

# Anhang A

## Fehlerdiskussion der Fitprozeduren

Wie in Kap. 2.1 erwähnt, werden die experimentellen Daten gemäß Gl. 2.16 und Gl. 2.17 gefittet und folgende Parameter extrahiert: die Resonanzposition ( $\omega_q$ ), die Linienbreite ( $\gamma_q$ , FWHM:  $2 \cdot \gamma_q$ ), die Amplitude ( $A_q$ ) und die Phasendifferenz zum nicht-resonanten Untergrund ( $\Delta\phi_{oq}$ ). Je nach Qualität der experimentellen Daten ergeben sich hierbei Werte, die mit einem Fehler behaftet sind, dessen Größe nachfolgend diskutiert werden soll.

Bei der Betrachtung der Fehler ist zunächst eine Unterscheidung zwischen sich überlappenden Resonanzen und isolierten Resonanzen sinnvoll, da die Fehler für beide Fälle u. U. stark voneinander abweichen. Ist nur eine Resonanz vorhanden bzw. sind die Resonanzen weit voneinander getrennt, wie es zumeist bei tiefen Temperaturen und schmalbandigen Resonanzen für CO auf Pd(111) der Fall ist (bspw. Fig. 3.2, 3.4, 3.11, 3.16, 4.5b), so kann der absolute Fehler der Frequenzbestimmung auf unter  $3 \text{ cm}^{-1}$  (bei  $T < 250 \text{ K}$ ) geschätzt werden. Bei erhöhten Temperaturen nimmt zumeist die CO-Bedeckung stark ab und es ergeben sich temperaturbedingt größere Linienbreiten, was aufgrund des damit verbundenen eingeschränkten Signal-/Rauschverhältnisses einen größeren Fehler für die Frequenzbestimmung zur Folge hat. Bei 300 K beträgt er für isolierte Resonanzen bis zu  $4 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 3.22, 4.5a), bei Temperaturen bis 550 K steigt er dann auf bis zu  $10 \text{ cm}^{-1}$  an (Abb. 3.23). Der höhere Fehler bei den Hochtemperaturmessungen ist aufgrund der großen Linienbreite und des schwachen Signals begründet, d.h. man kann ähnlich gute Fitergebnisse erreichen, wenn man die Linienposition um wenige Wellenzahlen variiert und die Phasenbeziehung entsprechend anpasst. Die angegebenen Linienbreiten in Fig. 3.4, 3.11, 3.16 weisen einen Fehler von maximal  $3 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die Amplituden der Resonanzen werden lediglich in Kap. 3.1.1 diskutiert und sind in Abb. 3.4 bereits angegeben. Wie in dem entsprechenden Abschnitt diskutiert, sind quantitative Analysen aufgrund der nicht bestimmbaren und bedeckungsabhängigen IR- und Ramanmomente problematisch.

Bei sich überlappenden Resonanzen ergeben sich größere Fehler. Insbesondere tritt bei allen Nanopartikelspektren eine Überlappung von Resonanzen von brückegebundenem CO auf den (111)-Facetten und den (100)-Facetten bzw.

Defektplätzen auf. Zwar lassen sich letztere Spezies bei niedrigen Temperaturen aufgrund ihrer Dominanz immer noch mit einer Genauigkeit von  $3 \text{ cm}^{-1}$  (bei  $T \leq 250 \text{ K}$ ) bzw.  $4 \text{ cm}^{-1}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) bestimmen, die bridge-Spezies der (111)-Facette lässt sich -sofern sie überhaupt aufgelöst werden kann- hingegen nur mit einem Fehler von  $8 \text{ cm}^{-1}$  angeben (vgl. Abb. 3.5, 3.15. Bei höheren Temperaturen ( $T > 300 \text{ K}$ ) bzw. bei geringem CO-Hintergrunddruck gewinnt die (111)-Facette gegenüber der (100)- und Defektspezies an Einfluss, so dass der Fehler für beide bis auf  $10 \text{ cm}^{-1}$  ansteigt (bspw. 3.26 u. 4.7). Gleiches gilt für die Superposition zweier on-top-Spezies im Falle des CO-H-Gemisches in Abb. 3.26 u. 3.27. Die angegebenen Linienbreiten in Abb. 3.5 weisen einen Fehler von  $5 \text{ cm}^{-1}$  (bridge) bzw.  $5\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$  (on-top für  $100\text{K}$  u.  $250\text{K}$ ) auf. Obwohl nicht explizit angegeben, sei angemerkt, dass im Falle der Hochtemperaturspektren der Fehler bei der Bestimmung der Linienbreiten bis zu  $15 \text{ cm}^{-1}$  betragen können.

Die Fehler der angegebenen Werte für die CH-Streckschwingungen betragen  $10 \text{ cm}^{-1}$  für Abb. 4.2 und Abb. 5.2 c sowie  $15 \text{ cm}^{-1}$  für Abb. 4.4, Abb. 4.10 u. Abb. 5.2 a+b.

Abschließend sei angemerkt, dass die eingestrahelte IR-Frequenz durch Messung der Gasphasenadsorption von CO kalibriert wurde. Der sich daraus ergebende systematische Messfehler wird auf  $1 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt.

## Veröffentlichungen

1. **M. Morkel**, L. Weinhardt, B. Lohmüller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart, F. Karg, Flat conduction-band alignment at the CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin-film solar-cell heterojunction, *Appl. Phys. Lett.* 79 (27): 4482-4484 (2001)
2. L. Weinhardt, **M. Morkel**, Th. Gleim, S. Zweigart, T.P. Niesen, F. Karg, C. Heske, and E. Umbach, Band alignment at the CdS/CuIn(S,Se)<sub>2</sub> heterojunction in thin film solar cells, *Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Oktober 2001, München, S. 1261
3. H. Unterhalt, P. Galletto, **M. Morkel**, G. Rupprechter, H.-J. Freund, Sum Frequency Generation Study of CO Adsorption on Palladium Model Catalysts, *Phys. Stat. Sol. A* 188 (4): 1495-1503 (2001)
4. G. Rupprechter, H. Unterhalt, **M. Morkel**, P. Galletto, L. Hu, H.-J. Freund, Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy at solid-gas interfaces: CO Adsorption on Pd Model Catalysts, *Surf. Sci.* 502, 109-122 (2002)
5. G. Rupprechter, H. Unterhalt, **M. Morkel**, P. Galletto, T. Dellwig, H.-J. Freund, Extending UHV Studies to the mbar Range: Vibrational SFG Spectroscopy of high-pressure CO Adsorption on Pt(111) and Pd(111), *Vacuum*, 71 (1-2): 83-87 (2003)
6. **M. Morkel**, H. Unterhalt, M. Salmeron, G. Rupprechter, H.-J. Freund, SFG Spectroscopy from 10<sup>-8</sup> mbar to 1000 mbar: less-ordered CO Structures and Coadsorption on Pd(111), *Surf. Sci.* 532, 103-107 (2003)
7. **M. Morkel**, G. Rupprechter, H.-J. Freund, Ultrahigh Vacuum and High-Pressure Coadsorption of CO and H<sub>2</sub> on Pd(111): A combined SFG, TDS and LEED study, *J. Chem. Phys.* 119 (20), 10853-10866 (2003)
8. V.V. Kaichev, **M. Morkel**, H. Unterhalt, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, G. Rupprechter, H.-J. Freund, CO Dissociation on perfect and defective Pd(111) ?, *Surf. Sci.*, 566-568, 1024-1029 (2004)
9. G. Rupprechter, **M. Morkel**, H.-J. Freund, R. Hirschl, Sum Frequency Generation and Density Functional Studies of CO-H Interaction and Hydrogen Bulk Dissolution on Pd(111), *Surf. Sci.*, 554, 43-59 (2004)
10. G. Rupprechter, V.V. Kaichev, H. Unterhalt, **M. Morkel**, V.I. Bukhtiyarov, CO Dissociation and CO Hydrogenation on smooth and ion-bombarded Pd(111): SFG and XPS Spectroscopy at mbar Pressures, *Appl. Surf. Sci.*, 235, 26-31 (2004)
11. **M. Morkel**, V. Kaichev, G. Rupprechter, H.-J. Freund, Methanol adsorption and dissociation on Pd(111), *J. Phys. Chem. B.*, 108, 12955-12961 (2004)



# Lebenslauf

Matthias Morkel

geb. am 17.10.1973  
in Fulda

## Schulbildung

- 1979-1984      Grundschule Fulda-Lehnerz und Künzell-Pilgerzell
- 1984-1993      Winfriedschule Fulda, Abschluss: Abitur

## Zivildienst

- 8/1993-10/1994      Rettungssanitäter beim Deutschen Roten Kreuz, Fulda

## Hochschulausbildung

- 10/1994-6/2000      Studium der Physik an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg
- 9/1999-6/2000      Diplomarbeit am Lehrstuhl Experimentelle Physik II - Universität Würzburg zum Thema: *Elektronenspektroskopie zur direkten Bestimmung des Leitungsbandoffsets in Dünnschichtszellen: Die reale CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Grenzfläche*

## Praktikum

- 9/2000-11/2000      Praktikum bei Texas Instruments, Freising. Thema: AFM (SCM-, SSRM-)-Untersuchungen an Waferquerschnitten und -oberflächen vor und nach Ätzprozessen

## Promotion

- seit 1/2001      Promotion am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

Berlin, 1. Juli 2004



# Kurzzusammenfassung

Um ein Verständnis für die molekularen Abläufe in der heterogenen Katalyse zu entwickeln, wird in dieser Arbeit das Adsorptions-, Koadsorptions- und Reaktionsverhalten verschiedener Reaktanden auf Pd-Modellkatalysatoren mit unterschiedlichsten Spektroskopietechniken der Oberflächenphysik untersucht. Im Speziellen geht es dabei um die Wechselwirkung zwischen CO und H<sub>2</sub> sowie die Methanoladsorption, -zersetzung und die vollständige Methanoloxidation auf Pd(111) und auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-getragenen Pd-Nanopartikeln unter UHV- bis Atmosphärendruckbedingungen in einem weiten Temperaturbereich (100-550 K). Als komplementäre, hochdruckkompatible Techniken kommen hierbei die Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie (engl. sum-frequency-generation spectroscopy, kurz SFG) und HP-XPS zum Einsatz. Der Reaktionsverlauf unter Hochdruckbedingungen wird mittels Gaschromatographie quantitativ verfolgt. Unter UHV-Bedingungen werden obige Spektroskopien durch TDS-, LEED- und AES-Messungen ergänzt.

Obwohl mehr als 75% der Oberfläche der oxidgetragenen Pd-Nanoteilchen aus (111)-Facetten bestehen, weicht das Adsorptionsverhalten für das CO-H<sub>2</sub>-System unter bestimmten Bedingung deutlich von dem eines Pd(111)-Kristalls ab, was sowohl auf einen Struktur- als auch auf einen Volumeneffekt zurückgeführt werden kann. Weiterhin treten Unterschiede beim Vergleich der Tieftemperatur- bzw. UHV-Adsorption mit der Adsorption unter Hochdruckbedingungen hervor.

Die Wechselwirkung zwischen Methanol und den Pd-Modellkatalysatoren ist nicht nur auf die Adsorption bzw. Desorption begrenzt, sondern es kann auch eine Zersetzung stattfinden. Dabei können zwei Reaktionspfade identifiziert werden. Zum Einen die vollständige Dehydrierung, wobei CO und H<sub>2</sub> verbleiben, zum Anderen die Aktivierung der zentralen CO-Bindung. Letztere hat unter Hochtemperatur- und Hochdruckbedingungen eine komplette Vergiftung der Oberfläche zur Folge. Bei der Oxidation unter Hochdruckbedingungen kann CO als intermediäres Produkt identifiziert werden.

Teilaspekte der Ethenadsorption bzw. -hydrierung und des Eiswachstums werden ebenfalls beleuchtet.



## Abstract

In order to understand the molecular mechanisms during heterogeneous catalysis, the adsorption, coadsorption and reaction of different reactants on Pd model catalysts is investigated by means of various surface science techniques. The interaction of CO and hydrogen and the adsorption, decomposition and total oxidation of methanol on Pd(111) and alumina supported Pd nanoparticles under UHV- and high pressure conditions (up to 1100 mbar) over a broad temperature range (100-550 K) is of particular interest. As complementary high-pressure compatible techniques, sum-frequency-generation vibrational spectroscopy (SFG) and high-pressure XPS are applied. Reaction products are investigated by means of gas chromatography. Furthermore these spectroscopies are supplemented by TDS, LEED and AES.

Although more than 75% of the surface of the Pd nanoparticles consists of (111)-facettes, the adsorption behaviour of the CO-hydrogen coadsorption system exhibits distinct differences when compared to a Pd(111)-surface. This is explained by a structural and a particle-size-effect. Moreover the adsorption structure obtained under UHV-conditions differs from the one obtained under high-pressure and high-temperature conditions.

The interaction of methanol with the Pd model catalysts is not only limited to adsorption and desorption, but also decomposition may occur. Two main reaction pathways can be identified. The first one leads to dehydrogenation, the second one to an activation of the methanolic CO-bond. This latter pathway is responsible for the poisoning of the surface under high pressure conditions. CO can be identified as a reaction intermediate during total methanol oxidation.

In addition, properties of etheneadsorption and -hydrogenation and the growth of ice films are also investigated.



# Danksagung

Herrn Prof. H.-J. Freund möchte ich für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit einer Promotion unter optimalen Bedingungen in der Abteilung Chemische Physik des Fritz-Haber-Instituts danken.

Für die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit spreche ich Herrn Prof. L. Wöste meinen Dank aus.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. G. Rupprechter bedanken. Sein stetes Interesse an meiner Arbeit und die vielen Denkanstöße aus der Sichtweise eines Chemikers trugen viel zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Auch den anderen Arbeitsgruppenleitern, insbesondere Herrn Dr. Th. Klüner und Herrn Dr. J. Libuda, die mir bei vielen Fragestellungen helfen konnten, sei an dieser Stelle gedankt.

Für die gute Zusammenarbeit innerhalb der internationalen Arbeitsgruppe möchte ich mich bei M. Borasio, Dr. H. Unterhalt, F. Höbel, B. Kell, W. Hänsel-Ziegler, Dr. P. Galletto, Dr. O. Rodriguez de la Fuente, Dr. L. Hu, Dr. V. Kaichev und Prof. M. Salmeron bedanken.

Auch allen anderen Personen der Abteilung bzw. des Instituts, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Viele physikalische, chemische, vakuumtechnische und apparative Probleme wurden in einer entspannten Atmosphäre während des 11:30 Uhr-Mittagstischs diskutiert, was maßgeblich zum Wissenstransfer zwischen den verschiedenen Doktorandengenerationen beitrug. Allen Mitessern sei hiermit nochmals gedankt. Guten Appetit auch weiterhin.

Für den musikalischen und sportlichen Ausgleich neben der Promotion danke ich meinen Freunden und der Stadt Berlin, meinen Eltern für Ihre stete Unterstützung.

Abschließend möchte ich mich herzlichst bei meiner Freundin Michaela für die gemeinsamen vergangenen Jahre bedanken und freue mich schon auf unser Kind, hoffe allerdings, dass es Papa vor der mündlichen Prüfung ein wenig schlafen lässt.



# Erklärung

Hiermit erkläre ich, diese Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt zu haben.

Berlin, 1. Juli 2004