

5. Vergleich zwischen der Oxidation von CO und H auf Pt(111)

An dieser Stelle soll ein Vergleich zwischen den untersuchten Reaktionen angestellt werden. Dies ist sinnvoll, da in beiden Systemen adsorbierter Sauerstoff eine der Reaktionskomponenten darstellt. Unterschiede in den Systemen sollten auf die jeweils andere Komponente zurückzuführen sein. Auf den ersten Blick scheinen die Reaktionen sehr unterschiedlich zu sein. Dies ist aber letztlich auf die extremen Bedingungen zurückzuführen, unter denen die Reaktionen untersucht wurden. Die für die CO-Oxidation ermittelten Ergebnisse sind im wesentlichen nur für hohe CO-Bedeckungen gültig, während die Wasserstoff-Oxidation überwiegend in einem Temperaturbereich untersucht wurde, in dem Wasser den Reaktionspartner von Sauerstoff darstellt und nicht Wasserstoff.

Es fällt zunächst auf, daß die CO-Oxidation an Sauerstoff-Inselrändern stattfindet, während dies für die Wasserstoff-Oxidation unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser (170 K) nicht der Fall ist. Die Reaktion an den Inselrändern ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß bei einer hohen CO-Bedeckung aufgrund stark repulsiver Wechselwirkungen einige CO-Moleküle besonders reaktive Adsorptionsplätze an den O-Inselrändern besetzen. Zudem führt eine CO-O-Repulsion erst zu der Bildung der kompakten Sauerstoffinseln, die vor der Adsorption von CO viel diffuser sind. Die Vermutung war am Anfang, daß die Reaktion an den Inselrändern durch die Sauerstoffverteilung verursacht wird, da Sauerstoff aufgrund attraktiver O-O-Wechselwirkungen von sich aus schon in Inseln aggregiert. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die O-Inseln bei 250 K bereits so diffus sind, daß die Sauerstoffverteilung allein keine große Auswirkung hat. Daher ist es auch nicht verwunderlich, daß bei der Wasserstoff-Oxidation ein solcher Effekt nicht aufgetreten ist. Hier existieren keine stark repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, die im Fall der CO-Oxidation für die Befunde verantwortlich gemacht werden.

Bei der CO-Oxidation wurde darüber hinaus eine Auswirkung der Koordination der Sauerstoffatome bezüglich O-Nachbarn auf die Reaktivität festgestellt. Diese müßte an sich auch bei der Wasserstoff-Oxidation zu beobachten sein. Leider konnten entsprechende Messungen nicht durchgeführt werden. Unterhalb von 170 K würde ein solcher Effekt bei der Reaktion zwischen O und H₂O auftreten,

die aber nicht *in situ* verfolgt werden konnte. Die Reaktion zwischen H und O setzt als Hauptreaktion erst oberhalb von etwa 230 K ein, wo der Sauerstoff bereits sehr diffuse Inseln bildet, die aufgrund der fehlenden Repulsion zwischen O und H nicht komprimiert werden. Daher ist die Auswirkung der Sauerstoffnachbarn auf ein betrachtetes O-Atom bei der Reaktion geringer. Zudem werden die Beobachtungen durch den immer noch vorhandenen Einfluß von Wasser überdeckt, welches bei der Reaktion entsteht und mit umliegenden Sauerstoff evtl. noch reagieren kann, bevor es desorbiert.