

Sauerstoffspeicherung an der Metall-Oxid-Grenzfläche von Katalysatornanopartikeln**

Tobias Schalow, Mathias Laurin, Björn Brandt, Swellana Schauer mann, Sebastien Guimond, Helmut Kuhlenbeck, David E. Starr, Shamil K. Shaikhutdinov, Jörg Libuda* und Hans-Joachim Freund

In vielen Prozessen der chemischen Industrie, der Umweltschutztechnik und der Energietechnik werden heterogene Katalysatoren eingesetzt, die aus fein verteilten Metallpartikeln von einigen Nanometern Größe auf einem oxidischen Trägermaterial bestehen.^[1,2] Dabei wird oftmals festgestellt, dass die Aktivität dieser Katalysatoren nicht nur empfindlich von der Größe und Morphologie der Metallteilchen selbst, sondern auch von den Eigenschaften des Trägers abhängt. Allerdings ist in den meisten Fällen nicht bekannt, wie Aktivität und Struktur des Katalysators auf mikroskopischer Ebene miteinander zusammenhängen. Dies gilt insbesondere bei trägerfixierten Übergangsmetallkatalysatoren für Oxidationsreaktionen: Hier können viele unterschiedliche Sauerstoffspezies, z. B. verschiedene Arten von chemisorbiertem Sauerstoff, Oberflächenoxiden sowie Metalloxiden, gebildet werden (siehe z. B. Lit. [3–16] und dort zitierte Literatur). Für einige Übergangsmetalle wie Ru konnte sogar gezeigt werden, dass nicht die Metalloberfläche selbst, sondern Oberflächenoxide die aktive Phase des Katalysators darstellen.^[17] Auch für Pd-Oberflächen wurden bei hohem Sauerstoffdruck große Veränderungen der Aktivität beobachtet, die mit der Bildung von Oberflächenoxiden in Zusammenhang gebracht wurden (Lit. [18], siehe auch Lit. [19,20]). Es ist allerdings in den meisten Fällen völlig unklar, welche Rolle die verschiedenen Sauerstoffspezies unter Reaktionsbedingungen spielen.

Hier diskutieren wir einen neuen Mechanismus der Sauerstoffspeicherung für trägerfixierte Metallkatalysatoren. Es wird anhand eines Pd/Fe₃O₄-Modellkatalysators gezeigt, dass große Sauerstoffmengen reversibel in Form einer dünnen Pd-Oxidschicht an der Partikel-Träger-Grenzfläche akkumuliert werden können. Diese Grenzflächenoxidschicht, die durch Wechselwirkungen mit dem Trägeroxid stabilisiert wird, kann

anschließend Sauerstoff abgeben, der auf die metallische Pd-Oberfläche migriert und dort für Oxidationsreaktionen verfügbar ist. Insbesondere unter nichtstationären Bedingungen kann dieser Mechanismus die Reaktionskinetik von Oxidationsreaktionen stark beeinflussen.

Der experimentelle Ansatz dieser Arbeit ist in Abbildung 1 gezeigt. Hierbei wurden wohlgeordnete Modellkatalysatoren, die detailliert mit Methoden der Oberflächenphy-

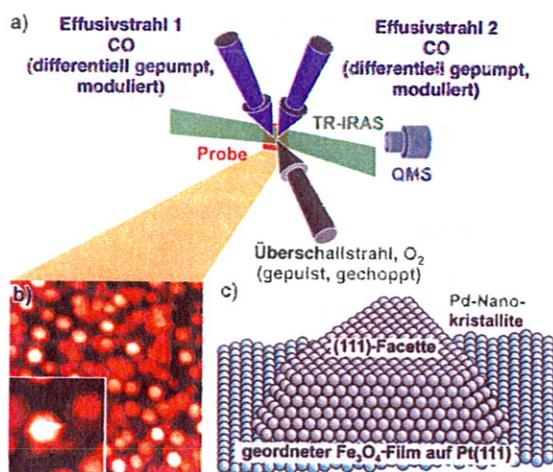


Abbildung 1. a) Experimenteller Aufbau: Molekularstrahlreaktor; b) STM-Bild (100 × 100 nm, Ausschnitt: 20 × 20 nm) der Pd-Nanopartikel auf dem Fe₃O₄/Pt(111)-Träger (nach Heizen auf 600 K und Oxidation/Reduktion bei 500 K); c) schematisches Modell der Pd-Nanopartikel.

sik charakterisiert werden können, eingesetzt und mit Molekularstrahllexperimenten auf ihre Reaktivität untersucht. Der Einsatz von Modellkatalysatoren ist vorteilhaft wegen der hohen Komplexität von Realkatalysatoren und wegen experimenteller Einschränkungen bei der Anwendung oberflächenphysikalischer Methoden auf solche Systeme. Diese Schwierigkeiten verhindern oft eine detaillierte Aufklärung der Struktur-Aktivitäts-Beziehungen bei Realkatalysatoren. Modellkatalysatoren bieten dagegen saubere, wohlgeordnete Oberflächen von stark reduzierter Komplexität und können leicht mit oberflächenphysikalischen Methoden untersucht werden.^[21–23]

Als Modellsystem deponierten wir Pd-Nanopartikel durch Aufdampfen aus der Gasphase auf einen dünnen, wohlgeordneten Fe₃O₄-Film, der auf Pt(111) epitaktisch aufgewachsen worden war. Der Katalysator wurde in situ im Ultrahochvakuum (UHV) präpariert. Struktur, Morphologie und Adsorptionseigenschaften sowohl des Fe₃O₄-Films^[24,25] als auch der Pd-Partikel^[26] wurden bereits eingehend charakterisiert. In Abbildung 1b sind eine rastertunnelmikroskopische (STM-)Aufnahme und ein schematisches Modell des verwendeten Katalysators gezeigt. Bei den Pd-Partikeln handelt es sich um wohlgeordnete Kristallite mit einer mittleren Teilchengröße von 7 nm, die aus ca. 3000 Atomen bestehen. Die Kristallite wachsen bevorzugt in (111)-Orientie-

[*] Dipl.-Ing. T. Schalow, Dipl.-Chem. M. Laurin, Dipl.-Chem. B. Brandt, Dipl.-Chem. S. Schauer mann, Dipl.-Chem. S. Guimond, Dr. H. Kuhlenbeck, Dr. D. E. Starr, Dr. S. K. Shaikhutdinov, Priv.-Doz. Dr. J. Libuda, Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4309
E-mail: libuda@fhi-berlin.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1091) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Autoren danken den BESSY-Mitarbeitern für technische Unterstützung.

rung auf dem Eisenoxidfilm und sind hauptsächlich durch (111)-Facetten sowie einen kleineren Anteil an (100)-Facetten terminiert.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff und der Modellkatalysatoroberfläche verwendeten wir Molekularstrahlexperimente, die zu den bewährten experimentellen Methoden für die Erforschung der Dynamik und Kinetik von Elementarschritten bei Oberflächenreaktionen zählen (Lit. [27–29]; aktuelle Beispiele aus der Katalyse findet man unter anderem in Lit. [30–32]). Hier setzen wir die Methode ein, um die Speicherung und Abgabe von Sauerstoff unter exakt definierten, isothermen Bedingungen zu charakterisieren. Die verwendete Molekularstrahlapparatur ermöglicht es, bis zu drei Strahlen unabhängig voneinander auf der Probe zu überlagern und zugleich zeitaufgelöste Oberflächen-IR-Spektroskopie (TR-IRAS: time-resolved IR reflection adsorption spectroscopy) sowie Gasphasendetektion (QMS: quadrupole mass spectrometry) zu betreiben.^[33]

Die Sauerstoffaufnahme und -abgabe des Modellkatalysators untersuchen wir quantitativ mittels gepulster CO-Titration (Abbildung 2). Hierzu wurde die Oberfläche zunächst mit Sauerstoff begast. Nach einer definierten Wartezeit wurde die Probe kurzen CO-Pulsen ausgesetzt und dabei die Sauerstoffabgabe des Katalysators durch Umsetzung mit CO zu CO₂ bestimmt. CO₂ desorbiert umgehend von der Oberfläche und kann in der Gasphase detektiert werden. Sämtliche Experimente wurden mit einem ¹⁸O₂-Überschallstrahl durchgeführt, um mögliche Hintergrundsignale zu minimieren. Diese Art von Versuchsdurchführung erlaubt es, die CO₂-Ausbeute auch bei niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten exakt zu bestimmen.

Die gepulsten Titrationen wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Bei 400 K ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn sehr hoch, fällt jedoch schon während der ersten Pulse auf das Hintergrundniveau ab. Dieses

Verhalten kann durch eine anfänglich hohe Reaktionswahrscheinlichkeit und eine geringe Sauerstoffaufnahme erklärt werden. Es deutet darauf hin, dass nur chemisorbierter Sauerstoff auf der Oberfläche gebildet wird und ist in Einklang mit früheren Studien^[34–36] (die erwartete Bedeckung mit atomarem Sauerstoff ist unter diesen Bedingungen 0.25 Monolagen (ML) für Pd(111) und 0.5 ML für Pd(100), siehe Lit. [9, 12], zit. Lit.).

Bei höheren Versuchstemperaturen (500–600 K) zeigt sich ein überraschendes Verhalten: Die CO₂-Ausbeute ist beim ersten CO-Puls niedriger, doch auch bei den folgenden 50–100 CO-Pulsen entsteht noch CO₂. Insgesamt ist die Menge an gebildetem CO₂, die man durch Integration über alle Pulse erhält, deutlich größer. So wird bei einer Temperatur von 600 K im Vergleich zur Messung bei 400 K die fünffache Menge an Sauerstoff vom Katalysator abgegeben. Aus diesen Ergebnissen lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen:

a) Partielle Oxidation der Pd-Partikel: Die große Menge an Sauerstoff, die vom Katalysator aufgenommen wurde, kann nicht allein durch Chemisorption von Sauerstoff erklärt werden. Prinzipiell wäre es auch möglich, die Speicherung und Abgabe von Sauerstoff einer Oxidation bzw. Reduktion des Fe₃O₄-Trägers zuzuordnen, allerdings konnte in Titrationsexperimenten mit isotoptenmarkierten Trägerfilmen gezeigt werden, dass der Austausch von Sauerstoff mit dem Träger bei den in dieser Arbeit gewählten experimentellen Bedingungen sehr langsam ist.^[37] Daher erklären wir die Sauerstoffspeicherung mit der Bildung einer dünnen Pd-Oxidschicht auf den Pd-Partikeln. Es ist bekannt, dass auf Pd-Einkristallen Oberflächenoxide unter ähnlichen Bedingungen gebildet werden können.^[10–16] Kürzlich konnten die Strukturen dieser Oxide auf Pd(111)^[13] und Pd(100)^[14] durch theoretische und experimentelle Studien aufgeklärt werden.

Da die Sauerstoffdichte bei diesen Oxiden deutlich höher ist als im Falle einfacher Chemisorption, können diese Strukturen Sauerstoff speichern und abgeben (siehe z. B. Lit. [38]). Es ist allerdings zu erwarten, dass sich das Oxidationsverhalten kleiner Partikel von demjenigen von Einkristallen unterscheidet. Diese Unterschiede ergeben sich aus der Gegenwart unterschiedlich terminierter Facetten, niedrig koordinierten Adsorptionsplätzen an der Oberfläche, Gitterstörungen und der Metall-Träger-Grenzfläche. Die Bildung von Oberflächenoxiden auf den Pd-Partikeln kann auch mittels IRAS und CO als Testmolekül beobachtet werden.^[37] Für die hier diskutierten Ergebnisse ist wichtig, dass im Temperaturbereich zwischen 450–600 K Bereiche mit metallischer Pd-Oberfläche und Pd-Oberflächenoxide auf den Partikeln koexist-

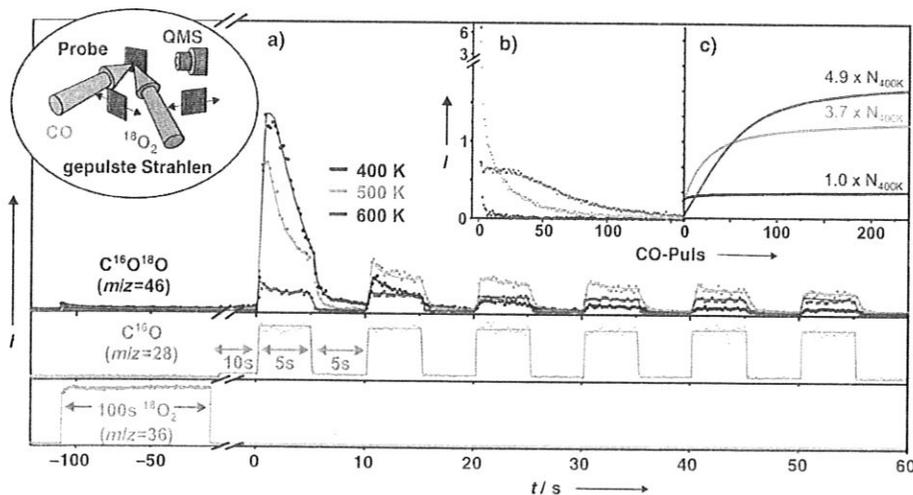


Abbildung 2. Gepulstes CO-Titrationsexperiment an der Pd/Fe₃O₄-Modellkatalysatoroberfläche nach ¹⁸O₂-Exposition bei verschiedenen Temperaturen: Zunächst wird die Oberfläche 100 s mit ¹⁸O₂ begast; nach einer Wartezeit (10 s) wird die Oberfläche CO-Pulsen (5 s Pulsdauer, 5 s Wartezeit) ausgesetzt, um den im Katalysator gespeicherten Sauerstoff in Form von CO₂ zu entfernen: a) CO₂-Bildungsgeschwindigkeit; b) CO₂-Ausbeute pro CO-Puls; c) gesamte CO₂-Ausbeute.

tieren. Der Anteil an metallischer Pd-Oberfläche nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

- b) **Reaktivität der partiell oxidierten Pd-Partikel:** Die niedrige Anfangsreaktionswahrscheinlichkeit nach der Oxidation bei 600 K zeigt, dass die Reaktionswahrscheinlichkeit für die CO-Oxidation auf den Oberflächenoxiden deutlich niedriger als auf der metallischen Oberfläche ist – daher kann die CO₂-Ausbeute für den ersten CO-Puls als die Menge an Sauerstoff interpretiert werden, die auf der metallischen Pd-Oberfläche chemisorbiert ist; bei höheren Oxidationstemperaturen nimmt die Menge an chemisorbiertem Sauerstoff wegen der zunehmenden Bedeckung der Pd-Oberfläche mit Oberflächenoxiden ab. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den bereits angesprochenen IRAS-Resultaten überein, die zeigen, dass bei einer Oxidationstemperatur von 600 K ein Großteil der Oberfläche oxidiert wird, bei 500 K dagegen nur ein sehr kleiner Teil. Dementsprechend kann die CO₂-Ausbeute der folgenden CO-Pulse der CO-Oxidation mit Sauerstoff aus der Oxidschicht zugeordnet werden. Zwei Aspekte sind hierbei besonders bemerkenswert: Zum einen fällt auf, dass die Menge an Sauerstoff in der Oxidschicht bei 500 K relativ groß ist, obwohl nur ein sehr kleiner Teil der Oberfläche oxidiert wird (Abbildung 2c). Wie später gezeigt wird, kann dies mit der Bildung einer Oxidschicht an der Grenzfläche zwischen den Pd-Partikeln und dem Trägeroxid erklärt werden. Zum anderen ist interessant, dass die CO₂-Ausbeute pro CO-Puls bei einer niedrigen Bedeckung der Oberfläche mit Oxiden (500 K) größer ist als bei einer hohen (600 K). Hieraus lässt sich schließen, dass CO nicht direkt mit dem Oberflächenoxid reagieren kann. Wir schlagen daher folgenden Reaktionsmechanismus vor: Das gebildete Pd-Oxid zersetzt sich langsam unter Abgabe von Sauerstoff, der anschließend auf die metallische Pd-Oberfläche migriert und dort mit adsorbiertem CO reagiert. Dieses Modell ist in Einklang mit den Ergebnissen gepulster CO-Titrations unter transienten Bedingungen.^[37] Das bei der Oxidation gebildete Pd-Oxid fungiert dabei als Speicher, der Sauerstoff für Reaktionen auf der metallischen Pd-Oberfläche bereitstellt.

In Anbetracht der bisher diskutierten Resultate stellt sich die Frage, welcher Teil der Metallteilchen zuerst oxidiert wird und wo die Speicherung des Sauerstoffs vornehmlich stattfindet. Um dieser Fragestellung nachzugehen, haben wir den Modellkatalysator mittels hochauflösender Photoelektronenspektroskopie (PES) mit Synchrotronstrahlung charakterisiert (Abbildung 3). Die Pd-3d_{5/2}-Region der sauberen Pd-Partikel vor der Oxidation besteht aus zwei Komponenten: Der ersten Komponente kann das metallische Pd im Volumen zugeordnet werden (Bindungsenergie BE = 335.0–335.1 eV), der zweiten das Pd an der Oberfläche und Grenzfläche zum Träger (BE = 335.3–335.6 eV, vergleiche z. B. mit Lit. [13,14]). Die Oberflächenempfindlichkeit der PES-Spektren kann durch Anpassen der Photonenenergie verändert werden. Bei höheren Photonenenergien ($h\nu$) wird die kinetische Energie der emittierten Elektronen und somit die mittlere Ausdringtiefe der Elektronen (λ) größer ($h\nu =$

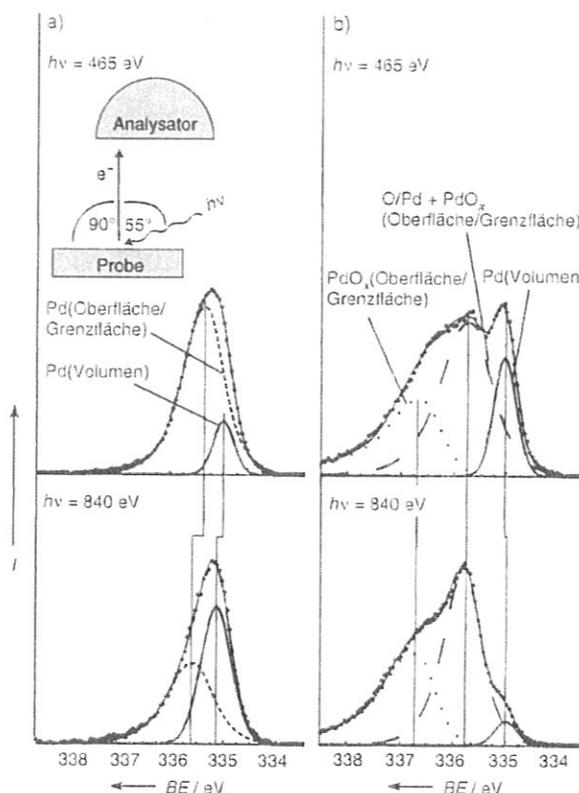


Abbildung 3. Hochauflösende Rumpfniveau-Photoelektronenspektren (HRCLS: high resolution core level spectra) der Pd-3d_{5/2}-Region nach Präparation des Modellkatalysators bei unterschiedlichen Photonenenergien: a) direkt nach dem Pd-Aufdampfen und Heizen im UHV auf 600 K; b) nach Sauerstoffexposition bei 600 K (Sauerstoffdosis: 3×10^{17} Moleküle/cm²).

465 eV, $\lambda = 4 \text{ \AA}$; $h\nu = 840 \text{ eV}$, $\lambda = 9 \text{ \AA}$,^[39]). Somit wird das PES-Spektrum bei höheren Photonenenergien weniger oberflächenempfindlich und aus diesem Grund das Signal der Volumenkomponente größer.

Nach der Oxidation bei 600 K (unter ähnlichen Bedingungen wie in den Molekularstrahlexperimenten) sind im PES-Spektrum zusätzliche Komponenten sichtbar, die charakteristisch für die Chemisorption von Sauerstoff und die Bildung von Oberflächenoxiden sind. Vergleicht man die BE mit hochauflösenden PES von Einkristallen,^[13,14] so kann man das Spektrum in drei Komponenten aufteilen: 1) ein Signal mit niedriger BE (335.0–335.1 eV) für metallisches Pd im Partikelvolumen, 2) ein Signal bei einer mittleren BE (ca. 335.7 eV), das metallischen Pd-Atomen mit direkter Bindung zu chemisorbiertem Sauerstoff sowie spezifischen Atomen der Oxidschicht zugeordnet werden kann und 3) eine Schulter bei hoher BE (ca. 336.6–336.7 eV), die Pd-Atome in der Oxidschicht repräsentiert. Eine detaillierte Zuordnung der PES-Banden ist wegen der großen Zahl unterschiedlicher Plätze für Pd-Atome bei trägerfixierten Modellkatalysatoren nicht möglich.

Aus den PES-Spektren können zwei wichtige Schlüsse gezogen werden: Zum einen kann aus der konstanten BE der Pd-Volumenkomponente gefolgert werden, dass das Pd im

Kern der Partikel immer noch metallisch ist. Aus diesem Grund kann, in Einklang mit aktuellen Arbeiten auf theoretischer Basis,^[16] ausgeschlossen werden, dass sich größere Mengen Sauerstoff im Pd-Gitter lösen. Bemerkenswert ist allerdings die abnehmende Intensität der metallischen Pd-Komponente in den Spektren mit zunehmender Photonenenergie (ähnliche Effekte wurden auch bei anderen Photonenenergien und Oxidationstemperaturen beobachtet). Hieraus kann geschlossen werden, dass die Pd-Oxidschicht keineswegs hauptsächlich an der äußeren Partikeloberfläche, d.h. an der Pd-Vakuum-Grenzfläche, sondern vornehmlich unterhalb der Partikel, d.h. an der Metall-Trägeroxid-Grenzfläche, gebildet wird. Als treibende Kraft vermuten wir eine Stabilisierung dieses Pd-Grenzflächenoxids durch Wechselwirkungen mit dem Eisenoxidträger. Diese Hypothese wird durch transiente Molekularstrahlexperimente gestützt, die zeigen, dass im dynamischen Gleichgewicht zwischen chemisorbiertem Sauerstoff und dem Oxid an der Grenzfläche die Oxidbildung bevorzugt wird.^[37] An Einkristallen erfolgt dagegen die Bildung von Oberflächenoxiden nur bei sehr hohen Sauerstoffbedeckungen.^[16] Außerdem erklärt die bevorzugte Oxidbildung an der Partikel-Träger-Grenzfläche auch die Ergebnisse der bereits angesprochenen Molekularstrahl- und IRAS-Experimente, bei denen bei 500 K die Speicherung größerer Sauerstoffmengen ohne eine substantielle Veränderung der metallischen Pd-Oberfläche beobachtet wurde.

Ein schematisches Modell des in dieser Arbeit diskutierten Mechanismus der Sauerstoffspeicherung und CO-Oxidation ist in Abbildung 4 dargestellt. Wir haben gezeigt, dass in einem Pd/Fe₃O₄-Modellkatalysator bei Temperaturen ab 500 K große Mengen an Sauerstoff reversibel in Form einer dünnen Pd-Oxidschicht gespeichert werden können. Diese Oxidschicht wird aufgrund einer thermodynamischen Stabilisierung primär an der Partikel-Träger-Grenzfläche gebildet. Bei drastischeren Oxidationsbedingungen, z.B. höherer Temperatur, kann auch die gesamte Pd-Oberfläche oxidiert werden. Zwischen den Pd-Oxidspezies und chemisorbiertem Sauerstoff auf der metallischen Pd-Oberfläche stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein. Daher ist es möglich, dass die Oxidschicht als Sauerstoffspeicher für chemische Oberflä-

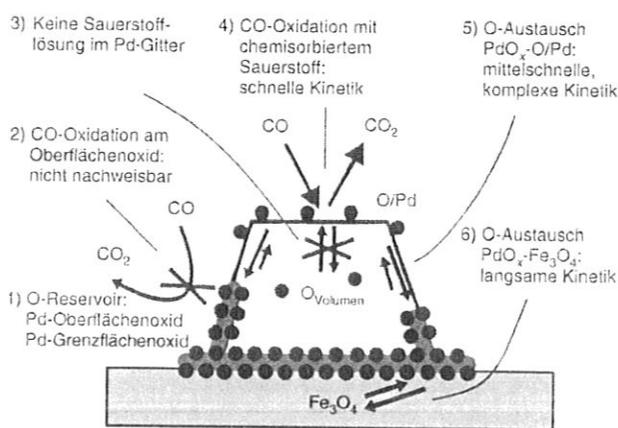


Abbildung 4. Mechanismus der Sauerstoffspeicherung und CO-Oxidation für den Pd/Fe₃O₄-Modellkatalysator.

chenreaktionen fungiert. Es konnte gezeigt werden, dass die CO-Oxidation mit chemisorbiertem Sauerstoff sehr schnell verläuft, während die Reaktivität der Oberflächenoxide gegen CO niedrig ist. Aus diesem Grund verläuft die CO-Oxidation über die Abgabe von Sauerstoff aus dem Grenzflächenoxid auf die metallische Pd-Oberfläche, wo der Sauerstoff mit adsorbiertem CO reagieren kann. Durch die Bildung des Pd-Oxids an der Grenzfläche können große Mengen an Sauerstoff im Katalysator gespeichert werden, ohne die metallische Pd-Oberfläche signifikant zu verändern. Es ist denkbar, dass ähnliche Speichermechanismen auch für andere trägerfixierte Metallkatalysatoren sowohl im Falle reduzierbarer als auch im Falle nichtreduzierbarer Trägeroxide zu beobachten sind.

Experimentelles

Sämtliche Experimente wurden in einer UHV-Molekularstrahlapparatur am Fritz-Haber-Institut (Berlin) durchgeführt, die die Überlagerung von bis zu drei Molekularstrahlen auf einer Probenoberfläche ermöglicht.^[33] Der CO-Strahl (Linde, 99.997%) wurde mittels zweifach differentiell gepumpter, auf Glas-Multikanalplatten basierender Strahlquellen nach Reinigung des Gases durch einen Filter (Mycrolis) erzeugt und mit einem computergesteuerten Shutter moduliert. Der ¹⁸O₂-Strahl (Campro Scientific, 95% ¹⁸O, 99.7% Reinheit) wurde durch eine dreifach differentiell gepumpte Überschall-expansion erzeugt und mit einem Magnetventil moduliert. Die Intensität des CO-Strahls betrug typischerweise 2.1×10^{14} Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, die ¹⁸O₂-Strahlintensität 4.6×10^{14} Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten stand ein automatisiertes Quadrupolmassenspektrometer zur Verfügung (ABB Extrel). PES wurde an BESSY II, Beamline UE52-PGM1, mit einem hochauflösenden 200 mm-Halbkugelanalysator (Scienta SES200) durchgeführt. Die Energieauflösung betrug ca. 100 meV bei einer Photonenenergie von $h\nu = 465$ eV und 165 meV bei $h\nu = 840$ eV.

Der ca. 100 Å dicke Fe₃O₄-Film wurde durch wiederholtes Aufdampfen von Fe (> 99.99%, Goodfellow) und Oxidieren auf Pt(111) epitaktisch aufgewachsen (Details findet man in Lit. [24–26]). Die Reinheit und Ordnung des Films wurde mit LEED (low energy electron diffraction) und IRAS von adsorbiertem CO (nur Molekularstrahlexperimente) geprüft. Die Pd-Partikel (> 99.99%, Goodfellow) wurden durch Aufdampfen aus der Gasphase (Pd-Bedeckung: 2.7×10^{15} Atome cm^{-2} , Proben temperatur 100 K) mit einer kommerziellen Elektronenstrahl-Verdampferquelle (Focus EMF 3) deponiert. Die Verdampferquelle wurde vor Gebrauch mit einer Schwingquarzwage kalibriert. Anschließend wurden die Partikel auf 600 K geheizt und durch wiederholte Oxidations-Reduktions-Zyklen bei 500 K stabilisiert.

- [1] G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, 1997.
- [2] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principle and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
- [3] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E. E. Latta, *Surf. Sci.* 1977, 65, 235.
- [4] R. Imbihl, J. E. Demuth, *Surf. Sci.* 1986, 173, 395.

- [5] S.-L. Chang, P. A. Thiel, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2071.
- [6] X. Guo, A. Hoffman, J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5787.
- [7] V. A. Bondzie, P. Kleban, D. J. Dwyer, *Surf. Sci.* **1996**, *347*, 319.
- [8] E. H. Voogt, A. J. M. Mens, J. W. G. O. L. J. Gijzeman, *Surf. Sci.* **1997**, *373*, 210.
- [9] F. P. Leisenberger, G. Koller, M. Sock, S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, B. Klötzer, K. Hayek, *Surf. Sci.* **2000**, *445*, 380.
- [10] V. A. Bondzie, P. H. Kleban, D. J. Dwyer, *Surf. Sci.* **2000**, *465*, 266.
- [11] G. Zheng, E. I. Altman, *Surf. Sci.* **2000**, *462*, 151.
- [12] G. Zheng, E. I. Altman, *Surf. Sci.* **2002**, *504*, 253.
- [13] E. Lundgren, G. Kresse, C. Klein, M. Borg, J. N. Andersen, M. De Santis, Y. Gauthier, C. Konvicka, M. Schmid, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 246103.
- [14] M. Todorova, E. Lundgren, V. Blum, A. Mikkelsen, S. Gray, J. Gustafson, M. Borg, J. Rogal, K. Reuter, J. N. Andersen, M. Scheffler, *Surf. Sci.* **2003**, *541*, 101.
- [15] E. Lundgren, J. Gustafson, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, A. Stierle, H. Dosch, M. Todorova, J. Rogal, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 046101.
- [16] M. Todorova, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 195403.
- [17] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl, *Science* **2000**, *287*, 1474.
- [18] B. L. M. Hendriksen, S. C. Bobaru, J. W. M. Frenken, *Surf. Sci.* **2004**, *552*, 229.
- [19] M. R. Basset, R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 811.
- [20] J. Hartmann, R. Imbihl, W. Vogel, *Catal. Lett.* **1994**, *28*, 373.
- [21] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231.
- [22] H.-J. Freund, M. Bäumer, J. Libuda, T. Risse, G. Rupprechter, S. Shaikhutdinov, *J. Catal.* **2003**, *216*, 223.
- [23] D. W. Goodman, *J. Catal.* **2003**, *216*, 213.
- [24] W. Weiss, W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* **2002**, *70*, 1.
- [25] C. Lemire, R. Meyer, V. Henrich, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2004**, *572*, 103.
- [26] R. Meyer, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Z. Phys. Chem.* **2004**, *218*, 2004.
- [27] M. P. D'Evelyn, R. J. Madix, *Surf. Sci. Rep.* **1984**, *3*, 413.
- [28] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 8842.
- [29] A. W. Kleyn, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 87.
- [30] S. Schauerermann, J. Hoffmann, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2532.
- [31] V. Johánek, S. Schauerermann, M. Laurin, J. Libuda, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3035.
- [32] J. Libuda, H.-J. Freund, *Surf. Sci. Rep.*, im Druck.
- [33] J. Libuda, I. Meusel, J. Hartmann, H.-J. Freund, *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 4395.
- [34] T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 1267.
- [35] L. Piccolo, C. Becker, C. R. Henry, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *164*, 156.
- [36] J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C. R. Henry, H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4669.
- [37] T. Schalow, B. Brandt, M. Laurin, J. Libuda, H.-J. Freund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [38] G. Zheng, E. I. Altmann, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1048.
- [39] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17*, 927.