

Abstract

During the catalyzed oxidation of hydrogen on a Pt(111) surface, reaction fronts develop below the desorption temperature of water (170 K). The reaction fronts travel at constant velocity over the surface; their width (from 10 nm till 100 nm) is in the mesoscopic range. The spatiotemporal evolution of the fronts was investigated by means of scanning tunneling microscopy (STM) at temperatures between 108 K and 134 K. The reaction was modeled by a reaction diffusion system, which contains the autocatalytic reaction system ($\text{OH} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$; $2\text{H}_2\text{O} + \text{O} \longrightarrow 3\text{OH} + \text{H}$) and the diffusion of water. The numeric solutions of the kinetic equations qualitatively reproduce the experimental findings. Circular reaction fronts develop from a starting water nucleus and travel over the surface in the form of an OH maximum, thereby transforming the oxygen to water. A lower limit for the front velocity was derived by an analysis of the differential equations. For a quantitative comparison between experiment and theory the rate constants of the involved reactions and the diffusion coefficient of H_2O on the oxygen-covered Pt(111) surface were determined by additional STM and LEED experiments. The comparison with the experimentally determined front velocities and widths reveal a good agreement for the velocities. For the front width the agreement between theory and experiment is much less good. It is shown that these deviations result from the inability of the reaction-diffusion system to describe reaction fronts on the mesoscopic scale. In RD systems interactions of the diffusing water molecules with each other and with OH islands and the complex chemical processes in the front are not included. The transferability of the reaction model for the low temperature mechanism of the hydrogen oxidation to other transition metal surfaces was tested on the Rh(111) surface. STM data of the oxygen phases on Rh(111) confirm the existence of a $(2 \times 1)\text{O}$ structure, which has not been observed by STM so far. STM and LEED experiments show that in contrast to Pt(111) at 145 K on Rh(111) no reaction of oxygen with hydrogen occurs. It is suggested that the higher binding energy of oxygen to Rh(111) compared to Pt(111) leads to an increase for the onset temperature of the involved reactions; therefore, the low temperature mechanism for the oxidation of hydrogen fails on rhodium.

Kurzzusammenfassung

Bei der durch Pt(111) katalysierten Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser kommt es unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser (170 K) zur Ausbildung von Reaktionsfronten, die mit konstanter Geschwindigkeit über die Oberfläche laufen; die Breite der Reaktionsfronten (10 nm bis 100 nm) liegt im mesoskopischen Bereich. Die raumzeitliche Entwicklung dieser Reaktionsfronten wurde mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) im Temperaturbereich von 108 K bis 134 K untersucht. Die Reaktion wurde als Reaktions-Diffusions-System (RD-System) modelliert, das das autokatalytische Reaktions-System ($\text{OH} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$; $2\text{H}_2\text{O} + \text{O} \longrightarrow 3\text{OH} + \text{H}$) und die Diffusion von Wasser enthält. Die numerischen Lösungen der kinetischen Gleichungen in zwei Dimensionen reproduzieren qualitativ die experimentellen Befunde; ausgehend von einem Wasserkeim entwickelt sich eine kreisförmige Reaktionsfront in Form eines OH-Maximums, das sich über die Oberfläche ausbreitet und dabei den Sauerstoff in Wasser umwandelt. Durch eine Analyse des Differentialgleichungssystems gelang es, eine untere Grenze für die Geschwindigkeit der Reaktionsfront zu berechnen. Für einen quantitativen Vergleich des RD-Systems mit den Experimenten wurden die Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Reaktionen und die Diffusionskonstante von Wasser auf der sauerstoffbedeckten Platin(111)-Fläche in zusätzlichen STM- und LEED-Experimenten bestimmt. Im Vergleich mit den experimentell ermittelten Frontgeschwindigkeiten und -breiten zeigt sich für die Frontgeschwindigkeiten eine gute Übereinstimmung. Für die Frontbreite ergibt sich eine wesentlich schlechtere Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Es wird gezeigt, daß diese Abweichungen durch das konzeptionelle Versagen des Reaktions-Diffusions-Ansatzes für die Beschreibung von Reaktionsfronten auf mesoskopischer Ebene verursacht werden. Dies liegt insbesondere daran, daß Wechselwirkungen der diffundierenden Wassermoleküle untereinander und mit OH-Inseln sowie kompliziertere chemische Prozesse innerhalb der Reaktionsfront nicht berücksichtigt werden. Die Übertragbarkeit des Reaktionsmodells für den Tieftemperatur-Mechanismus der Wasserstoffoxidation auf andere Übergangsmetall-Oberflächen wurde anhand der Rh(111)-Fläche untersucht. Durch STM-Beobachtungen der Sauerstoffphasen auf Rh(111) wurde dabei erstmals die Existenz der $(2 \times 1)\text{O}$ -Struktur direkt nachgewiesen. STM- und LEED-Experimente zeigen, daß bei 145 K im Gegensatz zu Pt(111) eine Umsetzung des Sauerstoffs mit Wasserstoff auf Rh(111) nicht stattfindet. Es wird vorgeschlagen, daß die im Vergleich zu Pt(111) höhere Bindungsenergie von Sauerstoff an Rh(111) zu einer Erhöhung der Einsatztemperaturen der an dem autokatalytischen Reaktionsmechanismus beteiligten Reaktionen führt und daher der Tieftemperatur-Mechanismus für die Wasserstoffoxidation auf Rhodium versagt.