

7. Kurzfassung der Ergebnisse

Anhand der Oxidation von Kohlenmonoxid und von Wasserstoff auf Pt(111) wurde gezeigt, daß dynamische Messungen mit einem Temperatur-variablen Rastertunnelmikroskop (STM) in der Lage sind, Aufschluß über Mechanismen von Oberflächenreaktionen sowie kinetische Parameter zu liefern. Der Vorteil der Methode liegt in der direkten Beobachtung atomarer Prozesse, die durch Oberflächen-integrierende Methoden nicht zugänglich sind. Die Reaktionen wurden jeweils als Titrationsexperimente durchgeführt, wobei Sauerstoff atomar präadsorbiert und dann mit dem entsprechenden Reaktionspartner aus der Gasphase (CO, H, H₂O) umgesetzt wurde.

Für die CO-Oxidation konnte die Aktivierungsenergie (0,49 eV) und der präexponentielle Faktor ($3 \cdot 10^{21}$ Teilchen \cdot cm⁻² \cdot s⁻¹) durch das Auszählen von Atomen in den STM-Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen (237 – 274 K) ermittelt werden. Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus makroskopischen Messungen [33], wobei im vorliegenden Fall jedoch auf Annahmen über die Verteilung der Komponenten verzichtet werden konnte. Die *in situ* verfolgte Reaktion zeigte, daß die Umsetzung zwischen CO und O nur an den Rändern von Sauerstoffinseln stattfindet, was in der Literatur umstritten war [40]. Die Sauerstoffinseln bilden sich aufgrund einer attraktiven O-O- und einer repulsiven CO-O-Wechselwirkung. Obwohl CO auch innerhalb von Sauerstoffinseln adsorbieren kann, findet die Reaktion nur an den Rändern statt. Durch Kombination der STM-Messungen mit MONTE-CARLO-Simulationen und unter Berücksichtigung von Literaturergebnissen konnte ein Grund hierfür gefunden werden: Innerhalb der O-Inseln besetzt CO nur *top*-Plätze mit einem Abstand von 2 Pt-Gitterkonstanten zu benachbarten CO-Molekülen. Auf der freien Fläche können die CO-Moleküle dagegen wesentlich dichter gepackt werden. Dabei kommt es infolge einer zunehmenden Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen auch zur Besetzung besonders reaktiver Adsorptionsplätze am Rand von O-Inseln. Die Aktivierungsbarriere für diese CO-Moleküle beträgt nach DFT-Rechnungen [103] etwa 0,5 eV, in sehr guter Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Wert, während die CO-Moleküle in den O-Inseln eine Aktivierungsbarriere von 1 eV zur Reaktion überwinden müssen. Demnach ist die Bevorzugung der Inselränder nicht, wie in der Literatur angenommen, auf

die besondere Verteilung der Sauerstoffatome zurückzuführen, sondern auf die hohe CO-Bedeckung und damit einhergehende CO-CO-Repulsion.

Allerdings zeigt auch die Verteilung der Sauerstoffatome einen Einfluß auf die Reaktivität. So wurde anhand der quantitativen Auswertung der STM-Daten festgestellt, daß der Rand von Sauerstoffinseln im Verlauf der Reaktion an Reaktivität gewinnt. Da die Zahl der Sauerstoffatome mit wenigen O-Nachbarn während der Reaktion zunimmt, die mit vielen O-Nachbarn dagegen abnimmt, wurde ein Modell entwickelt, nach dem die Reaktivität von Sauerstoff eine Funktion der Koordinationszahl darstellt. Der physikalische Hintergrund dieses Ansatzes besteht darin, daß die hochkoordinierten O-Atome aufgrund der attraktiven Wechselwirkung mit ihren O-Nachbarn ein erhöhtes Potential überwinden müssen, um reagieren zu können. Eine Simulation dieses Modells mit Hilfe von MONTE-CARLO-Verfahren konnte die experimentellen Befunde reproduzieren. Dies wurde ausgenutzt, um einen Wert für die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Koordination mit O-Nachbarn aus den Daten zu berechnen ($\Delta E^* = 25 \text{ meV}$ pro Nachbaratom). Außerdem konnte die eng mit dieser Größe zusammenhängende Paarwechselwirkungsenergie von Sauerstoffatomen auf Pt(111) abgeschätzt werden ($\epsilon \leq -25 \text{ meV}$). Zusätzlich durchgeführte Messungen mit einem Hochgeschwindigkeits-STM zeigten, daß die CO-Oxidation im Temperaturbereich von 237 bis 300 K qualitativ analog abläuft, wenn sichergestellt ist, daß die CO-Bedeckung während der Reaktion hoch ist.

Die Wasserstoff-Oxidation auf Pt(111) wurde aufgrund ihrer Komplexität infolge der Vielzahl an Elementarreaktionen in Teilreaktionen unterteilt, die zunächst separat betrachtet wurden. Wenn die Temperatur so niedrig ist, daß das Reaktionsprodukt Wasser auf der Oberfläche verbleibt, kommt es mit koadsorbierten Sauerstoffatomen zur Bildung einer Hydroxylspezies OH. Diese Reaktion wurde als erstes untersucht und die atomaren Strukturen von OH mit dem STM aufgeklärt. Es konnte bei 130 K die Bildung von OH-Inseln mit einer metastabilen $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$ -Struktur beobachtet werden, die bei etwa 150 K vollständig in eine honigwabeförmige Überstruktur mit einer (3×3) -Einheitszelle übergeht. Ein anhand der STM-Daten entwickeltes Strukturmodell kann den Übergang auf atomarer Ebene erklären. Danach sind bei tiefen Temperaturen Wasserstoff-Brückenbindungen regellos zwischen benachbarten OH-Molekülen verteilt. Bei steigender Temperatur kommt es zu einem Aufbrechen der Bindungen und einer Umorientierung. Dabei werden stabile OH-Sechsringcluster gebildet, die als Ursache für die Änderung der Struktur angesehen werden können.

Da zu erwarten war, daß OH auch in der Wasserstoff-Oxidation in Erscheinung tritt, wurde die Umsetzung von OH mit Wasserstoff *in situ* verfolgt. Dabei findet

eine Umwandlung kommensurabler OH-Inseln in inkommensurable Wasserinseln statt. Da jedes OH-Molekül zu einem Wassermolekül reagiert und die Bedeckung von Wasser in den Inseln bekannt ist [135], konnte aus der Änderung des mit Adsorbat bedeckten Flächenanteils auf den lokalen Bedeckungsgrad in den OH-Inseln geschlossen werden ($\Theta_{\text{OH}}^{\text{Insel}} = 2/3$), der bis *dato* unbekannt war. Bei der Reaktion werden verschiedene OH/H₂O-Mischphasen durchlaufen, die komplexe Strukturen aufweisen. Weiter nimmt die Randlänge der Mischstrukturinseln ab. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß mit zunehmender Umwandlung der immobilen OH-Spezies in die mobilere H₂O-Spezies die Bildung einer energetisch günstigeren Randlänge möglich ist. Die STM-Aufnahmen belegen, daß die Reaktion zwischen OH und H unbedecktes Substrat benötigt, da H₂ innerhalb der OH-Struktur nicht dissoziativ adsorbieren kann. Im Bereich zwischen 170 und 200 K zeigt die Reaktion ein qualitativ anderes Verhalten, weil Wasser bei diesen Temperaturen desorbiert, OH jedoch stabil bleibt und noch nicht in O und H₂O disproportioniert. Die *in-situ*-Verfolgung zeigte hier, daß sich die OH-Inseln bei Wasserstoffdosierung langsam auflösen, es verbleibt nur mit H bedecktes Substrat.

Nachdem die Strukturen und Reaktionen von OH aufgeklärt worden waren, wurde die Umsetzung von adsorbiertem Sauerstoff mit Wasserstoff untersucht. Hierbei konnten anhand der vorher gewonnenen Erkenntnisse während der Reaktion O, H₂O und OH an ihren atomaren Strukturen identifiziert werden. Zusätzliche Intermediate tauchten nicht auf. Dieser Befund wurde durch HREELS bestätigt und beseitigt in der Literatur auftretende Diskrepanzen zu weiter postulierten Intermediaten [152]. Für die Wasserstoff-Oxidation unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser (170 K) wurde ein autokatalytischer Prozeß gefunden. Dabei zeigte die *in-situ*-Verfolgung, daß nahezu die gesamte Menge an Sauerstoff lokal zuerst zu OH und anschließend zu Wasser reagiert. Die Bildungsgeschwindigkeit von OH nimmt während der Reaktion zu. Die Modellierung der Reaktion anhand einfacher Reaktionen zwischen den koadsorbierten Spezies ergab, daß bei diesem Prozeß die direkte Umsetzung von H und O zu OH keine oder nur eine geringe Rolle spielt. Weitere Messungen zeigten sogar, daß sie unterhalb von etwa 230 K nicht merklich abläuft, was vorher unbekannt war und zu einer Neuinterpretation von Literaturergebnissen führt. Die Wasserstoff-Oxidation kann unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser durch Spuren von Wasser im Restgas gestartet werden. Es kommt im Beisein von O zur Bildung von OH, das dann mit Wasserstoff wiederum zu Wasser umgesetzt wird. Dabei wird mehr Wasser gebildet, als ursprünglich in den Zyklus eingesetzt wurde (Autokatalyse). Dieser Mechanismus hat zur Folge,

daß auf größerem Maßstab die Bewegung von Reaktionsfronten beobachtet werden konnte. Diese bestehen aus einem Gürtel von OH-Inseln. Hinter der Front bildet Wasser große zusammenhängende Inseln, vor der Front befindet sich unreaktierter Sauerstoff, koadsorbiert mit Wasserstoff.

Oberhalb von 170 K nimmt die Verweilzeit und damit der Einfluß der Wassermoleküle ab. Da die direkte Umsetzung zwischen H und O jedoch erst ab 230 K stattfindet, wie die STM-Messungen ergaben, reagiert ein Großteil des Sauerstoffs zwischen 170 und 230 K bei Wasserstoffdosierung nicht. Lediglich an einigen Defekten im Pt-Gitter konnte eine Reaktion festgestellt werden, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Aktivierungsbarriere für die Umsetzung zwischen H und O an diesen Defekten geringer ist. Das so gebildete Wasser kann vor der Desorption mit benachbarten O-Atomen reagieren, so daß es zu einer lokal begrenzten Reaktion kommt. Da die Fläche jedoch lokal an Sauerstoff verarmt, desorbieren die Wassermoleküle zunehmend bevor sie auf ein weiteres O-Atom treffen. Die Folge ist, daß die Reaktion ausstirbt und der übrige Sauerstoff unreaktiert zurückbleibt.