

## Schwefeloxidation auf Pt(355) – Es sind die Stufen!\*\*\*

Regine Streber, Christian Papp, Michael P. A. Lorenz, Andreas Bayer, Reinhard Denecke und Hans-Peter Steinrück\*

Platin-Katalysatoren finden breite Anwendung bei der Abgasreinigung<sup>[1–3]</sup> und der Erdölaufarbeitung.<sup>[4–6]</sup> Häufig tritt dabei während der Betriebsprozesse eine Vergiftung der katalytisch aktiven Zentren mit Schwefel (oder Schwefeloxiden) auf, denn schwefelhaltige Moleküle sind in Benzin und Rohöl als Verunreinigungen stets enthalten.<sup>[1–8]</sup> Als aktive Zentren werden Defekte wie Stufen oder Kanten diskutiert, die auf den fein verteilten Nanopartikeln des Katalysators in großer Zahl vorhanden sind. Adsorbierter Schwefel verändert die elektronischen Eigenschaften der Katalysatoroberfläche und führt so zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität.<sup>[9–11]</sup> Der wichtigste Schritt zur Regeneration der Katalysatoraktivität ist die Entfernung der Schwefelatome von der Oberfläche, z. B. durch Oxidation des Schwefels mit zugeführtem Sauerstoff und nachfolgende Entfernung der gebildeten SO<sub>x</sub>-Spezies von der Oberfläche. Der Mechanismus dieser Prozesse, die chemische Identität der Zwischenprodukte und die Rolle der Fehlstellen und Defekte bei den einzelnen Reaktionsschritten sind weitgehend unbekannt. Dies liegt an der Tatsache, dass ein quantitativer Einblick in die Reaktion und die relevanten Zwischenprodukte auf der Zeitskala von wenigen Sekunden nur mit In-situ-Spektroskopiemethoden möglich ist. Bisher finden sich nur wenige Veröffentlichungen, in denen kinetischen Parameter, z. B. Aktivierungsenergien, direkt bestimmt werden.<sup>[12,13]</sup> In den meisten Fällen werden diese Parameter stattdessen mithilfe temperaturprogrammierter Desorption (TPD) ermittelt. Mit dieser Methode lassen sich jedoch nur die von der Oberfläche desorbierenden Spezies detektieren, was die Gefahr birgt, dass wichtige Zwischenprodukte der Reaktion übersehen werden, wodurch die korrekte Bestimmung der kinetischen Parameter erschwert oder gar unmöglich wird.

Hier präsentieren wir die erste In-situ-Studie der Schwefeloxidation auf einer Modellkatalysatoroberfläche, der gestuften Pt(355)-Oberfläche. Unsere Messungen ermöglichen die Identifizierung der aktiven Zentren und die direkte Bestimmung der Aktivierungsenergie. Die Pt(355)-Oberfläche hat fünf Atomreihen breite (111)-Terrassen und einatomige Stufen mit (111)-Orientierung. Durch den Vergleich mit einer glatten Pt(111)-Oberfläche kann der Einfluss der Stufen bestimmt werden. Synchrotron-Strahlung ermöglicht die In-situ-Messung hochaufgelöster Röntgenphotoelektronen(XP)-Spektren in sehr kleinen Zeitintervallen, sowohl während der Adsorption als auch während des Heizens der Probe. Dank der hohen Energieauflösung können alle chemischen Spezies auf der Oberfläche identifiziert und deren Bedeckung zeitabhängig verfolgt werden, sogar bis hin zu sehr niedrigen Anfangsbedeckungen von wenigen Prozent einer Monolage.<sup>[14–17]</sup> Diese Voraussetzungen ermöglichen es, die Oxidation von sehr geringen Mengen Schwefel bei einem großen Überschuss an Sauerstoff zu untersuchen, was die Analyse der Reaktionskinetik vereinfacht und die Bestimmung der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts erlaubt.

Bisher gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die sich überhaupt mit der Oxidation von Schwefel beschäftigen: Aus frühen TPD-Messungen auf Pt(111) konnten keine Informationen über die Reaktionsintermediate erhalten werden,<sup>[18,19]</sup> sodass nur die Bestimmung einer scheinbaren Aktivierungsenergie möglich war.<sup>[19]</sup> Theoretische Untersuchungen<sup>[20]</sup> lassen darauf schließen, dass Schwefel bei gesättigter Sauerstoffbedeckung zu SO<sub>x</sub> ( $x=1-4$ ) oxidiert wird, wobei die Reaktionsenergie mit  $x$  zunimmt. Ein Einblick in die Kinetik der Reaktion und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt fehlte allerdings. Zur Identifizierung von Reaktionsintermediaten werden im Folgenden Untersuchungen zur Adsorption von SO<sub>2</sub> auf Platin als Referenz herangezogen.<sup>[8,11,21–23]</sup>

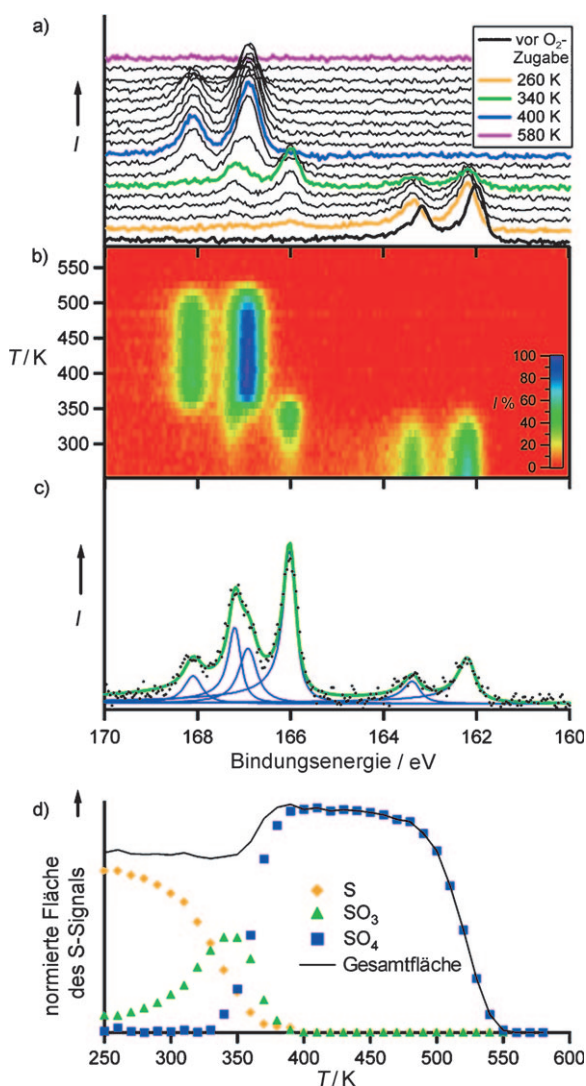
Die thermische Entwicklung einer Schicht aus koadsorbiertem Schwefel und Sauerstoff auf Pt(355) gibt einen ersten Überblick über die relevanten Reaktionsprodukte und -schritte. In Abbildung 1a ist eine Serie von S2p-Spektren dargestellt, die vor und nach dem Anbieten von molekularem Sauerstoff bei 250 K auf 0.020 Monolagen Schwefel auf Pt(355) und während des anschließenden Heizens der Probe gemessen wurden. Das schwarze Spektrum (Schwefelschicht vor Sauerstoffzugabe) zeigt die S2p<sub>3/2</sub>- und S2p<sub>1/2</sub>-Signale bei 162.0 und 163.2 eV, mit dem erwarteten Flächenverhältnis von 2:1. Dieses Verhältnis und der Bindungsenergieabstand dieser beiden Signale sind für alle auftretenden schwefelhaltigen Oberflächenspezies gleich; im Folgenden wird daher nur noch das intensivere S2p<sub>3/2</sub>-Signal diskutiert. Die Bindungsenergie von 162.0 eV ist typisch für Schwefel, der auf

[\*] R. Streber, Dr. C. Papp, M. P. A. Lorenz, Dr. A. Bayer, Prof. Dr. H.-P. Steinrück  
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II  
Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 1931-852-8867  
E-Mail: steinrueck@chemie.uni-erlangen.de  
und

Erlangen Catalysis Resource Center (ECRC)  
Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

Prof. Dr. R. Denecke  
Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Leipzig  
Linnéstraße 2, 04103 Leipzig (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ der Universität Erlangen-Nürnberg unterstützt. Wir danken dem BMBF für finanzielle Unterstützung (05 ES3XBA/5) und den BESSY-Mitarbeitern für technische Unterstützung.

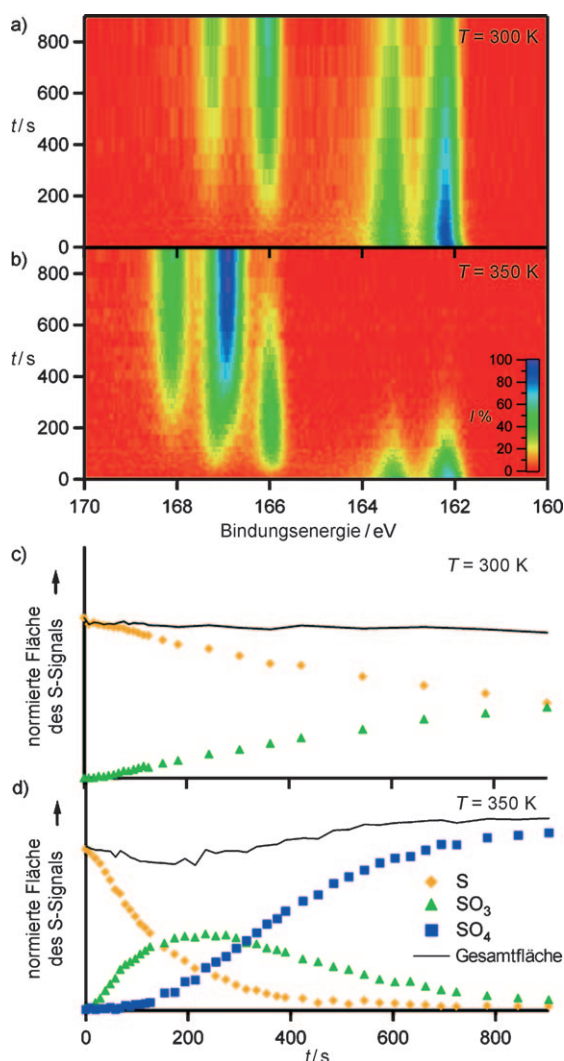


**Abbildung 1.** Entwicklung einer S-Schicht (0.020 ML) mit koadsorbiertem Sauerstoff (0.31 ML) auf Pt(355) in Abhängigkeit von der Temperatur. a) Ausgewählte S2p-Spektren, aufgenommen mit einer Photonenenergie von 260 eV und einer Messzeit pro Spektrum von 10 s. Schwarzes/orangefarbenes Spektrum: vor/nach dem Anbieten von 400 L Sauerstoff bei 250 K; andere Spektren: aufgenommen, während die Oberfläche mit einer konstanten Heizrate von 0.5 K s<sup>-1</sup> geheizt wird. b) Daten von (a) in einer farbkodierten Ansicht. c) Typisches Ergebnis einer Anpassung der Spektren (Daten bei 350 K); die Messung wird durch Punkte dargestellt, die blauen Linien entsprechen den angepassten, asymmetrischen Funktionen der einzelnen Signale; die grüne Kurve ist die Summe aller Funktionen. d) Quantitative Analyse der Messungen aus (a).

den Stufenplätzen der Pt(355)-Oberfläche adsorbiert ist.<sup>[15]</sup> Die mit Sauerstoff gesättigte Schicht (orangefarbenes Spektrum) zeigt das S2p<sub>3/2</sub>-Signal bei 162.2 eV, einem typischen Wert für Schwefelatome auf einem Terrassenplatz.<sup>[15]</sup> Aus der deutlich erkennbaren Bindungsenergieverschiebung um 0.2 eV zu höheren Werten schließen wir, dass die Schwefelatome durch die Sauerstoffatome von der Stufe auf die Terrasse verdrängt werden. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch im Fall der Koadsorption von Schwefel und Kohlenmonoxid gemacht.<sup>[15]</sup>

Während des Heizens der Probe zeigen die Spektren in Abbildung 1a charakteristische Veränderungen. Um die Entwicklung mit der Temperatur deutlicher erkennen zu können, haben wir die Daten zusätzlich in einer farbkodierten Variante dargestellt (Abbildung 1b). Die quantitative Auswertung der Spektren ist in Abbildung 1d gezeigt; dazu wurde eine Anpassung an die S2p<sub>3/2</sub>- und S2p<sub>1/2</sub>-Signale mit einem Bindungsenergieabstand von 1.2 eV und einem Verhältnis von 1:2 durchgeführt (siehe *Experimentelles*); Abbildung 1c zeigt das Ergebnis einer solchen Anpassung. Aus Abbildung 1b,d lässt sich erkennen, dass ab 260 K ein neues S2p<sub>3/2</sub>-Signal bei 166.0 eV auf Kosten des Signals bei 162.2 eV wächst. Ersteres erreicht bei 340 K (grünes Spektrum in Abbildung 1a) ein Maximum an Intensität und nimmt danach wieder ab. Die Zuordnung dieses Signals zu SO<sub>3</sub> folgt aus einem Vergleich mit Daten aus einer detaillierten Studie der Adsorption und Reaktion von SO<sub>2</sub> auf Pt(111).<sup>[24]</sup> Der hier beobachtete Bindungsenergieabstand von 3.8 eV relativ zu atomarem Schwefel auf der Terrasse ist deutlich größer als die Bindungsenergieabstände von (2.4 ± 0.1) und (3.2 ± 0.1) eV für zwei koexistierende SO<sub>2</sub>-Spezies auf Pt(111).<sup>[21,24]</sup> Parallel zur Abnahme der SO<sub>3</sub>-Spezies beginnt die Bildung einer neuen Spezies mit einem S2p<sub>3/2</sub>-Signal bei 166.9 eV: Dieses Signal erreicht seine maximale Intensität bei 400 K (blaues Spektrum in Abbildung 1a), also gerade dann, wenn SO<sub>3</sub> vollständig verschwunden ist, und nimmt ab 500 K wieder ab. Basierend auf dem Bindungsenergieunterschied von 4.8 eV relativ zu atomarem Schwefel wird dieses Signal SO<sub>4</sub> zugeordnet.<sup>[23,24]</sup> Auffällig ist, dass während der Reaktion von SO<sub>3</sub> zu SO<sub>4</sub>, also zwischen 340 und 390 K, die Gesamtbedeckung der schwefelhaltigen Spezies scheinbar zunimmt – da allerdings kein weiterer Schwefel dabei angeboten wird, wird dieser scheinbare Anstieg in der Bedeckung einer unterschiedlichen Photoelektronenbeugung für SO<sub>3</sub> und SO<sub>4</sub> zugeschrieben; solche Effekte sind für die hier vorliegenden niedrigen kinetischen Energien der Photoelektronen (ca. 100 eV) bekannt.<sup>[25]</sup>

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Schwefeloxidation wurden im nächsten Schritt Experimente unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Dazu wurde die mit Schwefel vorbelegte Pt(355)-Oberfläche (0.020–0.035 ML) einem konstanten Sauerstoffpartialdruck von 6 × 10<sup>-7</sup> mbar ausgesetzt, und gleichzeitig wurden XP-Spektren in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die entsprechenden Daten für 300 und 350 K sind in Abbildung 2a,b dargestellt, die zugehörigen quantitativen Auswertungen in Abbildung 2c,d. Bei 300 K ist ausschließlich die Bildung von SO<sub>3</sub> mit einem S2p<sub>3/2</sub>-Signal bei 166.0 eV zu beobachten, ohne dass die Folgereaktion zu SO<sub>4</sub> (S2p<sub>3/2</sub> bei 166.9 eV) stattfindet. Bei genauer Betrachtung der S2p<sub>3/2</sub>-Spektren bei 300 K lässt sich gleich zu Beginn der Exposition wieder die Bindungsenergieverschiebung um 0.2 eV, von 162.0 nach 162.2 eV, beobachten, die aus der Verdrängung des Schwefels durch den Sauerstoff vom Stufenadsorptionsplatz hin auf die Terrasse resultiert (siehe oben); bei 250 K wird diese Verschiebung erst nach 40 s beobachtet (nicht gezeigt). Dies belegt, dass eine höhere Temperatur den Platzwechsel von der Stufe auf die Terrasse erleichtert. Die quantitative Analyse in Abbildung 2c zeigt, dass nach einer Induktionsperiode



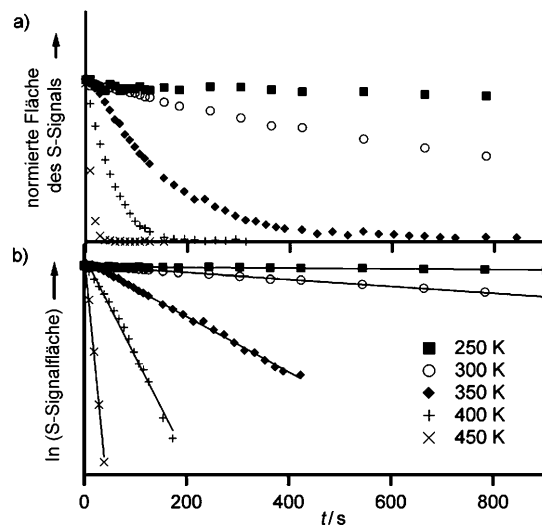
**Abbildung 2.** Isotherme Oxidation von Schwefel auf Pt(355) bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $6 \times 10^{-7}$  mbar. a) farbkodierte Darstellung der S 2p-Spektren bei 300 K mit 0.035 ML S-Vorbelegung. b) Farbkodierte Darstellung der S 2p-Spektren bei 350 K mit 0.020 ML S-Vorbelegung. c, d) Normierte Schwefelbedeckungen in Abhängigkeit von der Zeit, entsprechend der quantitativen Analyse der Spektren in (a) und (b).

von 50 s die Bildung von SO<sub>3</sub> beschleunigt stattfindet und die Schwefelmenge exponentiell abnimmt.

Bei 350 K nimmt die Menge des atomaren Schwefels ebenfalls exponentiell ab (nach einer deutlich kürzeren Induktionsperiode), allerdings wesentlich schneller wie für die höhere Temperatur zu erwarten. Gleichzeitig geht auch die Bildung von SO<sub>3</sub> deutlich schneller vonstatten. Nach 100 s beginnt zudem die Bildung von SO<sub>4</sub> aus SO<sub>3</sub>. Nach 900 s ist die Oxidation von S zu SO<sub>4</sub> über SO<sub>3</sub> schließlich fast vollständig abgelaufen.

Analoge Experimente unter isothermen Bedingungen wurden auch bei 250, 400 und 450 K durchgeführt. Dabei schwankten die anfänglichen Schwefelbedeckungen zwischen 0.020 und 0.035 ML, wodurch die Datenanalyse und die daraus abgeleiteten Schlüsse jedoch nicht beeinflusst werden.

Abbildung 3a zeigt die zeitliche Abnahme der (auf die Anfangsbedeckung) normierten Bedeckung des atomaren Schwefels für verschiedene Temperaturen. In allen Fällen wird nach einer kurzen Induktionsperiode eine exponentielle

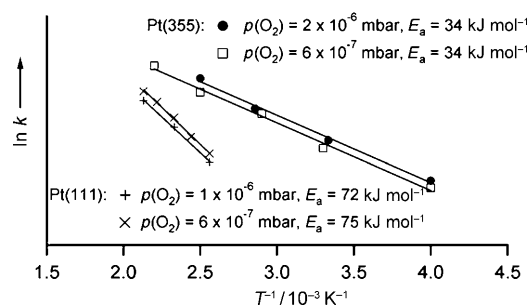


**Abbildung 3.** a) Lineare und b) halblogarithmische Auftragung der normierten Schwefelbedeckung gegen die Zeit für die Schwefeloxidation auf Pt(355) bei verschiedenen Oberflächentemperaturen und einem Sauerstoffpartialdruck von  $6 \times 10^{-7}$  mbar. Die Schwefel-Anfangsbedeckungen sind: 250 K: 0.020 ML, 300 K: 0.035 ML, 350 K: 0.020 ML, 400 K: 0.035 ML, 450 K: 0.030 ML.

Abnahme beobachtet. Wie erwartet nimmt die Schwefelbedeckung bei höheren Temperaturen schneller ab. Die halblogarithmische Auftragung der normierten Schwefelbedeckung gegen die Zeit ergibt für alle Temperaturen einen linearen Zusammenhang, was darauf hinweist, dass es sich in allen Fällen um Reaktionen pseudo-erster Ordnung in Bezug auf Schwefel handelt – erklärbar durch den hohen Sauerstoffüberschuss auf der Oberfläche nach der kurzen Induktionsperiode. Während dieser Induktionsperiode baut sich die Sauerstoffbedeckung auf der Oberfläche auf, und das Reaktionsverhalten weicht daher von dem pseudo-erster Ordnung ab.

Die Steigungen der angepassten Geraden in Abbildung 3b entsprechen jeweils der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ . Aus der Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  in Abbildung 4 lässt sich eine Aktivierungsenergie von  $(34 \pm 2)$  kJ mol<sup>-1</sup> für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Oxidation von S zu SO<sub>3</sub> für Anfangsbedeckungen von  $\theta_s = 0.020$ –0.035 ML bestimmen. Die Tatsache, dass keine Intermediate wie SO und SO<sub>2</sub> gefunden werden, zeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Schwefeloxidation auf Pt(355) die Oxidation von S zu SO ist. Um sicherzustellen, dass die Reaktion tatsächlich nach pseudo-erster Ordnung verläuft und somit die entsprechend ermittelte Aktivierungsenergie nicht fälschlicherweise vom Sauerstoff-Partialdruck abhängt, haben wir auch Experimente bei einem Druck von  $2 \times 10^{-6}$  mbar durchgeführt. Diese Daten (für  $\theta_s = 0.015$ –0.025 ML) sind ebenfalls in Abbildung 4 gezeigt und ergeben eine identische Aktivierungsenergie.





**Abbildung 4.** Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der isothermen Schwefeloxidation auf Pt(111) und Pt(355) bei verschiedenen Drücken (wie vermerkt). Die Daten für die Pt(355)-Messungen bei  $6 \times 10^{-7}$  mbar wurden aus Abbildung 3 bestimmt. Die Aktivierungsenergien für Pt(355) und Pt(111), die bei unterschiedlichen Drücken bestimmt wurden, sind innerhalb der Fehlergrenzen für beide Oberflächen gleich.

Um die Rolle der Stufen bei der Schwefeloxidation zu verdeutlichen, wurde auch die glatte Pt(111)-Oberfläche untersucht. Die Reaktion folgt auch hier einer Kinetik pseudoerster Ordnung. Die Aktivierungsenergie der Oxidation auf der glatten Oberfläche ist mit  $(74 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$  jedoch mehr als doppelt so hoch wie auf der gestuften Oberfläche.<sup>[26]</sup> Der deutlich höhere Wert im Vergleich zu jenem im Fall der Pt(355)-Oberfläche zeigt die Wichtigkeit von Stufen (Defekten) beim Oxidationsprozess.

Wir haben die Kinetik der Oxidation und des Entfernens von Schwefel auf einer gestuften und einer flachen Pt(111)-Oberfläche mit hochauflösender In-situ-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Dabei wurden  $\text{SO}_3$  und  $\text{SO}_4$  als Reaktionsintermediate identifiziert, und die Aktivierungsenergie für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der katalytischen Schwefeloxidation wurde bestimmt. Die Aktivierungsenergie der Oxidation von S nach SO auf gestuftem Pt(355) ist weniger als halb so groß wie jene auf der flachen Pt(111)-Oberfläche, was die dominierende Rolle von Stufen und Defekten für die katalytische Oxidation von Schwefel zeigt. Da Schwefel auf der gestuften Oberfläche von den Stufenadsorptionsplätzen verdrängt wird, muss die eigentlich katalytisch aktive Spezies der an den Stufen adsorbierte Sauerstoff sein. Die hier vorgestellte Arbeit gibt einen tieferen Einblick in die Rolle von Stufen bei der untersuchten Oberflächenreaktion und liefert darüber hinaus allgemein Daten von zuvor unerreichter Qualität für die Beschreibung von komplexen Oberflächenreaktionen.

## Experimentelles

Die Experimente wurden am Synchrotron BESSY II in Berlin am Strahlrohr U49/2 PGM 1 durchgeführt, wobei eine transportable Ultra-Hochvakuum-Anlage verwendet wurde.<sup>[27]</sup> Die Platinoberflächen wurden mit Standardverfahren gereinigt,<sup>[28]</sup> und die kristalline Ordnung wurde mithilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) verifiziert. Schwefel wurde durch die Adsorption von  $\text{H}_2\text{S}$  bei ca. 130 K und anschließendes Heizen auf 700 K gebildet; dabei zerfiel das  $\text{H}_2\text{S}$ , wobei atomarer Schwefel auf der Oberfläche zurückblieb und  $\text{H}_2$  desorbierte. Die Schwefelmengen wurden durch den Vergleich des S2p-Signals einer  $(2 \times 2)$ -Überstruktur auf Pt(111)

bestimmt.<sup>[29]</sup> Die Pt(355)-Oberfläche zeigt keine Rekonstruktion bei Schwefelmengen unter 0.25 ML.<sup>[15,30]</sup> Sauerstoff wurde mit einem Überschall-Molekularstrahl, dessen Düse Raumtemperatur hatte, angeboten. Die S2p-Spektren wurden mit einer Photonenenergie von 260 eV aufgenommen. Für die quantitative Analyse wurde zuerst eine Gerade von allen Spektren abgezogen, die durch Anpassen an das Spektrum der sauberen Oberfläche erhalten worden war. Anschließend wurden die Signalpositionen und -flächen durch das Anpassen einer Faltung aus einer asymmetrischen Doniac-Sunjic- und einer Gauß-Funktion an jedes Signal bestimmt.<sup>[31]</sup>

Eingegangen am 11. August 2009

Online veröffentlicht am 12. November 2009

**Stichwörter:** Desaktivierungen · Heterogene Katalyse · Oxidationen · Photoelektronenspektroskopie · Schwefel

- [1] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Rep.* **1991**, 14, 1.
- [2] M. Shelef, G. W. Graham, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, 36, 433.
- [3] K. C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35, 457.
- [4] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, VCH, Weinheim, **1997**.
- [5] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**.
- [6] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, New York, **1997**.
- [7] P. G. Menon, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1021.
- [8] Y.-M. Sun, D. Sloan, D. J. Alberas, M. Kovar, Z.-J. Sun, J. M. White, *Surf. Sci.* **1994**, 319, 34.
- [9] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 9452.
- [10] J. A. Rodriguez, M. Kuhn, J. Hrbek, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 251, 13.
- [11] J. A. Rodriguez, J. Tomas, S. C. , J. Hrbek, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11149.
- [12] M. Kinne, T. Fuhrmann, J. F. Zhu, C. M. Whelan, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 7113.
- [13] I. Nakai, H. Kondoh, T. Shimanda, A. Resta, J. N. Andersen, T. Ohta, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 224712.
- [14] C. Papp, B. Tränkenschuh, R. Streber, T. Fuhrmann, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 2177.
- [15] R. Streber, C. Papp, M. P. A. Lorenz, A. Bayer, S. Wickert, M. Schöppke, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, 21, 134018.
- [16] B. Tränkenschuh, C. Papp, T. Fuhrmann, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 1108.
- [17] J. G. Wang, W. X. Li, M. Borg, J. Gustafson, A. Mikkelsen, T. M. Pedersen, E. Lundgren, J. Weissenrieder, J. Klimovits, M. Schmid, B. Hammer, J. N. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 256102.
- [18] S. Astegger, E. Bechtold, *Surf. Sci.* **1982**, 122, 491.
- [19] U. Köhler, M. Alavi, H.-W. Wassmuth, *Surf. Sci.* **1984**, 136, 243.
- [20] X. Lin, W. F. Schneider, B. L. Trout, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 250.
- [21] M. Polcik, L. Wilde, J. Haase, B. Brena, G. Comelli, G. Paolucci, *Surf. Sci.* **1997**, 381, L568.
- [22] K. Wilson, C. Hardacre, C. J. Baddeley, J. Lüdecke, D. P. Woodruff, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **1997**, 372, 279.
- [23] P. Zebisch, M. Stichler, P. Trischberger, M. Weinelt, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* **1997**, 371, 235.
- [24] R. Streber, C. Papp, M. P. A. Lorenz, A. Bayer, R. Denecke, H.-P. Steinrück, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw, *Rep. Prog. Phys.* **1994**, 57, 1029.
- [26] Zu beachten ist, dass der Wert von  $54 \text{ kJ mol}^{-1}$  von Köhler et al.<sup>[19]</sup> für Pt(111) signifikant kleiner als der hier gefundene Wert ist. Dies wird darauf zurückgeführt, dass in deren TPD-Untersuchung keine Intermediate identifiziert werden konnten,

- sodass die Datenanalyse vermutlich fehlerhaft durchgeführt wurde.
- [27] R. Denecke, M. Kinne, C. M. Whelan, H.-P. Steinrück, *Surf. Rev. Lett.* **2002**, 9, 797.
- [28] B. Tränkenschuh, N. Fritsche, T. Fuhrmann, C. Papp, J. F. Zhu, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 074712.
- [29] R. J. Koestner, M. Salmeron, E. B. Kollin, J. L. Gland, *Surf. Sci.* **1986**, 172, 668.
- [30] R. Streber, M. P. A. Lorenz, C. Papp, A. Bayer, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 452, 94.
- [31] S. Doniach, M. Sunjic, *J. Phys. C* **1970**, 3, 285.
-