

## Wasseradsorption und -struktur

# Wie bindet Wasser an Metalloberflächen: mit den Wasserstoffatomen nach oben oder nach unten?

Ralf Ludwig\*

### Stichwörter:

Oberflächenchemie · Röntgenspektroskopie · Wasserchemie

Seit einem Vierteljahrhundert gehört die Wechselwirkung zwischen Wasser und Metalloberflächen zu den am meisten untersuchten Adsorptionsphänomenen der Oberflächenwissenschaften.<sup>[1,2]</sup> Die Adsorption von Wassermolekülen auf ebenen, dicht gepackten Oberflächen galt als relativ einfach und wohlverstanden. Man nahm an, dass Wasser auf Metalloberflächen gewellte Doppelschichten bildet, in denen jedes zweite Molekül an das Metall bindet. Dabei würde die erste Schicht die Oberfläche teilweise bedecken und über die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome an das Substrat binden und die Wassermoleküle der zweiten Schicht mit denen der ersten über H-Brücken verknüpft sein.

Ogasawara et al.<sup>[3]</sup> konnten nun durch die Kombination von Methoden der weichen Röntgenspektroskopie mit Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zeigen, dass auf einer Platin(111)-Oberfläche eine Hälfte der Wassermoleküle über ihre freien Elektronenpaare, die andere aber über Wasserstoffatome an die Metalloberfläche bindet. Das Ergebnis ist eine planare Eisstruktur der Wassermoleküle auf der Platinoberfläche. Die nachgewiesene Bindung zwischen Metall und Wasserstoff in Abwesenheit freier Hydroxidionen stellt vorherrschende Strukturmodelle der Wasseradsorption

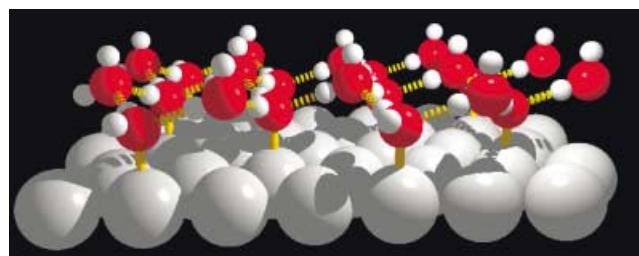
auf Metallen in Frage. Die Befunde könnten zu einem besseren Verständnis von Korrosionsprozessen und der Photodissoziation von Wasser führen. Ein vertieftes Verständnis der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung liefert auch neue Erkenntnisse über elektrochemische Potentiale und die Katalyse, denn bekanntlich ist Platin ein gängiger Katalysator für die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff – die Schlüsselreaktion in Brennstoffzellen.

Obwohl die Adsorption von Wassermolekülen auf einkristallinen Metalloberflächen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war, konnten Experiment und Theorie bisher kein konsistentes Bild der Wasser-Metall-Grenzfläche liefern.

Experimente wurden von der Vorstellung geleitet, dass sich auf eine Ru(0001)-Oberfläche aufgebrachte Wassermoleküle so in einer Doppelschicht anordnen, wie bei der Bildung von hexagonalem Eis (Eis  $I_h$ ), dem natürlich bei Normaldruck vorkommenden Eiskristall.<sup>[4]</sup> In einer solchen Struktur (Abbildung 1) bilden die Sauerstoff-

atome zwei Schichten, die 0.96 Å voneinander entfernt sind. Die zu den tiefer liegenden Sauerstoffatomen gehörenden Wasserstoffatome sind durch H-Brücken mit den benachbarten Wassermolekülen verknüpft. Bei den darüber liegenden Wassermolekülen zeigt eine O-H-Bindung in Richtung der Flächennormale (H-up), und ein Wasserstoffatom ist in das H-Brückennetzwerk eingebunden. Im Prinzip glaubte man, die Bildung von Wasserstrukturen auf Metalloberflächen erfolge in Einklang mit den durch Bernal, Fowler und Pauling aufgestellten Regeln für die Bindungen und Strukturen im Eis.<sup>[5,6]</sup> Diese Eisregeln wurden wegen der Einschränkungen durch die Grenzfläche Wasser-Metall leicht modifiziert. Eine so entstehende Doppelschicht sollte etwa 0.96 Å dick sein. Held und Menzel<sup>[7]</sup> konnten bei ihren Untersuchungen von Wasser auf einer Ru(0001)-Oberfläche mithilfe langsamer (niederenergetischer) Elektronen (LEED) allerdings nur eine Schichtdicke von 0.15 Å finden.

Es gab also Hinweise darauf, dass ein planares, zweidimensionales



**Abbildung 1.** Strukturmodell für die Adsorption von Wassermolekülen auf Metalloberflächen. In einer Doppelschicht sind die Wassermoleküle wie in der hexagonalen Eisphase  $I_h$  angeordnet. In der ersten Schicht bindet jedes Wassermolekül über das Orbital eines freien Elektronenpaares direkt an das Metallsubstrat, während in der zweiten Schicht jedes Wassermolekül über eine H-Brücke an ein Nachbarmolekül gebunden ist und eine OH-Bindung von der Oberfläche weg zeigt.

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Ludwig  
Physikalische Chemie, Fachbereich Chemie  
Universität Dortmund  
Otto-Hahn-Straße 6, 44221 Dortmund  
(Deutschland)  
Fax: (+49) 231-755-3937  
E-mail: ludwig@pc2.chemie.uni-dortmund.de

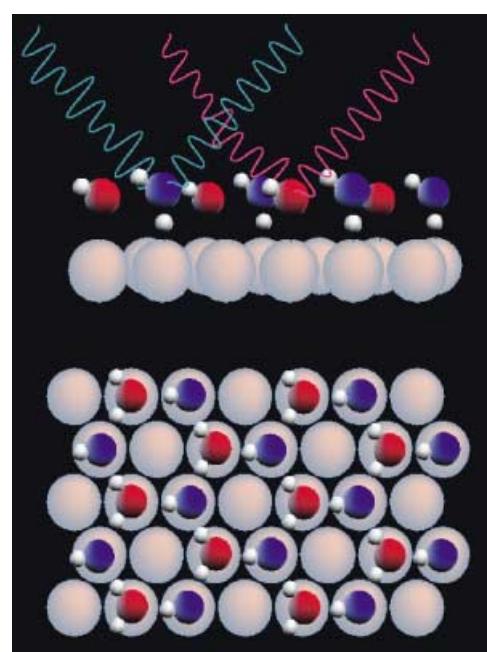
H-Brückennetzwerk wahrscheinlicher ist. Eine erste Interpretation dieser Ergebnisse lieferte Feibelman auf der Grundlage von DFT-Rechnungen.<sup>[8]</sup> Er argumentierte, dass eine teilweise Dissoziation des Wassers zu einem nahezu planaren, hexagonalen Netzwerk aus Wasser und Hydroxidionen führen könnte. Um eine solch günstige Wechselwirkung zu erzielen, müsste das nicht-bindende, gegen das Metallsubstrat gerichtete Proton entfernt werden. Dadurch gelänge das  $2p_z$ -Orbital des Sauerstoffatoms in einen höheren Energiezustand, es sei denn, das Sauerstoffatom näherte sich dem Substrat so weit, dass sein Orbital mit den Ruthenium-Orbitalen hybridisieren kann.

Allerdings kommt es normalerweise auf hexagonal dicht gepackten Oberflächen nicht zur Dissoziation von Wasser. So weisen Photoemissionsspektren von Wasser auf Ni(111), Cu(111) und Pt(111) auf eine nichtdissoziative Adsorption hin.<sup>[9]</sup> Bis hierher sind also zwei Szenarien möglich: eine gewellte Doppelschicht aus neutralen Wassermolekülen und ein planares, zweidimensionales H-Brückennetzwerk aus einer Mischung von Wassermolekülen und Hydroxidionen. Wichtig ist hier der Hinweis, dass eine planare Wasserstruktur nur unter der Annahme denkbar schien, dass einige Wassermoleküle dissoziieren.

Ogasawara et al.<sup>[3]</sup> haben nun mit einem Kanon von Methoden der Röntgenspektroskopie in Verbindung mit DFT-Rechnungen die Wasserstruktur auf einer Pt(111)-Oberfläche untersucht. Dabei nutzten sie die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) zur Untersuchung der Bedeckung der Oberfläche durch die Wassermoleküle und die Röntgen-Absorptionsspektroskopie (XAS) zur Bestimmung der Orientierung der OH-Bindungen relativ zur Oberfläche. Die Röntgen-Emissionsspektroskopie (XES) und die DFT-Rechnungen dienten der detaillierten Erläuterung der vorliegenden Bindungsmechanismen. Dass die DFT-Rechnungen verlässliche Resultate liefern, liegt vermutlich an der ausschließlichen Verwendung von gradientenkorrigierten Austausch- und Korrelationsfunktionalen und an den ausreichend großen Basissätzen.

Im Folgenden sei das Vorgehen schrittweise nachvollzogen. Zunächst lieferte die XPS wertvolle Informationen über den chemischen Bindungszustand der Adsorbat- und Substratatome. Ihre Daten ließen sich gut mit der Vorstellung undissoziierter Wassermoleküle in Einklang bringen. Zugleich konnte anhand der adsorptionsinduzierten Verschiebung in den Bindungsenergien der Rumpfniveaus der Oberflächenatome (surface core-level shift) die Zahl der Wassermoleküle bestimmt werden, die mit den Oberflächen-Platinatomen wechselwirken.<sup>[10]</sup> Es sollten 2/3 der Platinatome an der Oberfläche mit Wassermolekülen bedeckt sind, was genau der maximalen Bedeckung von Pt(111)-Oberflächen durch Wassermoleküle entspricht.

Daraus konnte gefolgt werden, dass sämtliche Wassermoleküle an die Metallocberfläche gebunden sind. Eine solche Bedeckung steht im Widerspruch zur Struktur einer Doppelschicht. Dieser experimentelle Befund wurde durch eine Geometrieoptimierung bestätigt, die ebenfalls eine planare Eisstruktur auf der Pt-Oberfläche ergab. In einer solchen Struktur bildet jedes Wassermolekül in einem zweidimensionalen Netzwerk drei H-Brücken aus. Die noch unbeantwortete Frage, ob die freien OH-Bindungen von der Oberfläche weg (H-up) oder auf sie hin (H-down) zeigen, konnte mithilfe der XAS beantwortet werden, bei der die lokal unbesetzten Orbitale in unterschiedlicher Orientierung untersucht werden können. Die Sauerstoff-K-Kanten wurden zunächst sowohl für H-up als auch für H-down berechnet. Der Vergleich mit den XAS-Messdaten belegte eindeutig, dass die chemische Verschiebung<sup>[\*]</sup> für das Sauerstoff-1s-Orbital mit dem H-down-Modell in Einklang ist: In der planaren Wasserstruktur zeigt die freie OH-Bindung der Hälfte der Wassermoleküle auf die Platinoberfläche (Abbildung 2). Dieser Befund stimmt gut mit Resultaten aus der Schwingungsspektroskopie überein. Jede Wechselwirkung zwischen einer OH-Bindung und dem Substrat führt zu einer Schwächung und Verlängerung dieser Bindung und damit zu einer Rotverschiebung im IR-Spektrum.<sup>[11]</sup> Zudem weisen die gemessenen Intensitäten auf einen nur geringen Beitrag von H-up-Spezies hin.

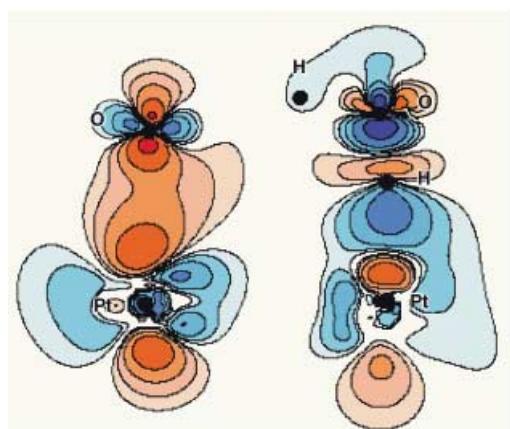


**Abbildung 2.** Die planare Eisstruktur auf einer Pt(111)-Oberfläche. Die Sauerstoffatome sind entweder an einer Pt-O-Bindung (rot) oder an einer Pt-HO-Bindung (blau) beteiligt. Die Dicke der Eismonoschicht beträgt nur 0.15 Å. (Für die Abbildung danke ich A. Nilsson.)

leküle auf die Platinoberfläche (Abbildung 2). Dieser Befund stimmt gut mit Resultaten aus der Schwingungsspektroskopie überein. Jede Wechselwirkung zwischen einer OH-Bindung und dem Substrat führt zu einer Schwächung und Verlängerung dieser Bindung und damit zu einer Rotverschiebung im IR-Spektrum.<sup>[11]</sup> Zudem weisen die gemessenen Intensitäten auf einen nur geringen Beitrag von H-up-Spezies hin.

Damit war die Struktur des Wassers auf einer Pt(111)-Oberfläche im Prinzip aufgeklärt. Mithilfe der XES- und DFT-Methoden konnten Ogasawara et al. zusätzlich zeigen, wie die Bindung zwischen der OH-Gruppe und der Oberfläche zu verstehen ist. Der besetzte elektronische Zustand der Adsorbschicht kann spezifisch betrachtet werden. Die Wechselwirkung zwischen dem Orbital des freien Elektronenpaares am Sauerstoff in der Pt-O-Bindung und dem d-Band des Substrats führt zu bindenden und antibindenden Beiträgen. Eine MO-Analyse für das berechnete XES-Spektrum ergibt einen repulsiven Charakter der Pt-O-Bindung (siehe Ladungsdifferenzkarte in Ab-

[\*] In der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ist die chemische Verschiebung ein Maß für die Bindungsenergie der Rumpfelektronen als Funktion der chemischen Umgebung.



**Abbildung 3.** Die Ladungsdifferenz für die Bindungen Pt–O (links) und Pt–HO (rechts); Blau steht für einen Überschuss, Rot für einen Mangel an Ladungsdichte. (Für die Abbildung danke ich A. Nilsson.)

bildung 3, links). Die Ladungsdichte nimmt entlang der Bindung ab. Durch die Ladungsverschiebung wird die Pauli-Abstoßung zwischen dem Orbital des freien Elektronenpaares und dem Platin-Orbital verringert. Bei der Pt–HO-Bindung wird eine Zunahme der Ladungsdichte zwischen H- und Pt-Atom

(Elektronenpaarbindung) infolge der Bindung und eine Abnahme der Ladungsdichte am H-Atom im Bereich der O-H-Bindung als Folge des nichtbindenden Charakters beobachtet (Abbildung 3, rechts). Offensichtlich bewirkt die Wechselwirkung Pt–HO die Bildung einer Pt–H-Bindung und eine Schwächung der O–H-Bindung des Wassers.

Diese gelungene Kombination von Röntgenspektroskopie und DFT-Rechnungen ergab, dass Wasser auf einer Pt(111)-Oberfläche

ebenes Eis bildet. Dabei binden sowohl Sauerstoff- als auch Wasserstoffatome an die Metallocberfläche. Die Wechselwirkung M–HO führt zu einer Stärkung der M–H-Bindung bei gleichzeitiger Schwächung der O–H-Bindung. Auf einer Pt(111)-Oberfläche bildet Wasser also eine neutrale Schicht, wäh-

rend es auf Ru(0001) wegen dessen höherer Protonenaffinität teilweise dissoziiert, wie von Feibelman gezeigt wurde.<sup>[6]</sup>

- [1] P. A. Thiel, T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **1987**, *7*, 211–385.
- [2] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *46*, 1–308.
- [3] H. Ogasawara, B. Brena, D. Nordlund, M. Nyberg, A. Pelmenschikov, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 276102.
- [4] D. L. Doering, T. E. Madey, *Surf. Sci.* **1982**, *123*, 305–337.
- [5] J. D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 515–548.
- [6] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2680–2684.
- [7] G. Held, D. Menzel, *Surf. Sci.* **1994**, *316*, 92–102.
- [8] P. J. Feibelman, *Science* **2002**, *295*, 99–102.
- [9] W. Ranke, *Surf. Sci.* **1989**, *209*, 57–76.
- [10] O. Björneholm, A. Nilsson, H. Tillborg, P. Bennich, A. Sandell, B. Hernnäs, C. Puglia, M. Mårtensson, *Surf. Sci.* **1994**, *315*, L983–L989.
- [11] H. Ogasawara, J. Yoshinobu, M. Kawai, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 188–192.