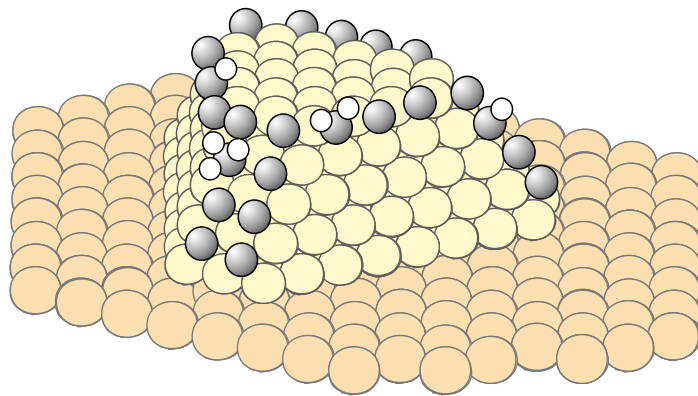


# Methanol-Oxidation an getragenen Pd-Modellkatalysatoren

*Jens Hoffmann*



**Berlin 2003**

# Methanol-Oxidation an getragenen Pd-Modellkatalysatoren



## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**doctor rerum naturalium**

– Dr. rer. nat. –

eingereicht im

Fachbereich Physik

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diplomphysiker

**Jens Hoffmann**

geboren am 23. März 1973 in Siegen

Gutachter: 1. Prof. Dr. H.-J. Freund  
2. Prof. Dr. L. Wöste

Berlin, den 14. Mai 2003

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von März 2000 bis Mai 2003 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Chemische Physik, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund erstellt.

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iii
Abstraktum	vii
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Messmethoden	7
2.1.1 Infrarot-Spektroskopie	7
2.1.2 Massenspektroskopie	13
2.1.3 <i>XPS</i> und <i>AES</i>	14
2.2 Verhalten von Adsorbaten an einer Oberfläche	18
2.2.1 Adsorption und Desorption	19
2.2.2 Diffusion	20
2.2.3 Reaktive Prozesse	21
2.2.4 Oberflächenrekonstruktionen	22
2.2.5 Spezielle Adsorbate	22
2.3 Molekularstrahlen	27
2.3.1 Überschallquellen	28
2.3.2 Effusivquellen	30
<b>3 Apparativer Aufbau</b>	<b>33</b>
3.1 Präparationskammer	33
3.1.1 Sputterkanone	34
3.1.2 Gasdosierer	35
3.1.3 Verdampfer	36
3.1.4 <i>LEED/AES</i>	37
3.1.5 Schichtdickenmessgerät	37
3.2 Molekularstrahlkammer	38
3.2.1 Überschallstrahl	38
3.2.2 Effusivstrahlen	40
3.2.3 <i>FTIR</i> -Spektrometer	40
3.2.4 Stationäres Massenspektrometer	41

3.2.5	Schwenkbares Massenspektrometer . . . . .	43
3.2.6	Strahlmonitor . . . . .	43
3.3	Probenhalter . . . . .	44
3.4	Gaseinlasssystem . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Charakterisierung der Probe</b>	<b>47</b>
4.1	Aluminiumoxidfilm . . . . .	47
4.2	Palladium-Deponate . . . . .	49
4.3	Stabilisierung . . . . .	52
4.4	Interpretation der Infrarot-Absorptionsmaxima . . . . .	52
4.4.1	Kohlenmonoxid . . . . .	52
4.4.2	Methanol . . . . .	54
4.5	CO-Desorption . . . . .	55
4.6	CO-Oxidation . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Experimente zur CO-Oxidation</b>	<b>57</b>
5.1	Palladium-Deponate Typ I . . . . .	57
5.1.1	Gleichgewichtsverhalten . . . . .	57
5.1.2	Übergangsverhalten . . . . .	60
5.1.3	Winkelaufgelöstes Verhalten . . . . .	62
5.2	Palladium-Deponate Typ II . . . . .	67
5.2.1	Gleichgewichtsverhalten . . . . .	67
5.2.2	Übergangsverhalten . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Experimente zur Methanol-Oxidation</b>	<b>71</b>
6.1	CH <sub>3</sub> OH-Adsorption und -Desorption auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	72
6.2	CH <sub>3</sub> OH-Adsorption und -Desorption auf getragenen Palladiumpartikeln . . . . .	75
6.3	Wechselwirkung mit anderen Adsorbaten . . . . .	78
6.4	Methanol-Dehydrierung . . . . .	79
6.5	Methanol-Oxidation . . . . .	81
6.5.1	Gleichgewichtsverhalten . . . . .	83
6.5.2	Transientes Verhalten . . . . .	86
6.6	Bruch der C–O-Bindung . . . . .	90
<b>7</b>	<b>Simulationen</b>	<b>97</b>
7.1	Theorie . . . . .	97
7.1.1	Mean-Field-Ansatz . . . . .	98
7.1.2	Monte Carlo-Ansatz . . . . .	98
7.2	CO-Oxidation . . . . .	99
7.2.1	Homogenes Mean-Field-Modell . . . . .	99
7.2.2	Heterogenes Mean-Field-Modell . . . . .	107
7.2.3	Monte Carlo-Ansatz . . . . .	112
7.3	Methanol-Oxidation . . . . .	122

---

7.3.1 Mean-Field-Ansatz . . . . .	124
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>135</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>Veröffentlichungen</b>	<b>155</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>157</b>

Hiermit erkläre ich, diese Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt zu haben.

Berlin, 14. Mai 2000