H-Biegeschwingungen bei 127 und 106 meV (1024 und 855 cm<sup>-1</sup>), Pt-O-Streckschwingung bei 55 meV (444 cm<sup>-1</sup>) und frustrierte Translation von OH bei 44 meV (355 cm<sup>-1</sup>).

Das Spektrum einer bei 133 K gestarteten und auf 85 K gequenchten Reaktion wird durch die Pt-O-Streckschwingung von unreaktiertem Sauerstoff bei 59 meV (476 cm<sup>-1</sup>) dominiert (Abb. 4-17b). Die Bildung von Wasser als Reaktionsprodukt ist an folgenden charakteristischen Schwingungen zu erkennen: O-H-Streckschwingung bei 420 meV (3387 cm<sup>-1</sup>), H-O-H-Biegeschwingung bei 201 meV

( $1621\text{cm}^{-1}$ ), gehinderte Rotationen im Bereich von 90 bis 60 meV ( $726$  bis  $484\text{cm}^{-1}$ ) und gehinderte Translation bei 30 meV ( $242\text{cm}^{-1}$ ). Die im reinen OH-Spektrum beobachteten Verluste von 55 (als Schulter im Peak bei 59 meV), 106 und 127 meV erscheinen nur mit geringerer Intensität im Reaktionsspektrum. Das unterschiedliche Verhältnis der O-H-Biegeschwingungen bei 127 und 106 meV in den Spektren a und b wird dabei mit einem unterschiedlichen Verhältnis zwischen OH-Molekülen in Inseln und am Rand gedeutet.



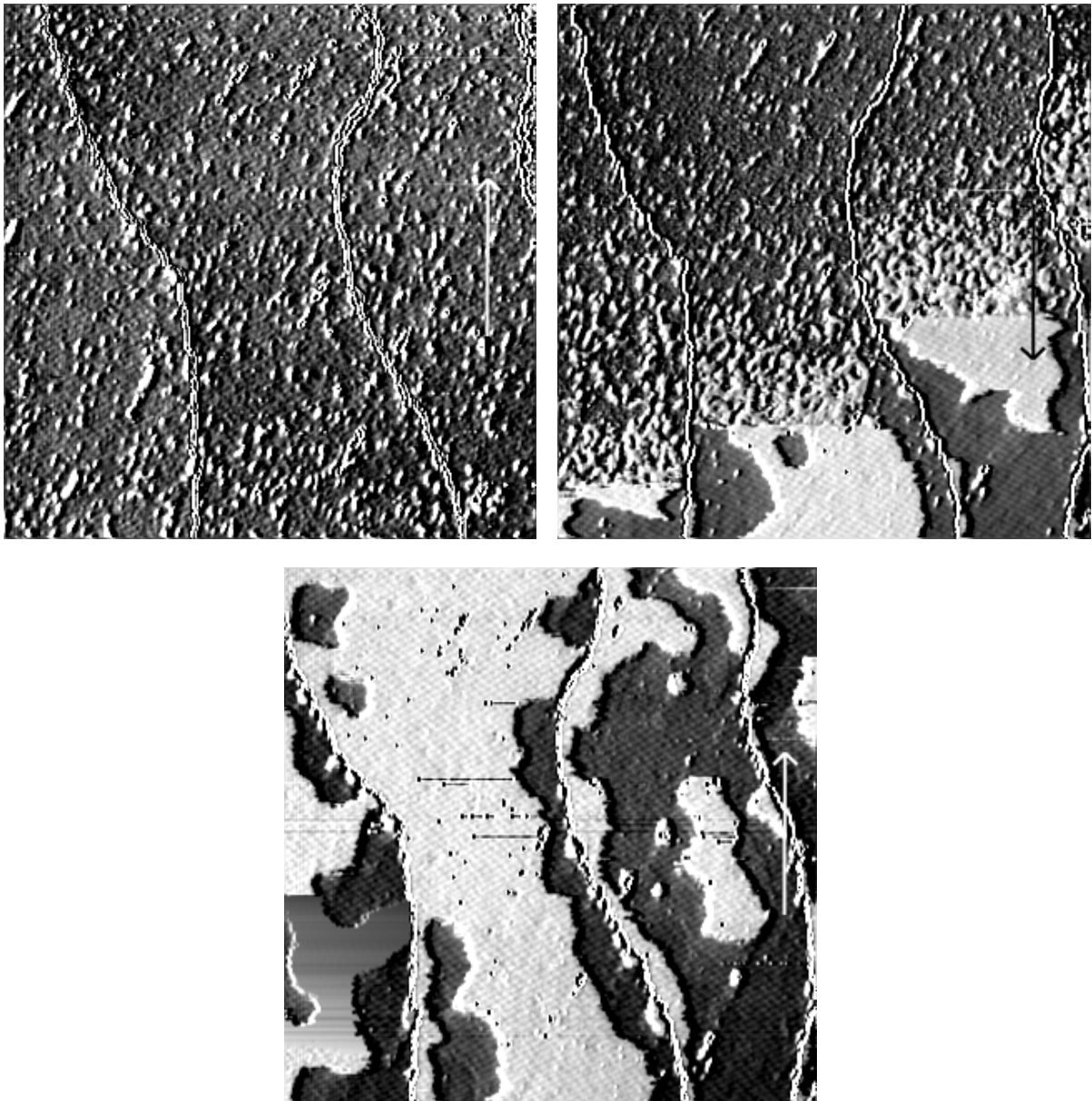
**Abb. 4-17:** HREEL-Spektren von Pt(111), aufgenommen **a:** nach Koadsorption einer  $(2 \times 2)$ -O-Phase mit 1 L  $\text{H}_2\text{O}$  und Heizen auf 170 K für 60 s, **b:** nach Begasung einer  $(2 \times 2)$ -O-Phase mit 9 L  $\text{H}_2$  bei 133 K und anschließendem schnellen Abkühlen auf 85 K. Inset: Detail von Spektrum b. Die Spektren sind von BEDÜRFTIG aufgenommen [153].

Es lassen sich alle beobachteten Peaks auf bekannte Spezies, d.h. auf Wasser, Sauerstoff und OH zurückführen. Der Wasserstoff ist in den Spektren nicht sichtbar, da die Pt-H-Schwingungen eine geringe Intensität im Vergleich zu den übrigen Schwingungen aufweisen. Damit werden die STM-Ergebnisse bestätigt, nach denen keine weiteren Spezies außer O, H<sub>2</sub>O, OH und H während der Reaktion in Erscheinung treten. Die Befunde von MITCHELL *et al.* [152] bezüglich eines Intermediates, das von der Hydroxylspezies aus der Reaktion zwischen H<sub>2</sub>O und O verschieden ist, konnten nicht reproduziert werden.

Aus dem Vergleich der STM-Daten mit dem HREEL-Spektrum tritt allerdings ein Problem auf. In der Reaktionssequenz, die mit dem STM gemessen wurde, wird ein Zustand durchlaufen, in dem eine sehr hohe OH-Konzentration beobachtet wird (Abb. 4-16d). Dies steht im Widerspruch zu der Tatsache, daß die spektroskopische Detektion der Hydroxylspezies als Intermediat der Reaktion in der Vergangenheit fehlgeschlagen oder zumindest schwierig gewesen ist. Eine derartig hohe Bedeckung von OH, wie sie dort auftritt, müßte spektroskopisch einfach nachzuweisen sein. Auch die OH-Verluste in Abb. 4-17b zeigen während der Reaktion nur äußerst geringe Intensitäten, wobei es sich hier schon um die maximalen Intensitäten handelt, die bei den gegebenen Parametern von Druck und Temperatur durch Variation der Reaktionszeit erhalten werden konnten. Die Ursache für diese Diskrepanz wird offenbar, wenn die Reaktion auf einer größeren Skala verfolgt wird.

#### 4.4.4 Die Reaktion auf einem größeren Maßstab

Abb. 4-18 zeigt die Reaktion zwischen präadsorbiertem Sauerstoff und Wasserstoff auf einem  $1800 \times 1800 \text{ \AA}^2$  großen Ausschnitt. Bei dieser Größe ist keine atomare Struktur mehr sichtbar. Die drei Bilder wurden nacheinander aufgenommen. Der Pfeil an der rechten Seite gibt jeweils die Richtung an, in der die Bilder aufgenommen wurden. Aufgrund der niedrigen Rastergeschwindigkeit im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit können die Bilder nicht mehr als Momentaufnahmen betrachtet werden, sondern stellen eine zeitliche Entwicklung dar.



**Abb. 4-18:** Durch monoatomare Stufen getrennte Terrassen auf Pt(111), mit Sauerstoff vorbelegt, bei der Begasung mit Wasserstoff ( $p(\text{H}_2) = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ ). Zur Verdeutlichung wurden die Terrassen einzeln eingefärbt. Die Bilder wurden in Folge aufgenommen, die Pfeile an der rechten Seite geben jeweils die Aufnahmerichtung an. Die Aufnahmedauer beträgt 125 s pro Bild. Durch die Größe des Ausschnitts ( $1820 \times 1670 \text{ \AA}^2$ ) ist keine atomare Struktur sichtbar. Zum Zeitpunkt des ersten Bildes wurden bereits 6 L  $\text{H}_2$  dosiert. 130 K;  $U = -0,5 \text{ V}$ ;  $I = 0,17 \text{ nA}$ .

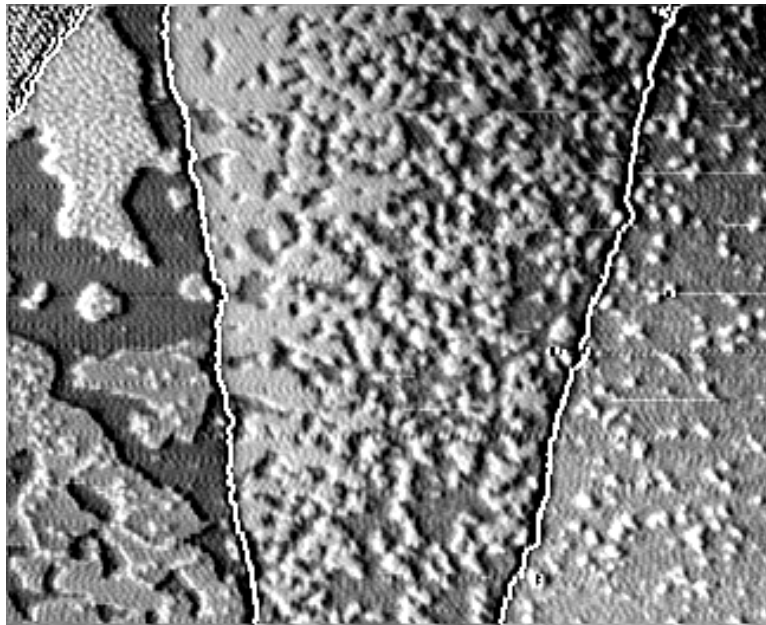
Das erste Bild zeigt drei Terrassen, die durch zwei monoatomare Stufen voneinander getrennt werden (in der rechten oberen Ecke ist eine weitere Stufe zu erkennen). Auf den Terrassen befindet sich im wesentlichen Sauerstoff, der als dunkler Hintergrund in Erscheinung tritt. Zusätzlich sind einige weiße Flecken



zu erkennen, bei denen es sich um OH-Inseln handelt, wie durch eine Vergrößerung deutlich werden würde. Innerhalb des Bildes ist noch keine zeitliche Entwicklung zu beobachten. Das ändert sich im nächsten Bild. Es wurde von oben nach unten aufgenommen, so daß der obere Teil "älter" als der untere ist. Zu einem bestimmten Zeitpunkt setzt auf einer Terrasse die Bildung von OH ein, während auf den übrigen Terrassen diese Entwicklung erst später zu beobachten ist. Die vermehrte OH-Bildung endet auf allen Terrassen durch Reaktion zu Wasser, das an den zusammenhängenden weißen Inseln zu erkennen ist. Das letzte Bild zeigt, daß die Oberfläche nun mit Wasser bedeckt ist. Die Reaktion ist auf diesem Flächenausschnitt demnach beendet. Zwei Punkte sollen an dieser Stelle festgehalten werden:

1. Da bei der Reaktionssequenz auf eine atomare Auflösung verzichtet wurde, konnten "mildere" Tunnelbedingungen eingestellt werden, die dazu führten, daß das entstehende Wasser nicht durch die Tunnelspitze verschoben wird. Man erkennt - wie schon in Kapitel 4.4.2 gezeigt wurde - daß sich Sauerstoff zunächst in OH und dann in  $H_2O$  umwandelt.
2. Die Reaktion verläuft nicht einheitlich.

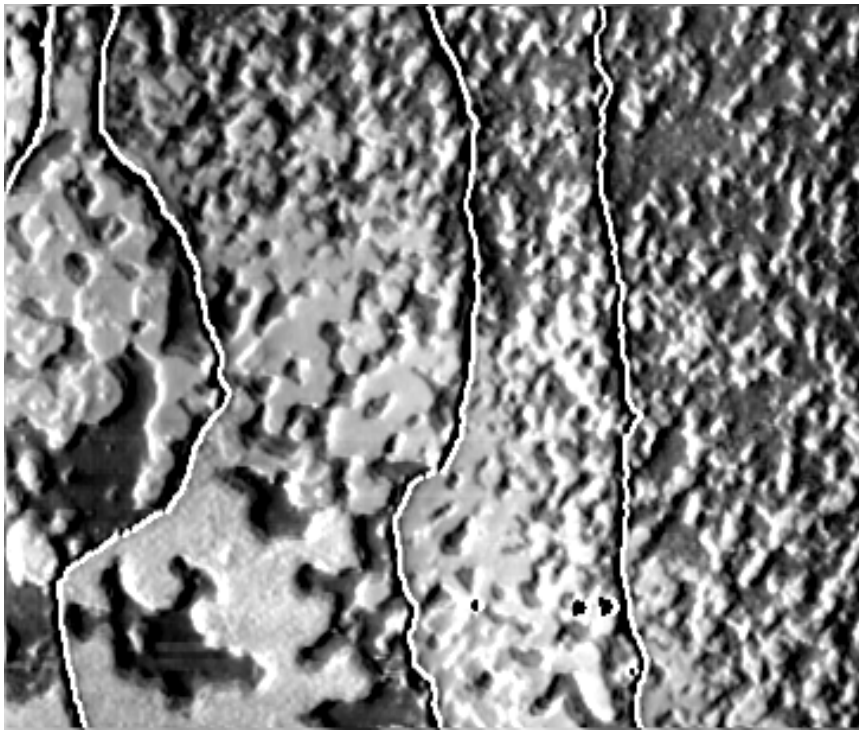
Es sieht so aus, daß sie auf der am tiefsten gelegenen Terrasse als erstes startet, auf der am höchsten gelegenen Terrasse als letztes, so daß der Startpunkt der Reaktion hier mit der Terrassenhöhe korreliert. Das scheint zunächst nahezu liegen, daß unterschiedliche Terrassen unterschiedlich reaktiv sind. Andere Experimente zeigten jedoch, daß die Reaktion auch unabhängig von Stufen verläuft (Abb. 4-19 und 4-20). In beiden Fällen wurde eine bestimmte Menge an Wasserstoff bei zurückgezogener Tunnelspitze auf eine  $(2 \times 2)$ -O-Struktur dosiert, um anschließend den Fortschritt der Reaktion auf größerem Maßstab mit dem STM abzubilden. In Abb. 4-19 tritt ein Gradient im Fortschritt der Reaktion von rechts nach links auf. Auf der linken Terrasse ist oben bereits eine große Wasserinsel zu erkennen. Darunter liegen OH-Bereiche, in denen weiße Strukturen auf OH/ $H_2O$ -Mischphasen hindeuten. Auf der mittleren Terrasse sind OH-Inseln auf einem dunklen Sauerstoffhintergrund vorhanden, wobei die Inseldichte bzw. OH-Menge nach rechts abnimmt bzw. die Sauerstoffmenge zunimmt. In diesem Fall wird also auch innerhalb einer Terrasse ein Gradient beobachtet. Die rechte Terrasse zeigt im wesentlichen Sauerstoff, in dem nur wenige kleine OH-Inseln auftreten. In Abb. 4-20 verläuft der Gradient des Reaktionsfortschritts von rechts oben nach links unten, also diagonal zu den Stufen. In der rechten oberen Ecke ist hauptsächlich Sauerstoff vorhanden, in der linken unteren Ecke ist die Reaktion zu Wasser bereits beendet. Dazwischen erstreckt sich ein breiter Gürtel aus OH-Inseln.



**Abb. 4-19:** *Durch atomare Stufen getrennte Terrassen einer Pt(111)-Oberfläche nach der Begasung einer  $(2 \times 2)$ -O-Struktur mit 2 L  $H_2$  bei 134 K. Die Aufnahmen wurden zur Kontrasterhöhung künstlich von der linken Seite beleuchtet.  $1650 \times 1420 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,45 \text{ V}$ ;  $I = 0,17 \text{ nA}$ .*

Diese Messungen zeigen, daß die Reaktion zwischen Wasserstoff und präadsorbiertem Sauerstoff nicht einheitlich abläuft, sondern daß starke Inhomogenitäten auf der Oberfläche zu beobachten sind. Es gibt zwar einen Einfluß der Stufen auf den Reaktionsablauf, dieser ist jedoch nicht sehr stark, denn der Gradient des Reaktionsfortschritts kann sich sowohl senkrecht, waagrecht als auch diagonal zu den Stufen erstrecken.

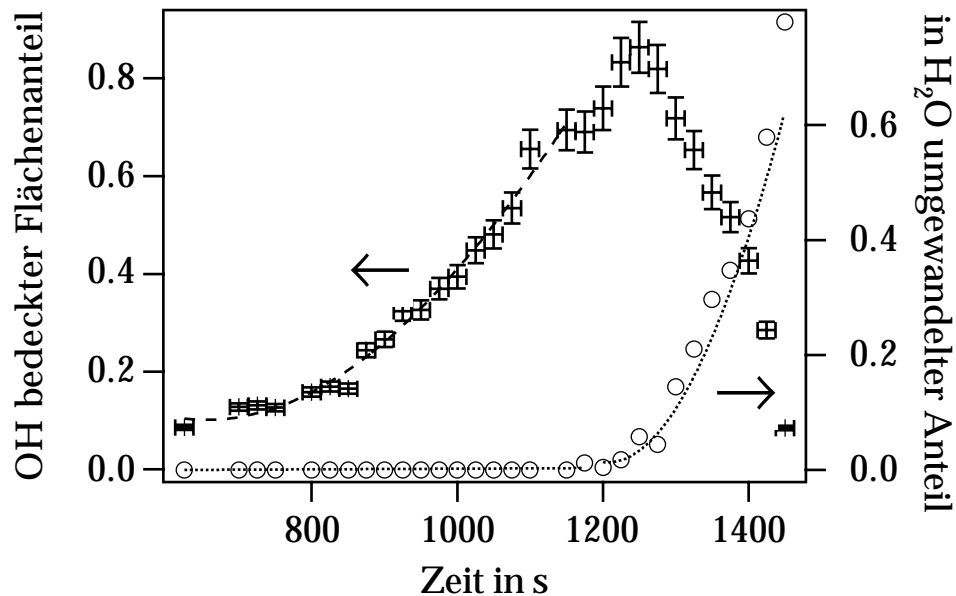
Diese Beobachtungen offenbaren den Grund für die Diskrepanz zwischen Abb. 4-16, derzufolge sich ein Oberflächenbereich im Verlauf der Reaktion vollständig zu OH umwandelt, und der geringen OH-Menge, die schwingungsspektroskopisch nachzuweisen war. Auf großem Maßstab ist die Reaktion inhomogen, d.h. eine große OH-Konzentration wird nur in einer relativ kurzen Zeitspanne auf einem kleinen Flächenstück gefunden. Gemittelt über große Flächenstücke (und natürlich auch makroskopisch wie im HREELS) ist die OH-Konzentration jedoch zu jedem Zeitpunkt klein. Im folgenden soll ein Reaktionsmechanismus vorgestellt werden, der einen solchen inhomogenen Reaktionsfortschritt erklären kann.



**Abb. 4-20:** *Durch monoatomare Stufen getrennte Terrassen auf Pt(111) nach der Begasung einer  $(2 \times 2)$ -O-Struktur mit 1,2 L  $H_2$  bei 131 K. Die STM-Aufnahme wurde zur Kontrastverstärkung künstlich von der linken Seite beleuchtet.  $2200 \times 1820 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,7 \text{ V}$ ;  $I = 0,17 \text{ nA}$ .*

#### **4.4.5 Der Mechanismus der Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff**

Die Reaktionssequenz aus Kapitel 4.4.2 Abb. 4-16, in der die lokale Umsetzung von Sauerstoff zuerst zu OH und schließlich zu Wasser atomar aufgelöst gezeigt ist, wurde nach dem in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Verfahren quantitativ ausgewertet. Der OH-bedeckte Flächenanteil wurde auf jeder STM-Aufnahme ermittelt und in Abb. 4-21 als Funktion der Zeit aufgetragen.



**Abb. 4-21:** Von OH bedeckter Flächenanteil als Funktion der Zeit für die in Abb. 4-16 gezeigte Reaktion zwischen präadsorbiertem Sauerstoff und Wasserstoff aus der Gasphase. Ebenfalls aufgetragen ist der Anteil an OH, der nach Gl. 4.8 in Wasser umgewandelt wurde.

Zu einem bestimmten Zeitpunkt durchläuft die anfänglich ansteigende OH-Bedeckung ein Maximum und beginnt anschließend zu sinken. Es entsteht Wasser, das durch die Tunnelspitze in der Reaktionssequenz verschoben wurde. Unter der Annahme, daß je ein OH-Molekül in ein Wassermolekül umgesetzt wird, das dann infolge Wechselwirkung mit der Tunnelspitze von der Fläche verschwindet, kann die entstehende Wassermenge durch

$$\theta_{\text{H}_2\text{O}}(t) = \theta_{\text{OH}}^{\text{max}} - \theta_{\text{OH}}(t) \quad (4.8)$$

berechnet werden, wobei  $\theta_{\text{OH}}^{\text{max}}$  die maximal auftretende OH-Bedeckung in der Sequenz darstellt. Diese Größe ist ebenfalls in Abb. 4-21 als Funktion der Zeit dargestellt. Sie ist allerdings mit Vorsicht zu betrachten, da nicht unbedingt davon ausgegangen werden kann, daß beim Verschieben der Wassermoleküle durch die Tunnelspitze nicht auch OH-Moleküle aus dem abgerasterten Bereich entfernt wurden. Daher sollen aus dem Verlauf der Kurven jenseits des Maximums keine Schlüsse gezogen werden.

Der Verlauf des OH-bedeckten Flächenanteils ist nichtlinear. Er zeigt zu Beginn eine mit der Zeit zunehmende Steigung. Dieses Verhalten kann prinzipiell verschiedene Ursachen haben:

Im Abschnitt über die CO-Oxidation wurde gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich ebenfalls zunimmt. Dieses Verhalten wurde mit einer Phasenseparation der reagierenden Spezies CO und O begründet. Zu Beginn der Reaktion ist die Phasengrenze, die Randlänge der O-Inseln, klein. Mit zunehmender Reaktion wächst sie an, und da die Reaktion nur an dieser Phasengrenze stattfindet, steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit anfangs an.

Eine solche Ursache für das zeitliche Verhalten der OH-Menge kann hier nicht angeführt werden. Die Wasserstoff-Oxidation verläuft, wie Abb. 4-16 zeigt, nicht an Phasengrenzen. Zwar bildet das Reaktionsprodukt OH Inseln, diese entstehen jedoch regellos innerhalb des  $(2 \times 2)$ -O-Bereichs. Auch die Abreaktion von OH mit Wasserstoff zu Wasser verläuft nach den Ergebnissen von Kapitel 4.3 überall innerhalb der OH-Bereiche.

Der beschleunigte Anstieg der OH-Menge muß daher eine andere Ursache haben. Zur Klärung dieses Verhaltens wird im folgenden ein Reaktionsmodell entwickelt. Es wird zunächst angenommen, daß die Wasserstoff-Oxidation in dem betrachteten Temperaturbereich über die sequentielle Addition von Wasserstoff an O nach folgendem Schema abläuft:



Man erhält ein System von Differentialgleichungen, dessen Lösung in Lehrbüchern der Kinetik (z.B. [154]) beschrieben ist. Für die zeitliche Entwicklung der OH-Menge ergibt sich folgende Gleichung:

$$\theta_{\text{OH}}(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \cdot \theta_{\text{O}}^{\text{ini}} \quad (4.9)$$

$\theta_{\text{O}}^{\text{ini}}$  ist die Anfangsbedeckung mit Sauerstoff. Für den Anfang der Reaktion kann die Gleichung wie folgt approximiert werden:

$$\theta_{\text{OH}}(t \rightarrow 0) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [k_2 t - k_1 t] \cdot \theta_{\text{O}}^{\text{ini}} \quad (4.10)$$

Es ergibt sich also ein linearer anfänglicher Anstieg der OH-Menge als Funktion der Zeit, unabhängig von den Parametern  $k_1$  und  $k_2$ . Eine weitere Kurvendiskussion zeigt insbesondere, daß die Steigung der Funktion für kleine Werte von  $t$  maximal ist und dann abnimmt, die Reaktionsgeschwindigkeit also mit der

Zeit ab- und nicht zunimmt. Der obige Mechanismus kann daher die experimentellen Befunde nicht erklären.

Das Modell soll daher um folgenden Schritt erweitert werden, der nach den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls stattfindet:



Die Rückreaktion, d.h. die Disproportionierung von OH, braucht hier nicht berücksichtigt werden, da sie erst oberhalb von 200 K auftritt [124]. Ebenso können die Rückreaktionen der Reaktionsschritte nach Gl. 4.2 und 4.3 hier vernachlässigt werden. OH zerfällt nach den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 unter den herrschenden Bedingungen nicht in O und Wasserstoff und auch die Dissoziation von Wasser konnte auf Pt(111) nicht beobachtet werden [142].

In diesem Reaktionsmodell, das zur besseren Übersichtlichkeit im folgenden noch einmal aufgeführt ist, liegt bei Kombination der Gleichungen II und III eine Autokatalyse vor. In Gl. II wird ein OH-Molekül in Wasser umgewandelt, das in Schritt III zwei OH-Moleküle hervorbringt. Diese können erneut in Gl. II eingesetzt werden.

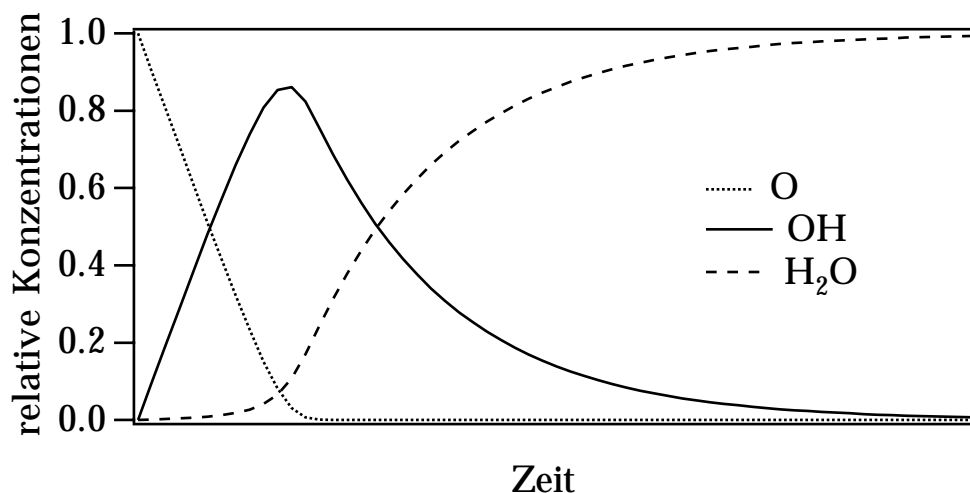


In Kapitel 4.2.4.4 wurde besprochen, daß die Stöchiometrie von Gl. III wahrscheinlich komplizierter ist als hier angegeben. Aber selbst für die von CREIGHTON *et al.* [129] gemessene Stöchiometrie  $\text{H}_2\text{O}:\text{O}$  von 2:1 bleibt der autokatalytische Prozeß bestehen, so daß im folgenden die vereinfachte Gleichung verwendet wird.

Ein autokatalytischer Prozeß in der OH-Bildung kann die Ursache des nicht-linearen zeitlichen Anstiegs in Abb. 4-21 sein. Daher soll im folgenden die Wasserstoff-Oxidation anhand der drei Reaktionsgleichungen simuliert werden, um das lokale Geschehen in Abb. 4-16 zu reproduzieren. Da Absolutwerte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Elementarschritte nicht verfügbar sind, können die Geschwindigkeitskonstanten lediglich zueinander in Beziehung gesetzt werden. Jede Geschwindigkeitskonstante besitzt die Einheit [Formelumsatz pro Zeiteinheit]. Zuerst wird der einfachste Fall betrachtet, bei

dem sämtliche Geschwindigkeitskonstanten gleich sind. Außerdem wird angenommen, daß Wasserstoff in großem Überschuß vorhanden ist, so daß die Konzentration von H in den Differentialgleichungen, die sich aus dem obigen Reaktionsmodell ergeben, nicht explizit auftritt, sondern in die Konstanten einbezogen wird. Der Ausgangszustand ist eine Fläche, die ausschließlich mit Sauerstoff bedeckt ist. Diese maximale Menge an Sauerstoff wird gleich eingesetzt. Der Sauerstoff reagiert nach den Gleichungen I und III ab, wobei sich OH und nach Gleichung II schließlich  $\text{H}_2\text{O}$  bildet. Die zeitlich variierenden Mengen an OH und  $\text{H}_2\text{O}$  werden dabei auf die anfängliche Menge an Sauerstoff normiert, so daß bei einem vollständigem Umsatz aus jedem O ein  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet wird und der Endzustand dann aus einer mit Wasser bedeckten Fläche der Menge eins besteht.

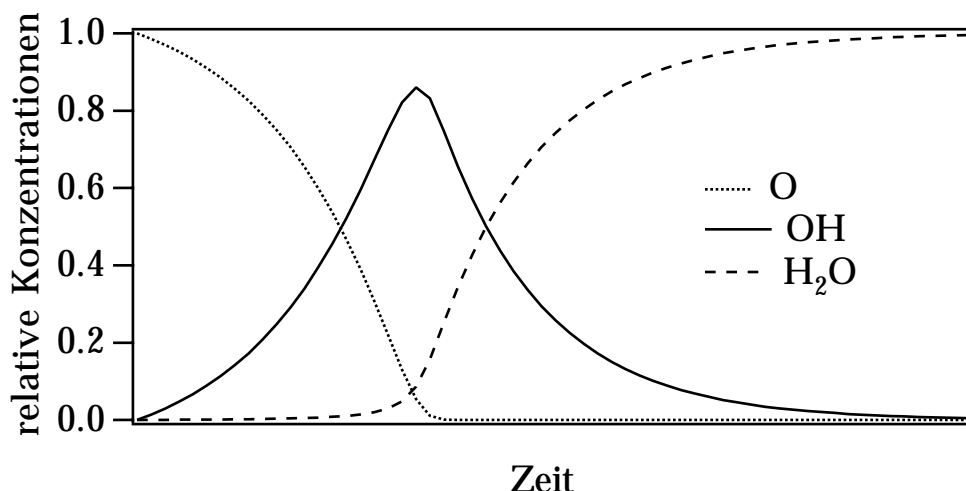
Das System aus den gekoppelten Differentialgleichungen wurde numerisch gelöst. Die Konzentrationen der Spezies O, OH und  $\text{H}_2\text{O}$  sind in Abb. 4-22 als Funktion der Zeit aufgetragen.



**Abb. 4-22:** Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen von O, OH und  $\text{H}_2\text{O}$  für das Modell anhand der Reaktionsgleichungen I, II und III mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = k_2 = k_3$ . Ausgangskonzentrationen  $c^{ini}(\text{O}) = 1$ ;  $c^{ini}(\text{OH}) = 0$ ;  $c^{ini}(\text{H}_2\text{O}) = 0$ .

Man erkennt einen anfänglich nahezu linearen Anstieg von OH als Funktion der Zeit und eine fallende Steigung, beides im Widerspruch zum Experiment. Ursache für den linearen Anstieg ist, daß OH neben dem autokatalytischen Mechanismus aus der Kombination der Gleichungen II und III auch nach der linearen Reaktion I gebildet wird, deren Einfluß hier offenbar überwiegt.

Um den linearen Anstieg in der OH-Menge zu unterbinden, muß die direkte Reaktion I zwischen O und H im Vergleich zur Reaktion nach Gl. III verlangsamt werden, damit die OH-Bildung hauptsächlich über den autokatalytischen Prozeß II und III verläuft. Für Schritt III ist das Vorhandensein von Wasser notwendig, so daß im gleichen Maße auch Reaktionsschritt II, der das benötigte Wasser generiert, gegenüber I beschleunigt werden muß. Abb. 4-23 zeigt die Lösung des Systems für  $k_2 = k_3 = 10 \cdot k_1$ .



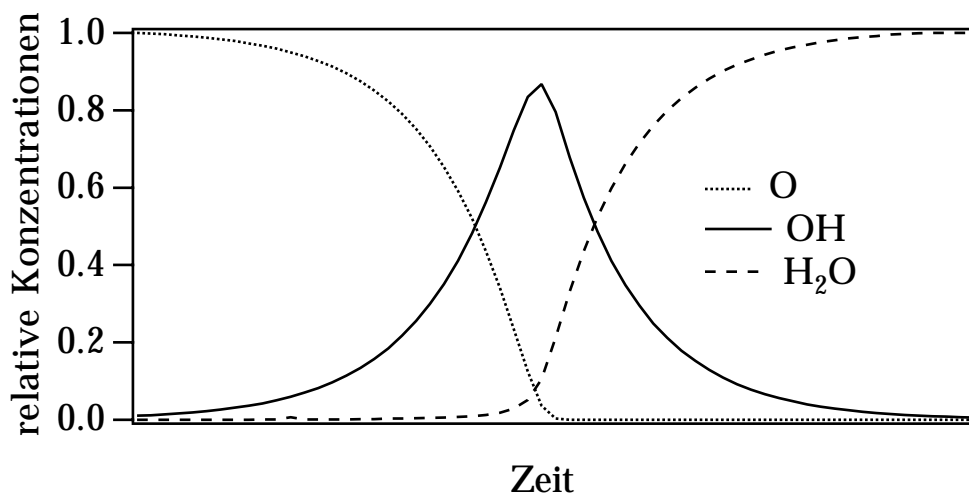
**Abb. 4-23:** Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen von O, OH und H<sub>2</sub>O für das Modell anhand der Reaktionsgleichungen I, II und III mit den relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_2 = k_3 = 10 \cdot k_1$  und den Ausgangskonzentrationen  $c^{ini}(O) = 1$ ;  $c^{ini}(OH) = 0$ ;  $c^{ini}(H_2O) = 0$ .

Die zeitliche Entwicklung der OH-Menge entspricht jetzt eher den experimentellen Befunden. Der Anstieg der OH-Menge ist nichtlinear, er nimmt zu Beginn mit der Zeit zu.

Der nichtlineare Anstieg wird noch deutlicher, wenn Reaktionsschritt I im Vergleich zu den Schritten II und III weiter verlangsamt wird. Schritt I dient im Modell lediglich dazu, ein Start-OH-Molekül zu erzeugen; danach kann die weitere Reaktion über die Kombination der Schritte II und III bis zum Ende ablaufen, wie folgende Simulation zeigt:

Ändert man die Anfangsbedingungen der Modell-Reaktion in der Weise, daß man zu der vollständigen O-Menge eine kleine Menge OH oder H<sub>2</sub>O gibt, dann kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Schritt I auf Null gesetzt werden. In diesem Fall läuft die Reaktion nur über die Schritte II und III ab. Es ergibt sich folgender Konzentrationsverlauf:





**Abb. 4-24:** Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen von O, OH und H<sub>2</sub>O für das Modell anhand der Reaktionsgleichungen I, II und III mit den relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_2 = k_3$ ;  $k_1 = 0$  und den Ausgangskonzentrationen  $c^{ini}(O) = 1$ ;  $c^{ini}(OH) = 0$ ;  $c^{ini}(H_2O) = 0,01$ .

Die zeitliche Entwicklung der Produkte erfüllt die Voraussetzungen, die durch die experimentellen Beobachtungen gegeben sind: Der anfängliche Anstieg der OH-Menge nimmt mit der Zeit zu; Sauerstoff wird nahezu vollständig zu OH umgesetzt, bevor die Wasserbildung einsetzt.

Demnach ist Reaktionsschritt I für die Wasserstoffreaktion offensichtlich von geringer Bedeutung. Er dient lediglich zur Erzeugung eines Startmoleküls OH und muß gegenüber den übrigen Schritten langsam verlaufen, um das experimentelle Verhalten zu reproduzieren.

Die Wasserstoff-Oxidation verläuft demnach unterhalb von 170 K über einen Mechanismus, an dem Wasser beteiligt ist. Die Reaktion kann dabei auch durch Spuren von Wasser in Gang gesetzt werden, die in jeder UHV-Kammer im Restgas vorhanden sind, vor allem, wenn man Experimente mit Sauerstoff und Wasserstoff in Anwesenheit von heißen Filamenten (z.B. Manometer) durchführt.

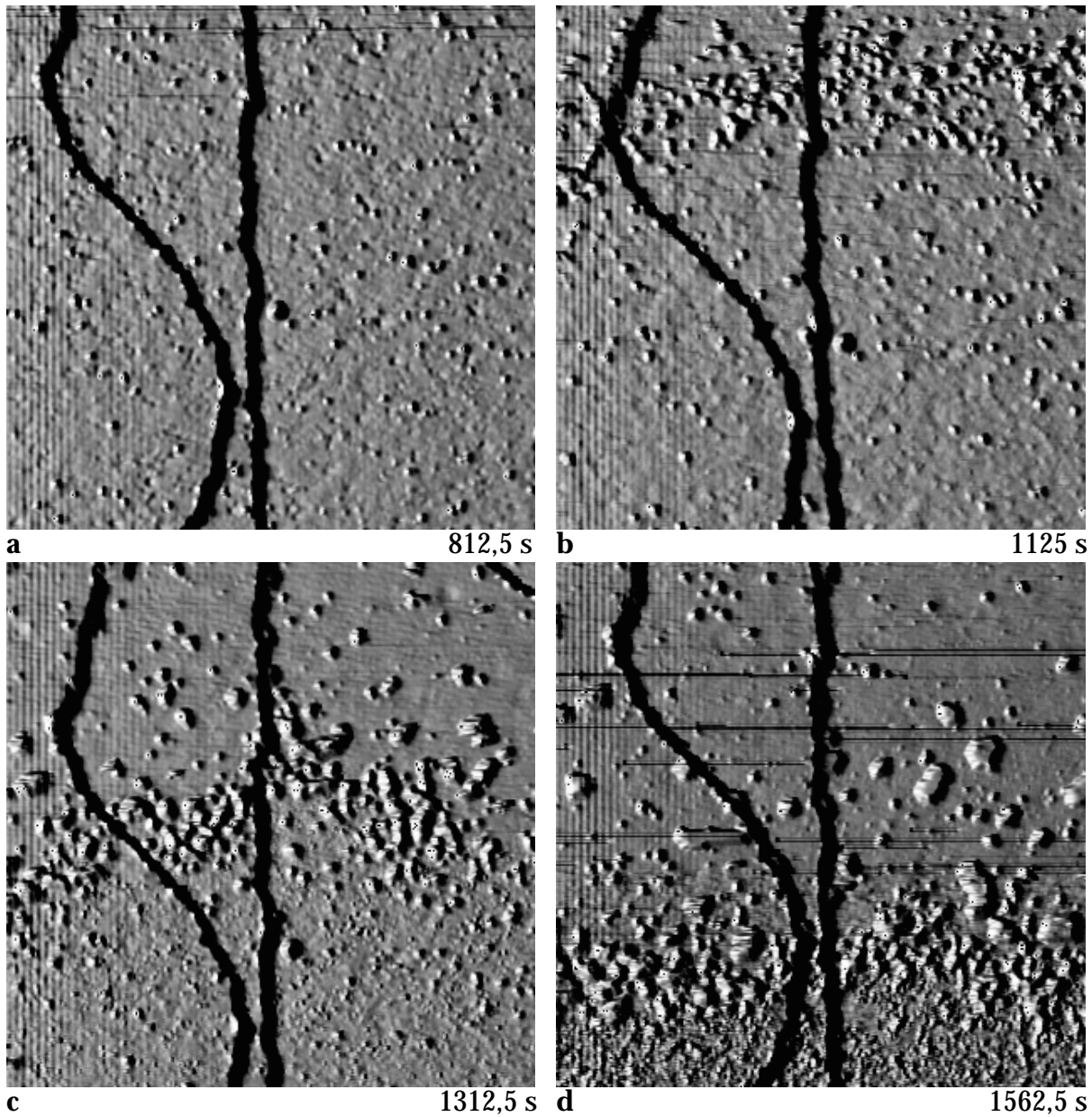
Der beschriebene Mechanismus hat verschiedene Konsequenzen, die im folgenden Kapitel beschrieben und anhand von Literaturergebnissen überprüft werden sollen.

#### 4.4.6 Autokatalytisches Verhalten bei der Wasserstoff-Oxidation auf Pt(111)

Wenn tatsächlich eine Autokatalyse vorliegt, könnten die Konzentrationsgradienten in den Abb. 4-19 und 4-20 durch angehaltene Reaktionsfronten erklärt werden. (In diesen Experimenten war die Wasserstoffdosierung gestoppt worden, so daß die Fronten nicht weiterliefen.) Reaktionsfronten sind typische Eigenschaften autokatalytischer Reaktionen, ihr Nachweis wäre daher ein direkter Beleg für das Vorliegen des oben beschriebenen Mechanismus [177]. Um diese Vermutung zu erhärten, müßte aber auch das zeitliche Fortschreiten solcher Fronten beobachtet werden. Leider sind die Frontbreiten in den Abbildungen 4-19 und 4-20 sehr groß. Um die Wanderung einer solchen Front *in situ* zu verfolgen, müßte ein größerer Flächenausschnitt betrachtet werden. Dabei wäre aber die Herabsetzung der Rastergeschwindigkeit notwendig, da das STM aufgrund der größeren Auslenkung der Piezos zum Schwingen angeregt werden würde. Dann wäre die Aufnahmegeschwindigkeit der Bilder bereits so niedrig, daß die Reaktion nicht mehr verfolgt werden könnte. Weiterhin ist der Pt(111)-Kristall nicht besonders eben und zeigt eine hohe Stufendichte. Dies führt zu weiteren Schwierigkeiten, weil mit zunehmender Zahl an Stufen der Kontrast innerhalb einer Terrasse vermindert wird. Es wird zunehmend schwieriger, verschiedene Spezies auf den Terrassen zu unterscheiden.

Aus diesen Gründen wurde die Reaktion bei tieferen Temperaturen untersucht, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt ist. Dies hatte den positiven Nebeneffekt, daß die Breite der Reaktionsfronten abnahm und die Verfolgung mit dem STM erleichtert wurde.

Abb. 4-25 zeigt einen  $930 \times 940 \text{ \AA}^2$  großen Flächenausschnitt bei 110 K, der mit Sauerstoff bedeckt ist. Es wurde ein konstanter  $\text{H}_2$ -Hintergrunddruck in der Kammer eingestellt und das Geschehen *in situ* verfolgt. Es sind drei Terrassen zu erkennen, die durch zwei monoatomare Stufen (schwarze Linien) voneinander getrennt sind. Die Bilder wurden künstlich von der linken Seite beleuchtet, um den Kontrast zu verstärken.



**Abb. 4-25:** *In situ* verfolgte Reaktion zwischen präadsorbiertem Sauerstoff und Wasserstoff aus der Gasphase ( $p(\text{H}_2) = 5 - 13 \cdot 10^{-8}$  mbar) bei 110 K. Die STM-Aufnahmen wurden künstlich von der linken Seite beleuchtet. Die schwarzen Linien stellen monoatomare Stufen dar. Der Zeitnullpunkt der Reaktionssequenz wird durch den Beginn der Wasserstoffdosierung bestimmt.

$930 \times 940 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,45 \text{ V}$ ;  $I = 0,17 \text{ nA}$ .

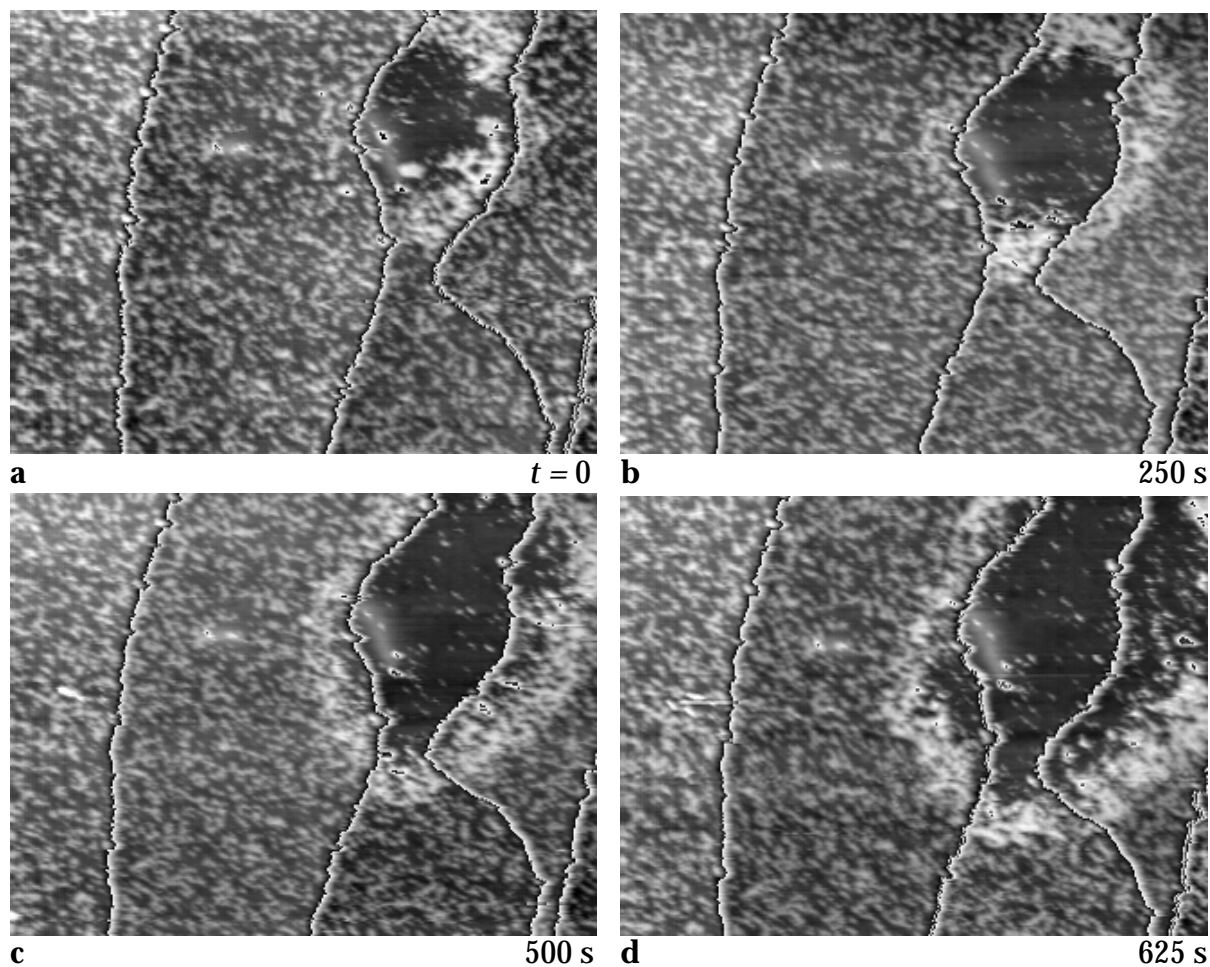
In Abb. 4-25b taucht am oberen Rand ein Gürtel von hellen Punkten auf, der sich in den folgenden Bildern mit konstanter Geschwindigkeit nach unten bewegt. Andere Experimente, in denen solche Fronten durch Stoppen der Wasserstoffzufuhr angehalten wurden, zeigen, daß der Gürtel aus OH-Inseln besteht. Vor dem Gürtel befindet sich unreaktierter Sauerstoff, dahinter werden Wasserinseln sichtbar, die allerdings überwiegend durch die Tunnelspitze verschoben werden. OH kommt in großen Konzentrationen nur innerhalb des Gürtels vor. Dieser bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit und seine Breite ist gleichbleibend. Er erfüllt damit die charakteristischen Kriterien von Fronten in nichtlinearen Reaktions-Diffusions-Systemen. Die oben erwähnten Konzentrationsgradienten (in Abb. 4.19 und 4.20) sind folglich kein reiner Diffusions-effekt, da in diesem Fall das Konzentrationsprofil mit der Zeit auseinanderlaufen müßte.

Der Vorschlag aus Kapitel 4.4.5 bezüglich der Existenz eines autokatalytischen Verhaltens findet im Auftreten der Reaktionsfront seine Bestätigung. Da sich die Reaktionsfront in Abb. 4-25 zufällig genau in Richtung der schnellen Rasterfrequenz erstreckt und so ein Einfluß der Tunnelspitze auf das Geschehen als Ursache der Beobachtungen angesehen werden könnte, wurden weitere Experimente unternommen, um die Existenz von Reaktionsfronten zu untermauern.

Die Reaktionsfronten müssen an einem Ort der Oberfläche "geboren" werden. Von diesem Keim bewegen sie sich radial weg und wandern als kreisförmige Front mit zunehmendem Radius über die Oberfläche, sofern keine Hindernisse die Ausbreitungsrichtung behindern und damit die Geometrie der Front beeinflussen. Ziel war es daher, solche Fronten im Anfangsstadium zu finden. Da nicht bekannt war, wo die Keime für die Reaktionsfronten entstehen, schien es sinnlos, wie im vorherigen Experiment die Entwicklung eines beliebigen Flächenausschnitts bei Wasserstoffdosierung zu verfolgen und zu hoffen, daß sich eine Front auf der beobachteten Fläche bildet. Daher wurde zunächst eine definierte Menge Wasserstoff dosiert und anschließend mit dem STM nach Keimen gesucht. Auf diese Weise konnten Reaktionsfronten im Anfangsstadium ausfindig gemacht werden.

Abb. 4-26a zeigt ein Beispiel. Man erkennt deutlich einen kreisförmigen Gürtel zwischen zwei monoatomaren Stufen in der linken oberen Ecke des Bildes. Innerhalb des Gürtels befindet sich freie Platinfläche. Das Wasser, das bei der Reaktion entsteht, könnte auch hier wieder durch die Tunnelspitze entfernt

worden sein. Außerhalb des Gürtels liegen Sauerstoff (dunkler Untergrund) und einige OH-Inseln (weiße Flecken) vor, wie eine Vergrößerung auf atomaren Maßstab ergab. Es gelang jedoch nicht nur, die Anfangszustände der Reaktionsfronten sichtbar zu machen, man kann die durch Abdrehen des Wasserstoffs gestoppte Front sogar zum Weiterbewegen bringen, wenn man wiederum Wasserstoff anbietet. Dieses zeigen die nachfolgenden STM-Aufnahmen. Bei Wasserstoffzugabe setzt sich die Bewegung der Reaktionsfront fort, der Radius des kreisförmigen Gebildes in Abb. 4-26 wächst stetig an. Dabei läuft die Front offensichtlich auch fast ungehindert über die Stufen.



**Abb.4-26:** Reaktionsfront auf Pt(111) bei der Reaktion zwischen präadsorbiertem Sauerstoff und Wasserstoff aus der Gasphase. Die senkrecht verlaufenden schwarz-weißen Linien sind monoatomare Stufen. **a:** STM-Aufnahme einer  $(2 \times 2)$ -O-Struktur nach der Begasung mit 3 L  $H_2$  bei 111 K. Der gescheckte Bereich stellt kleine OH-Inseln innerhalb der O-Struktur dar. Es ist ein Ring mit erhöhter OH-Konzentration zu erkennen. Innerhalb des Rings muß sich  $H_2O$  befinden, das aber unter diesen Bedingungen nicht aufgelöst wurde. **b - d:** Dieser Ring wandert

bei weiterer Wasserstoffzufuhr ( $p(H_2) = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ ) über die Oberfläche.  $2100 \times 1760 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -1 \text{ V}$ ;  $I = 0,17 \text{ nA}$ .

Interpoliert man in den gezeigten STM-Aufnahmen den Ort der "Geburt" einer Reaktionsfront auf den Mittelpunkt eines Kreises, kann man keine besonderen Merkmale erkennen. Es treten keine deutlichen Defekte auf. Es ist also noch unklar, welche Mechanismen und strukturellen Besonderheiten zum Entstehen einer Front führen.

Im folgenden sollen einige Überlegungen zum Ausbreitungsmechanismus der Front angestellt werden. Dafür ist noch einmal das Reaktionsschema aus Kapitel 4.4.5 aufgeführt.



Für die Fortbewegung der Fronten ist vermutlich das Wasser verantwortlich. Sauerstoff ist immobil und ebenso OH, zumindest, wenn es in Inseln angeordnet vorliegt. Der Mechanismus der Fortbewegung einer Front besteht also in der Diffusion von Wasser zum umgebenden Sauerstoff und der nachfolgenden Reaktion zu OH nach Reaktion III. Letzteres wird nach Reaktion II durch Wasserstoff wieder zu Wasser umgesetzt, so daß erneut mobile Moleküle entstehen, welche die Reaktion räumlich ausbreiten können. Pro Reaktionszyklus II + III entstehen pro eingesetztem OH-Molekül zwei, oder, wenn die Stöchiometrie von III anders ist, entsprechend weniger als zwei OH-Moleküle. In jedem Fall ist der "Vermehrungsfaktor" aber größer als eins. Man kann die Reaktionssequenz natürlich auch bei Schritt III beginnen. In diesem Fall entstehen aus der Kopplung der Reaktionsschritte III und II zwei Wassermoleküle am Ende von Schritt II aus einem, das in Schritt III eingesetzt wurde.

Wie die obige Diskussion gezeigt hat, muß Reaktion I langsam sein. In diesem Szenario spielt dieser Schritt jedoch auch die Rolle eines "Starters", der für den weiteren Fortlauf nicht mehr wichtig ist. Wie bereits erwähnt, kann man sogar ganz auf diese Reaktion verzichten, wenn der autokatalytische Zyklus durch  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem Restgas gestartet wird.

#### 4.4.7 Rechtfertigung des Modells aus Kapitel 4.4.5

Die Ergebnisse des letzten Kapitels haben gezeigt, daß bei der Wasserstoff-Oxidation unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser ein nichtlineares Reaktions-Diffusions-System vorliegt. Bei der Modellierung muß demnach die raumzeitliche Entwicklung der Reaktionskomponenten betrachtet werden. Das bedeutet die Lösung von partiellen Differentialgleichungen. In Kapitel 4.4.5 wurde der Verlauf der Reaktion auf einem kleinen Flächenstück ( $170 \times 170 \text{ \AA}^2$ ) mit Hilfe einer *mean-field*-Näherung modelliert, in der nur die zeitliche Entwicklung betrachtet wurde. Es handelt sich somit um die homogene Lösung des Systems. Es stellt sich demnach die Frage, ob die Ergebnisse der Simulation Gültigkeit für die Reaktion besitzen. Zwei Aspekte müssen hierzu berücksichtigt werden:

1. Eine räumliche Struktur, wie in diesem Fall die beobachtete Reaktionsfront, erhält man natürlich nur beim Vorliegen eines räumlichen Kopplungsmechanismus, der im vorliegenden Fall durch die Diffusion gegeben ist. Ziel der Simulation war aber nicht, das räumliche Verhalten wiederzugeben, sondern nur Aussagen zum lokalen zeitlichen Geschehen zu machen. Dies erscheint sinnvoll, da die experimentellen Daten, die den Simulationen zugrunde lagen, keine räumlichen Konzentrationsgradienten aufwiesen, da die Rasterfläche von Abb. 4-16 wesentlich kleiner ist als die Breite der Front, die sich unter diesen Bedingungen ausgebildet hat.

2. Es stellt sich also unmittelbar die Frage, ob das lokale, rein zeitliche Verhalten noch vernünftig wiedergegeben wird, wenn die Diffusion vernachlässigt wird. In einem Reaktions-Diffusions-System ändert sich die Konzentration einer Spezies an einem Ort nicht nur durch die zeitliche Dynamik, sondern auch durch Diffusion, da beim Auftreten räumlicher Konzentrationsmuster (z.B. Fronten) Konzentrationsgradienten vorliegen. In der üblichen Beschreibung von Fronten in Reaktions-Diffusions-Systemen [177] befindet sich ein System zunächst in einem stationären Zustand (der im vorliegenden Fall durch die Sauerstoff-Wasserstoff-Koadsorptionsphase gegeben ist). Beim Eintreffen einer Reaktionsfront diffundiert eine aktive Komponente (hier vermutlich Wasser) in das betreffende Gebiet, so daß der stationäre Zustand instabil wird und von der nichtlinearen zeitlichen Dynamik in einen neuen Zustand getrieben wird (in diesem Fall die OH- und schließlich  $\text{H}_2\text{O}$ -bedeckte Fläche). Die Diffusion spielt daher die Rolle eines "Starters" der lokalen Reaktion, während das weitere Verhalten durch die zeitliche Dynamik bestimmt ist. In den Simulationen von Kapitel 4.4.5 wird die Rolle des "Starters" dagegen durch Reaktion I (Gleichung

4.3) oder durch eine künstlich anfänglich zugesetzte Menge Wasser übernommen. Man kann aber erwarten, daß das folgende zeitliche Verhalten am betrachteten Ort qualitativ unabhängig davon ist, wie die Reaktion ursprünglich gestartet wurde.

Es ist daher anzunehmen daß die qualitativen Aussagen der Simulationen in Kap. 4.4.5 durchaus signifikant sind.

#### **4.4.8 Diskussion des Modells anhand von Literaturergebnissen**

Die bisherigen Beobachtungen und vor allem das aufgestellte Reaktionsmodell sollen im folgenden mit früheren Ergebnissen aus der Literatur verglichen werden.

##### *TDS*

Koadsorbiert man Wasserstoff und Sauerstoff unterhalb der Reaktionstemperatur auf Pt(111) und heizt dann, erhält man drei breite, sich überlappende Desorptionspeaks von Wasser mit Maxima bei 170 – 180 K, 200 – 225 K und 275 – 310 K [118, 151, 155]. Wasser desorbiert dagegen von der reinen Fläche in einem Peak mit einem Maximum bei 170 – 180 K [118, 125, 127], wobei das Maximum bei besonders hoher Auflösung noch in zwei Peaks aufspaltet, die den zwei Lagen der Wasserschicht auf Pt(111) zugeordnet werden können [156]. Damit ist der niedrigste Peak im TDS aus der Desorption von Wasser, das bereits bei niedrigeren Temperaturen gebildet wurde, zurückzuführen, während bei den anderen beiden Peaks das Wasser erst entsteht (reaktionslimitierte Desorption). Der zweite Peak stimmt mit dem Desorptionsmaximum von OH aus der Koadsorption von Wasser und Sauerstoff überein [125, 126]. Damit können die ersten beiden Peaks anhand des Reaktionsmodells einfach erklärt werden: Beim Hochheizen des H/O-Koadsorbates setzt die Reaktion ein und es entstehen OH und Wasser. Die Heizrate ist aber höher als die Reaktionsgeschwindigkeit und so desorbiert im ersten Peak nur das Wasser, das während der Heizrampe gebildet werden konnte. Da das entstandene Wasser im wesentlichen auf unbedeckter Fläche vorliegt, wie es die STM-Aufnahmen in Kapitel 4.4.4 deutlich gemacht haben, desorbiert es wie erwartet bei ca. 170 K. Die OH-Moleküle rekombinieren ebenso wie bei einer, nur mit OH bedeckten Fläche oberhalb 200 K und bilden den zweiten Desorptionspeak. Zu diesem Zeitpunkt befindet sich allerdings noch



unreagierter Sauerstoff und Wasserstoff auf der Oberfläche. Bietet man längere Zeit Wasserstoff bei 120 K an und heizt anschließend hoch, ist die Reaktion weiter fortgeschritten und es tritt im TDS nur der für Wasser charakteristische Peak bei 170 K auf [151, 157].

Der dritte Desorptionspeak kann erst vollständig verstanden werden, wenn die Ergebnisse zur Wasserstoff-Oxidation oberhalb 170 K in Kapitel 4.5 behandelt werden.

### *Induktionsphase während der Reaktion*

Für die Wasserstoff-Oxidation unterhalb von 170 K ist das Auftreten einer Induktionsphase sowohl für die Bildung von Wasser als auch OH bekannt [148, 152, 155, 158]. Die Induktionsphasen stehen mit dem Reaktionsmodell im Einklang. Für OH wurde die zeitliche Entwicklung auf einem kleinen Flächenausschnitt in Abb. 4-21 bereits dargestellt. Man erkennt, daß die OH-Entwicklung lokal eine Induktionsphase aufweist, was sich als über die Rasterfläche laufende Reaktionsfront, die breiter ist als die Rasterfläche, interpretieren läßt. Natürlich müssen alle Punkte der gesamten Kristallfläche einen solchen Verlauf in der OH-Entwicklung zeigen, wobei die Front zu unterschiedlichen Zeiten eintrifft. Um die zeitliche Entwicklung von OH auf der Gesamtfläche zu erhalten, könnte man daher in einem Gedankenexperiment OH-Konzentrationen wie in Abb. 4-21 mit unterschiedlichen Phasen summieren. Approximiert man den Verlauf der OH-Menge auf einem Abschnitt als Gaußkurve, erhält man aus der Summation über eine große Anzahl von Gaußkurven mit unterschiedlichen Vorlaufzeiten wieder eine Gaußkurve mit einer Vorlaufzeit, so daß sich eine makroskopische Induktionszeit ergibt. Bei der integralen Messung der Intensität eines OH-Verlustes als Funktion der Zeit mittels EELS wurde tatsächlich eine solche OH-Entwicklung beobachtet [158].

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch für die Wasserbildung anstellen, so daß aus der mikroskopisch beobachteten Wasserentwicklung mittels des Modells auf die makroskopische Entwicklung geschlossen werden kann. Dabei ergibt sich auch eine Induktionsphase für die Wasserbildung, die daher rührt, daß durch das autokatalytische Verhalten aus anfangs wenig Wasser infolge der Rückkopplung zunehmend mehr Wasser gebildet wird.

Da Wasser autokatalytisch wirkt, müßte man die Reaktion durch Zugabe von Wasser beschleunigen können. Dies wurde auch tatsächlich beobachtet: Gibt man vor der Umsetzung von Sauerstoff mit Wasserstoff Wasser auf die Oberfläche,

verkürzt sich die Induktionszeit [148]. Sie verschwindet ganz, wenn man den gesamten Sauerstoff vor der Reaktion mit Wasser umsetzt. In diesem Fall erhält man eine mit OH bedeckte Fläche und die Reaktion mit Wasserstoff verläuft nur nach Reaktionsschritt II, der in Kapitel 4.3 ausführlich behandelt wurde und als einfache bimolekulare Elementarreaktion ohne autokatalytisches Verhalten angesehen werden kann.

Somit fügen sich die experimentellen Befunde der STM-Messungen in die bestehenden Ergebnisse früherer Messungen ein. Es können alle Beobachtungen durch das Reaktionsmodell bisher befriedigend erklärt werden. Die Idee eines autokatalytischen Prozesses ist allerdings nicht neu. Um die Induktionszeit bei der Wasserbildung zu erklären, wurde vorgeschlagen, daß kleine Wassercluster autokatalytisch wirken [155]. Später wurde diese Idee jedoch zurückgenommen, da nur große Mengen von Wasser die Induktionszeit unterbanden [148], was mit der Idee einer Katalyse im Widerspruch zu stehen schien. Dabei wurde jedoch angenommen, daß das Wasser gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt ist und daß die gesamte Wassermenge katalytisch aktiv ist. Die STM-Aufnahmen auf einem größeren Flächenausschnitt in Kapitel 4.4.4 zeigten jedoch, daß der größte Teil des Wassers nach der Reaktion in Inseln auf der freien Fläche fern von Sauerstoff fixiert ist und somit keinen katalytischen Einfluß mehr ausübt.

In einem weiteren Modell, das von VERHEIJ *et al.* vorgeschlagen wurde [120, 121, 159], tritt unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser ein Zerfall von Wassermolekülen auf, der zu einem autokatalytischen Prozeß führt. In diesem Modell stehen jedoch Defekte als aktive Zentren der Reaktion im Vordergrund. Die Reaktion soll aufgrund verschiedener Ergebnisse [119, 160, 161] nur an den Defekten ablaufen. Da Sauerstoff unterhalb der Desorptionstemperatur immobil ist, sind komplizierte Transportmechanismen mit Wasserstoffaustauschreaktionen notwendig, um die reagierenden Spezies zu den aktiven Zentren zu befördern. Die STM-Aufnahmen zeigen jedoch, daß Defekte keine große Rolle bei der Reaktion unterhalb von 170 K spielen.

Andere Modelle fordern die Existenz von weiteren Spezies. Auf die in der Literatur beschriebene Existenz unterschiedlicher Hydroxylspezies bei der Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff bzw. Sauerstoff und Wasser wurde bereits in Kapitel 4.4.3 eingegangen. Da diese Ergebnisse nicht nachvollzogen werden konnten, soll an dieser Stelle nicht weiter auf die Modelle eingegangen werden. Wahrscheinlich hat gerade die irrtümliche Ansicht von der Existenz unterschiedlichster Spezies dazu geführt, daß mitunter sehr komplizierte Modelle für die Wasserstoff-Oxidation entwickelt wurden, während das hier

beschriebene Modell äußerst einfach ist, die experimentellen Befunde aber trotzdem wiedergeben kann.

## 4.5 Die Wasserstoff-Oxidation oberhalb von 170 K

### 4.5.1 Einleitung

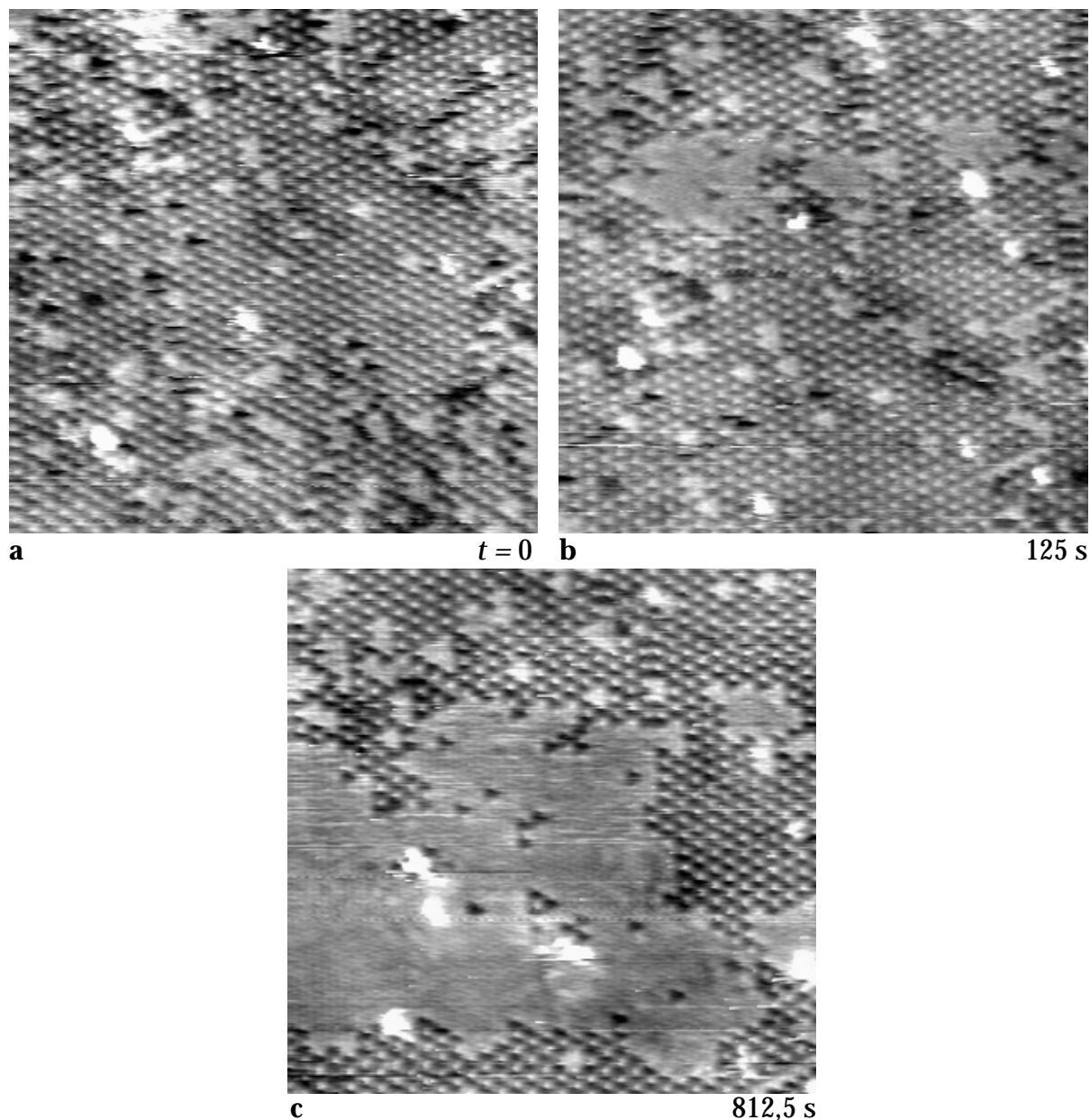
Aus den Ergebnissen der letzten Kapitel, insbesondere aus der autokatalytischen Wirkung von Wasser, folgt, daß sich der Mechanismus der Reaktion ändern sollte, wenn man die Reaktion oberhalb der Desorptionstemperatur von Wasser betrachtet. Durch die Desorption von Wasser wird ja ein weiterer Einfluß auf die Reaktion ausgeschlossen. Das hieße, daß eine signifikante Änderung im Reaktionsverhalten ein zusätzlicher Beweis für die Richtigkeit des aufgestellten Modells wäre.

In der Literatur gibt es bereits Hinweise auf eine Änderung im Reaktionsmechanismus. So wurde für die Wasserstoff-Oxidation unterhalb von 170 K eine wesentlich niedrigere Aktivierungsenergie (ca.  $12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [30, 148]) bestimmt als bei Messungen oberhalb 300 K ( $50 - 87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [144, 145, 162, 163]). Die Induktionsphase, die unterhalb von 170 K auftritt, konnte oberhalb von 300 K nicht beobachtet werden [118].

Dieses unterschiedliche Verhalten wurde jedoch bislang nicht näher untersucht. Es wurde lediglich an verschiedenen Stellen auf diese Diskrepanz hingewiesen [120, 148]. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß die meisten Untersuchungen zur Wasserstoff-Oxidation aus technischen Gründen entweder oberhalb von 300 K oder unterhalb von 170 K getätigt wurden. Es gibt nur wenige Untersuchungen, die den Temperaturbereich dazwischen behandeln oder sich über den gesamten Temperaturbereich erstrecken.

Die folgenden Ergebnisse werden zeigen, daß oberhalb der Desorptionstemperatur von Wasser tatsächlich ein anderes Reaktionsverhalten zu beobachten ist. Die obige Trennung der Wasserstoff-Oxidation in zwei große Bereiche, die durch das Adsorptions-/Desorptionsverhalten von Wasser bestimmt werden, findet damit seine Rechtfertigung.

#### 4.5.2 Ergebnisse



**Abb. 4-27:** *In situ* verfolgte Reaktion zwischen einer  $(2 \times 2)$ -O-Struktur auf Pt(111) und Wasserstoff aus der Gasphase ( $p(\text{H}_2) = 8 \cdot 10^{-9}$  mbar) bei 174 K. Das Reaktionsprodukt Wasser desorbiert oberhalb von 170 K, so daß es nicht aufgelöst ist und lediglich ein Verschwinden von O-Atomen registriert wird. Der Zeitnullpunkt ist durch den Beginn der Wasserstoffdosierung definiert. Die Reaktion endet in c, die weitere Dosierung von Wasserstoff führt zu keiner weiteren Abreaktion von Sauerstoff.  $150 \times 150 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,1 \text{ V}$ ;  $I = 2,5 \text{ nA}$ .

Die Verfolgung der Reaktion mit dem STM ist in Abb. 4-27 dargestellt. Wie üblich wurde die Oberfläche zuerst mit Sauerstoff belegt und dann während des Abrasterns eines Flächenausschnitts ein konstanter Wasserstoffpartialdruck in der Kammer eingestellt. Abb. 4-27a zeigt die  $(2 \times 2)$ -Struktur von Sauerstoff auf Pt(111). Es treten vereinzelt kleine Lücken in der Struktur auf, die aber nicht ungewöhnlich sind (siehe Kap. 3.2.2). Bei den ebenfalls zu beobachtenden weißen Flecken handelt es sich um unbekannte Verunreinigungen. Sauerstoff ist bei der Meßtemperatur von 174 K immobil. Läßt man Wasserstoff adsorbieren, tauchen größere Lücken in der Sauerstoffstruktur auf. Der Sauerstoff wird lokal zu Wasser umgesetzt, das schnell desorbiert und daher in den Bildern nicht sichtbar ist. Wiederum kann der Wasserstoff nicht aufgelöst werden, da er eine zu große Mobilität besitzt.

In Abb. 4-27c ist ein weiterer Teil des Sauerstoffs verschwunden. Die Reaktion verläuft offensichtlich in der Weise, daß kleine zusammenhängende Sauerstoffbereiche zusammen abreagieren.

Was ungewöhnlich erscheint, ist die Tatsache, daß die Reaktion in Abb. 4-27c bereits beendet ist. Der Zustand bleibt so bestehen, auch wenn fortwährend Wasserstoff aus der Gasphase angeboten wird. Es kann keine weitere Umsetzung des Sauerstoffs mehr beobachtet werden. Dieses Ergebnis ist reproduzierbar. Auch durch Dosierung von mehreren Hundert Langmuir  $H_2$  konnte im Bereich von 170 bis 230 K niemals die gesamte Menge an Sauerstoff zur Reaktion gebracht werden.

Auch das Zurückziehen der Tunnelspitze bei der Adsorption von Wasserstoff brachte keine Änderung, so daß ein eventueller Einfluß der Tunnelspitze ausgeschlossen werden kann. In jedem Fall zeigte die anschließend mit dem STM untersuchte Oberfläche eine Sauerstoffschicht, die nur an einigen Stellen zusammenhängende unbedeckte Bereiche in der Größenordnung von  $100 \times 100 \text{ \AA}^2$  aufwies.

Hinweise auf einen solchen Befund gibt es auch in der Literatur. Makroskopische Messungen zwischen 220 und 250 K zeigten, daß die Sauerstoffbedeckung bei der Dosierung von Wasserstoff anfänglich schnell sinkt, dann aber zeitlich konstant bleibt (220 K) oder nur noch langsam weiter absinkt (250 K) [120].

Daß ein Teil des Sauerstoffs nicht mit Wasserstoff umgesetzt werden kann, könnte darauf zurückgeführt werden, daß nicht genügend Wasserstoff auf der Fläche vorhanden ist. Das kann jedoch ausgeschlossen werden, da Wasserstoff bei 174 K noch nicht desorbiert und sich der Haftkoeffizient von Wasserstoff auf

einer Sauerstoff-bedeckten Oberfläche nicht wesentlich von dem auf der reinen Pt(111)-Fläche unterscheidet [164-166]. Das bedeutet also, daß Wasserstoff auf die Fläche gelangen kann und dort auch verweilt. Zudem belegen TDS-Experimente die Anwesenheit von Wasserstoff.

Als weiterer Grund könnte aufgeführt werden, daß die Aktivierungsbarriere des verbleibenden Sauerstoffs für die Reaktion mit Wasserstoff zu hoch ist. In diesem Fall müßte geklärt werden, warum anfänglich doch eine Reaktion beobachtet werden konnte. Daß die Aktivierungsbarriere zu hoch sein kann, steht im Einklang mit den in der Einleitung erwähnten Literaturergebnissen, nach denen oberhalb 300K höhere Aktivierungsenergien für die Wasserstoff-Oxidation gemessen wurden als unterhalb 170K. Das hieße aber auch, daß in den Temperaturbereichen unterschiedliche Reaktionsmechanismen vorliegen. Oberhalb der Wasserdesorptionstemperatur kann die Bildung von Wasser nur nach folgenden Mechanismen ablaufen:



Die Reaktionsschritte 4.2 und 4.3 wurden auch in dem Modell für die Beschreibung der Reaktion unterhalb von 170K verwendet, Reaktionsschritt 4.6 ist lediglich die Rückreaktion von Reaktion 4.1. Bei den Schritten 4.2 und 4.6 handelt es sich um Folgereaktionen. Zunächst muß OH auf irgendeine Weise produziert werden, damit diese ablaufen können. Oberhalb von 170K kann dies nur über die direkte Umsetzung von Sauerstoff mit Wasserstoff geschehen, wobei diese Reaktion nach den Ergebnissen der vorherigen Kapitel langsam abläuft. Es sei nun angenommen, daß sie unterhalb von etwa 230K nicht beobachtet wird, weil die Reaktion eine zu hohe Aktivierungsbarriere zeigt. Diese Annahme wäre konsistent mit den Ergebnissen zur Wasserstoff-Oxidation unterhalb von 170K, denn hier kommt dieser Reaktion lediglich die Rolle eines "Starters" zu, wobei auch Wasser aus dem Restgas diese Aufgabe übernehmen kann. Somit kann keine Reaktion zwischen 170 und etwa 230K beobachtet werden, weil das für den Tieftemperatur-Mechanismus nötige Wasser oberhalb der Desorptionstemperatur von Wasser nicht mehr vorhanden ist, und die Reaktion zwischen O und H noch nicht abläuft.

Es bleibt zum Schluß noch die Frage offen, warum anfänglich doch ein Teil des Sauerstoffs (Abb. 4-27) reagiert. Hierfür wird folgende Erklärung vorgeschlagen:

An gewissen Defekten, die noch nicht näher charakterisiert sind, ist die Aktivierungsbarriere von Schritt 4.3 herabgesetzt. Die Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff findet dort bereits bei niedrigeren Temperaturen als 230 K statt. Es werden OH-Moleküle gebildet, die schnell mit dem Wasserstoff auf der Oberfläche zu Wasser umgesetzt werden. Das Wasser hat aber unter diesen Bedingungen nur eine kurze Verweilzeit auf der Oberfläche. Es diffundiert über eine kurze Strecke, bevor es desorbiert. Trifft es bei der Diffusion auf ein Sauerstoffatom, kann eine Reaktion auftreten und es werden erneut OH-Moleküle generiert. Der Prozeß beginnt von neuem. Durch diese anfängliche Reaktion verarmt die Oberfläche jedoch an Sauerstoff. Der Weg zwischen den O-Atomen wächst an und erreicht einen Wert, der von den diffundierenden Wassermolekülen während ihrer kurzen Verweilzeit nicht mehr durchlaufen werden kann. Die Reaktion stirbt aus, weil Wasser desorbiert, bevor es Sauerstoff erreichen kann.

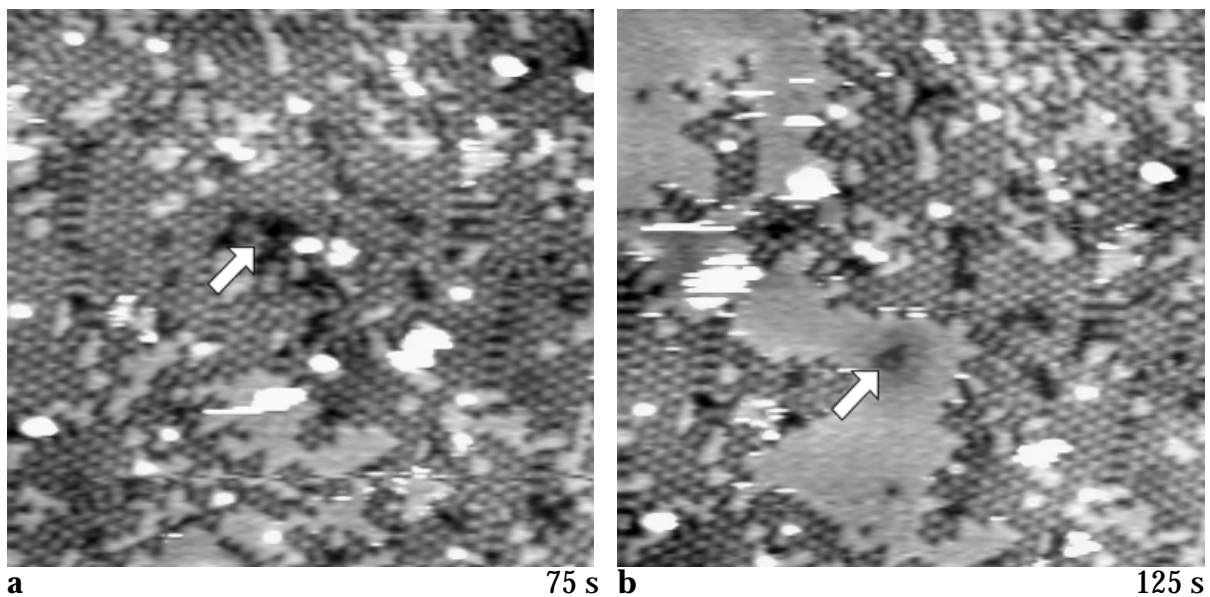
Für einen derartigen Mechanismus gibt es zwei Hinweise:

1. Die anfängliche Reaktion hinterläßt zusammenhängende unbedeckte Bereiche. Der Sauerstoff reagiert nicht regellos ab, sondern es findet eine Art "Lochfraß" statt. Dies ist damit zu erklären, daß in der näheren Umgebung eines Reaktionsereignisses infolge des entstehenden Wassers weitere Ereignisse initiiert werden können. Die Reaktion stirbt jedoch aus, wenn die freien Bereiche eine Größe erreicht haben, die oberhalb der mittleren freien Weglänge von Wasser vor der Desorption liegt.

2. In einigen Reaktionssequenzen konnten undefinierte, dunkle Flecken auf dem Platinsubstrat auffindig gemacht werden. Ein solcher Fleck ist in Abb. 4-28 zu erkennen, so daß es sich hierbei um die Defekte handeln könnte, an denen die Aktivierungsbarriere von Reaktionsschritt 4.3 herabgesetzt ist.

Somit konnten verschiedene Punkte gezeigt werden:

Die Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff läuft je nach Temperatur nach verschiedenen Mechanismen ab. Ein Tieftemperatur-Mechanismus tritt unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser (170 K) auf. Hierbei vollzieht sich die Wasserstoff-Oxidation über einen autokatalytischen Prozeß, in dem Wasser seine eigene Bildung beschleunigt. Oberhalb der Desorptionstemperatur ist dieser Mechanismus nicht mehr möglich. Ein zweiter setzt oberhalb von etwa 230 K ein. Dabei handelt es sich um die direkte Umsetzung zwischen O- und H-Atomen auf der Oberfläche und anschließenden Folgereaktionen. Die Kinetik dieser Reaktionen ist ausführlich untersucht worden [144-147, 167-169].



**Abb. 4-28:** Sauerstoffbedeckte Pt(111)-Oberfläche bei der Dosierung von Wasserstoff ( $p(\text{H}_2) = 2,7 \cdot 10^{-8}$  mbar) bei 183 K. Der Zeitnullpunkt wird durch den Beginn der Wasserstoffdosierung bestimmt. Der Pfeil markiert einen unbekanntem Defekt in der Pt(111)-Oberfläche, an dem die Reaktion zwischen O und H stattfindet.  $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ ;  $U = -0,12 \text{ V}$ ;  $I = 0,8 \text{ nA}$ .

Bei "realen" Systemen unter atmosphärischen Drücken ist die Konzentration von Wasser auf der Oberfläche auch oberhalb von 170 K nicht vernachlässigbar, so daß ein autokatalytisches Verhalten auch unter diesen Bedingungen auftreten kann. In FIM-Messungen wurden Ratenoszillationen und Reaktionsfronten bei der Wasserstoff-Oxidation oberhalb von 300 K beobachtet [170-172]. Hier spielen zwar andere Einflüsse wie das Vorhandensein unterschiedlicher Kristallflächen eine wesentliche Rolle, jedoch darf der Einfluß von Wasser nicht vernachlässigt werden.

## 4.6 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Reaktionsschritte im System O/H/H<sub>2</sub>O auf Pt(111), die in der Wasserstoff-Oxidation auftreten können, untersucht. Die Wasserstoff-Oxidation zeichnet sich dadurch aus, daß Wasser aktiv in das Reaktionsgeschehen eingreift. Durch Reaktion von Wasser mit Sauerstoff wird



eine Hydroxylspezies OH gebildet, deren Adsorbatstrukturen auf Pt(111) untersucht wurden. Dabei konnte die Bildung von OH-Inseln mit einer bei 130 K kinetisch stabilen  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Struktur ausfindig gemacht werden. Diese Struktur wandelt sich beim Heizen auf Temperaturen um 150 K in eine thermodynamisch stabile, honigwabeförmige Überstruktur mit einer  $(3 \times 3)$ -Einheitszelle um. Es wurde ein Strukturmodell entwickelt, daß das Auftreten von hexagonalen OH-Sechsringclustern in den STM-Aufnahmen auf atomarer Ebene erklären kann. Für die Bildung von OH aus Wasser und Sauerstoff konnten die STM-Daten Literaturergebnisse bestätigen, nach denen die Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasser keine einfache bimolekulare Elementarreaktion sein kann, sondern einen komplizierteren Verlauf aufweisen muß. Dennoch konnte der Mechanismus der Reaktion nicht aufgeklärt werden, da die Reaktion aufgrund starker Wechselwirkung zwischen adsorbierendem Wasser und der Tunnelspitze nicht *in situ* verfolgt werden konnte.

Die weitere Reaktion von OH mit Wasserstoff konnte dagegen zeitlich verfolgt werden. Es zeigte sich, daß Wasserstoff innerhalb der OH-Struktur nicht dissoziativ adsorbieren kann. Für die Reaktion zwischen OH und Wasserstoff ist daher das Vorhandensein unbedeckter Substratfläche essentiell. Die Reaktion führt zu einer kontinuierlichen Umwandlung von der kommensurablen OH-Phase in die inkommensurable Wasserphase. Dabei werden verschiedene OH/H<sub>2</sub>O-Mischstrukturen durchlaufen, die eine Vielzahl an Überstrukturen zeigen. Die Reaktion verläuft innerhalb der OH-Inseln einheitlich, es wurde lediglich eine bevorzugte Bildung von OH/H<sub>2</sub>O-Mischstrukturen an den Grenzen von OH-Domänen beobachtet.

Anschließend wurden Ergebnisse zur Umsetzung zwischen koadsorbiertem Sauerstoff und Wasserstoff vorgestellt. Da unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser dieses in die Reaktion eingreifen kann, war das Auftreten von OH als Intermediat der Reaktion zu erwarten. Es konnte anhand der atomaren Strukturen gezeigt werden, daß während der Reaktion neben Wasserstoff, der nicht mit dem STM abgebildet werden konnte, nur O, H<sub>2</sub>O und OH auftreten. Dieser Befund wurde durch HREELS-Messungen von BEDÜRFTIG und JACOBI bestätigt. Damit konnte die in der Literatur beschriebene Diskrepanz der Existenz weiterer intermediärer Spezies beseitigt werden. Die Wasserstoff-Oxidation zeichnet sich dadurch aus, daß sie durch das Adsorptions-Desorptions-Verhalten von Wasser bestimmt wird und damit je nach Temperatur unterschiedliche Mechanismen in Erscheinung treten. Unterhalb der Desorptionstemperatur läuft die Reaktion über die Umsetzung zwischen Wasser und Sauerstoff zu OH und weitere Reaktion von OH mit Wasserstoff zu Wasser ab. Der Mechanismus

zeichnet sich durch autokatalytisches Verhalten aus. Lokal wird zuerst der gesamte Sauerstoff zu OH und anschließend zu Wasser umgesetzt. Dabei steigt die lokale Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit an, was durch quantitative Auswertung der STM-Aufnahmen festgestellt wurde. Auf größerem Maßstab konnte die Wanderung von Reaktionsfronten beobachtet werden. Dabei besteht die Front aus einem Gürtel von OH-Inseln. Hinter der Front bildet das Reaktionsprodukt Wasser große, zusammenhängende Inseln - vor der Front befindet sich noch nicht reagierter Sauerstoff koadsorbiert mit Wasserstoff. Die Reaktion wird dabei vermutlich durch diffundierendes Wasser vorangetrieben.

Oberhalb der Diffusionstemperatur von Wasser (170 K) ist die Verweilzeit der H<sub>2</sub>O-Moleküle nur noch gering, der Einfluß auf die Reaktion nimmt ab. Da die direkte Umsetzung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff auf Pt(111) erst oberhalb von etwa 230 K beginnt, wie die STM-Messungen gezeigt haben, ist im Bereich zwischen 170 und 230 K keine vollständige Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff zu beobachten. Lediglich an einigen Defekten ist die Aktivierungsbarriere für die Reaktion herabgesetzt. Hier kommt es zur Bildung von OH, das schnell weiter zu Wasser umgesetzt wird. Trifft das diffundierende Wasser vor der Desorption auf ein Sauerstoffatom, erfolgt Umsetzung zu OH und es setzt eine kurze Reaktionssequenz in der Nähe der Defekte ein. Diese führt zur Abreaktion zusammenhängender Sauerstoffbereiche. Mit abnehmender lokaler Sauerstoffkonzentration nimmt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Wassermolekül vor seiner Desorption auf ein Sauerstoffatom trifft, jedoch ab, und die Reaktion, die an den Defekten initiiert wurde, stirbt schließlich aus. Der restliche Sauerstoff bleibt unreaktiert zurück.