

## Abstraktum

Industriell genutzte heterogene Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Komplexität aus. In der Grundlagenforschung werden deshalb Modellsysteme benötigt, die den Einfluss der vielen verschiedenen Prozesse getrennt voneinander erforschbar machen. Als Modellsystem werden hier unterschiedliche Pd-Nanopartikel auf eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche aufgedampft – Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NiAl(110): weitgehend kristalline von 5 nm-Größe und defektreiche von 2 nm-Größe. Zur Trennung der Prozesse wird an diesem Modell zunächst die CO-Oxidation bei  $1,0 \cdot 10^{-6}$  mbar und 415 – 465 K unter transienten und Gleichgewichtsbedingungen untersucht. Dabei kann neben der Ermittlung der Reaktionsenthalpie und Desorptionsenergie von CO ein signifikanter Einfluss der Partikelmorphologie auf die Reaktionskinetik gefunden werden. Anhand dieser Ergebnisse findet sich bei der systematischen Untersuchung der Methanol-Oxidation unter ähnlichen Bedingungen ( $2,0 \cdot 10^{-6}$  mbar und 425 – 465 K) eine inhibierende Wirkung von Sauerstoff auf die Dissoziation von Methanol. Die Adsorptions-, Desorptions- und Dissoziationseigenschaften von Methanol werden von 90 – 465 K für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche wie für das Pd-Partikelsystem mit Thermodesorptions- und *IR*-Spektroskopie untersucht. Dabei kann der Bruch der C–O-Bindung nachgewiesen werden sowie der Ort an dem dieser abläuft. Alle Ergebnisse sind eingehend durch Monte-Carlo- und Mean-Field-Simulationen unterstützt. Es können Aussagen über den Einfluss von Defekten und die Rolle der Sauerstoff-Diffusion auf die Reaktionskinetik getroffen werden.

## Abstract

### Methanol Oxidation on Supported Pd Model Catalysts

The identification and separation of atomic processes involved in heterogeneous catalysis is a difficult task because of the complexity of industrial catalysts. Therefore we have developed model systems, containing different Pd nanoparticles (crystalline 5 nm- and defect-rich 2 nm-sized) evaporated on a well defined alumina surface: Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NiAl(110). As a reference we use the CO-Oxidation between 415 – 465 K and at  $1.0 \cdot 10^{-6}$  mbar total pressure to identify the crucial processes in the transient and steady state oxidation behavior. These experiments provide the activation energy for the CO oxidation and desorption. The oxidation kinetics show a significant dependence on the particle size and morphology. The methanol oxidation is performed at similar conditions (425 – 465 K,  $2.0 \cdot 10^{-6}$  mbar). It is found that coadsorbed oxygen inhibits the dissociation of methanol. The adsorption, desorption and dissociation of methanol are systematically investigated by using thermodesorption and *IR*-spectroscopy between 90 – 465 K. C–O bond breakage and the active site of this process are identified. All experiments are supported by mean-field and Monte-Carlo simulations. The influence of defect sites on the reaction kinetics and the role of oxygen diffusion are intensely discussed.