



Steigerung der Wasserstoffproduktion in der Methanol-Dampfreformierung auf Kupfer durch Zink-unterstützte Wasseraktivierung

C. Rameshan^{1,3}, W. Stadlmayr¹, S. Penner¹, H. Lorenz¹, N. Memmel¹, M. Hävecker³, R. Blume³,
D. Teschner³, T. Rocha³, D. Zemlyanov², A. Knop-Gericke², R. Schlögl³, B. Klötzer^{1*}

¹Institut für Physikalische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 52A, 6020 Innsbruck (Österreich)

²Birck Nanotechnology Center, Purdue University, 1205 West State Street, West Lafayette, IN 47907-2057 (USA)

³Abteilung für Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

* Corresponding author: e-mail bernhard.kloetzer@uibk.ac.at

Received 16 September 2011; Revised 14 November 2011; Issue published online 13 March 2012

Keywords: Kupfer-Zink-Legierung; Methanol-Dampfreformierung; Oberflächenchemie; Röntgenphotoemissionsspektroskopie; Wasseraktivierung

Zum Betrieb von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFCs) in mobilen Anwendungen benötigt man eine effiziente Quelle von CO-freiem Wasserstoff. Um die technischen Probleme und Risiken, die mit der Benutzung, Lagerung und dem Transport von Wasserstoff verbunden sind, zu vermeiden, kann Methanol als praktischer und verfügbarer Energieträger für die Bereitstellung von H₂ verwendet werden. Ein zusätzlicher Vorteil ist die hohe Energiedichte von Methanol. Wasserstoff kann mittels der katalytischen Methanoldampfreformierung (MSR; methanol steam reforming) aus Methanol erzeugt werden: CH₃OH + H₂O → CO₂ + 3H₂. Dieser Prozess muss mit hoher CO₂/H₂ Selektivität durchgeführt werden, da es sonst zur Vergiftung der Brennstoffzellenanode durch CO kommt. Es sind bereits vielversprechende MSR-Katalysatoren mit entsprechender Selektivität verfügbar. Abgesehen von kupferbasierten Katalysatoren,^[1-2] haben aktuell auch der hoch MSR-aktive reduzierte Zustand von Pd/ZnO,^[3] mit einer speziell stabilen 1:1 intermetallischen PdZn-Phase, Aufmerksamkeit erregt.^[3-4] Aus diesem Grund haben wir kürzlich „inverse“ oberflächennahe intermetallische PdZn-Phasen studiert und gezeigt, dass dreidimensionale aktive/selektive PdZn-Ensembles sowohl die selektive Dehydrogenierung von Methanol steuern (wodurch die Produktion von CO verhindert wird), als auch eine effektive Wasseraktivierung bewirken.^[5] Die billigeren Cu/ZnO-Katalysatoren, ursprüng-

lich für die Methanolsynthese gedacht, bedürfen noch einiger Verbesserungen in Bezug auf Sinterstabilität, Selbstentzündung und Selektivität, um für die technische Anwendung geeignet zu sein. Die empirisch gestützte Entwicklung der Cu/ZnO-Katalysatoren war bisher auf die Präparation und Aktivierung einer besonders großen Cu⁰-ZnO Kontaktfläche gerichtet.^[6] Jedoch ist es bei technischen Katalysatoren sehr schwierig, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Wirksamkeit des Katalysators und der Rolle der Kontaktfläche zu finden. Es ist bekannt, dass Zn zu einer Verbesserung der gewünschten Eigenschaften führt, eine klare theoretische oder experimentelle Zuweisung dieses Effektes steht aber noch aus. Der Cu/ZnO Literatur kann man stattdessen scheinbar unvereinbare Erklärungsmodelle entnehmen, zum Beispiel das „Kupfer-Metall-Modell“,^[7] das „Special-Site-Modell“,^[8] das „Morphologie-Modell“,^[7,9] das „Spill-Over-Modell“,^[10] und nicht zuletzt, das „Cu-Zn-Legierungs-Modell“. ^[8,11] In der Realität wird vermutlich eine Kombination promotierender Effekte wirksam sein. Das Ziel unserer Studie ist, die Verbesserung der Wasseraktivierung durch Zink hervorzuheben. Dies wird durch kombinierte Ultrahoch-Vakuum- (UHV; ultra high vacuum) und Realdruck-Studien an „inversen“ Modell-Katalysatoren erreicht. Im Gegensatz zu Untersuchungen an Realkatalysatoren erlauben diese ein genaueres Studium des Segregationsverhaltens von Zn und den Veränderungen der

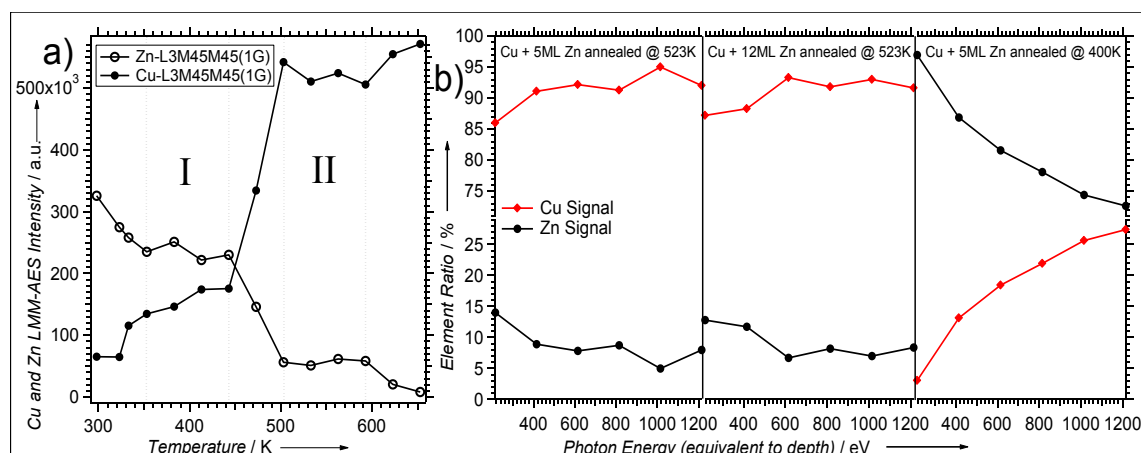


Abbildung 1: (a) Amplituden (a.u.) der differenzierten Zn-L₃M₄₅M₄₅ und Cu-L₃M₄₅M₄₅ Auger-Daten als Funktion der Heiztemperatur. Anfangs wurden 12 ML Zn bei ~300 K auf die saubere Cu-Folie aufgebracht und dann 5 min auf die jeweilige Temperatur getempert. (b) Atomprozent von Cu und Zn als Funktion der Analysentiefe, abgeleitet von den Cu2p und Zn2p XPS Signalen (Tiefenprofil durch Variation der Photonenenergie von 215 bis 1215 eV, entsprechend einer mittleren freien Weglänge von ~0.5 – 1.3 nm für die Photoelektronen). Präparationsbedingungen: 5 oder 12 ML Zn bei 300 K aufgedampft, dann Heizen auf 400K beziehungsweise 523K.

Redoxchemie von Cu und Zn. Dies bildet die Grundlage für die Identifizierung derjenigen mikrokinetischen Schritte, die zu erhöhter CO₂-Selektivität führen.

Es wurden verschiedene Messingproben sowie CuZn-Oberflächenlegierungen untersucht. Die Oberflächenlegierungen wurden durch Aufdampfen von Zn auf eine Kupferfolie und anschließender thermischer Behandlung hergestellt. Die kommerziellen Messingproben mit Zn-Gewichtsanteil zwischen 10% und 37% wurden durch Standard-Ultrahochvakuumtechniken gereinigt. Der jeweilige bimetallische Zustand vor der Reaktion wurde mittels tiefenaufgelöstem XPS und AES in Hinblick auf seine Zusammensetzung charakterisiert. Dann wurden quantitative kinetische MSR-Reaktionsstudien in einem UHV-kompatiblen Zirkulationsreaktor aus Glas bei Drücken zwischen 10⁻¹⁰ und 1000 mbar durchgeführt. Die MSR-Reaktion wurde analog dazu auch „in situ“ durch Massenspektrometrie und Röntgenphotoemissions-spektroskopie bei realitätsnahen Katalysebedingungen (AP-XPS; ambient pressure X-ray photoemission spectroscopy) am HZB/BESSY II Synchrotron untersucht (für Details siehe experimenteller Abschnitt in der Zusatzinformation). Auf Basis dieser Messungen konnten wir zeigen, dass die CO₂-Selektivität und MSR-Aktivität stark von der verfügbaren Cu(Zn)⁰/Zn(ox)-Grenzfläche abhängen, welche sich unter dem Einfluss der MSR Gasphase, von einer geeigneten oberflächennahen „Präkatalysator“-Legierung ausgehend, durch partielle oxidative Zn-Segregation bildet. Entscheidend für die Maximierung der Cu(Zn)⁰/Zn(ox)-Grenzfläche und damit der CO₂-Aktivität ist dabei die genaue Einstellung des ursprünglichen Zinkgehalts. Die Wasseraktivierung und Totaloxidation von Methanol zu CO₂ wird auf einer reinen, thermisch ausgeheilten und strukturell relaxierten Kupferfolie unterdrückt, die somit einen besonders unreaktiven Zustand des Kupfers darstellt

(für eine Diskussion über verschiedene Cu-Aktivatoren außer Zn siehe Zusatzinformation S5). Aber auch zu zinkreiche Oberflächenlegierungen sowie alle untersuchten Messingproben zeigten vollständige Deaktivierung durch Bildung einer flächendeckenden Zn(ox)-Passivschicht. Durch systematische Variation des Zinkgehaltes und der Heiztemperatur konnte die aktivste und selektivste Präparation identifiziert werden. Sie wird durch thermisches Aufdampfen von fünf bis zwölf Monolagen Zink auf die Kupferfolie bei 300 K, gefolgt von Tempern im Vakuum auf 523 K für 10 min, erreicht. Um diesen optimalen bimetallischen „Präkatalysator“ zu charakterisieren, wurden fünf beziehungsweise zwölf Monolagen unter UHV-Bedingungen auf eine saubere Cu-Folie bei 300 K aufgebracht und anschließend schrittweise bis 653 K geheizt. Die entsprechenden Auger-Elektron-Spektren (AES; Auger electron spectroscopy) sind in Abbildung 1a dargestellt. Zwei Stabilitätsbereiche sind erkennbar. Wird die Probe auf eine Temperatur von circa 400 K geheizt, ist die Zinkkonzentration in den obersten Atomlagen der Probe annähernd vier Mal so groß, als wenn auf über 500 K geheizt wird. Das Cu:Zn-Intensitäts-Verhältnis von circa 9:1 nach Heizen auf 500 K beziehungsweise 600 K kann dazu benutzt werden, den durchschnittlichen Zn-Gehalt der durch AES sichtbaren, oberflächennahen Regionen abzuschätzen (kinetische Energien der LMM Auger Übergänge: 920 eV (Cu) und 994 eV (Zn), IMFP ~ 1,4 nm für Cu, ~1,6 nm für Zn bei 900-1000eV^[12]). Unter der Annahme eines sehr flachen Zn-Konzentrationsgradienten, welcher durch die XPS-Tiefenprofil-Daten in Abbildung 1b bestätigt wird, können die AES-Ergebnisse einfach ausgewertet werden. Darüber hinaus können die relativen AES-Empfindlichkeiten von Cu und Zn durch die Cu2p- und Zn2p-XPS Wirkungs-querschnitte angenähert werden, da die Anregung der Auger-Übergänge mit MgK_α-Strahlung

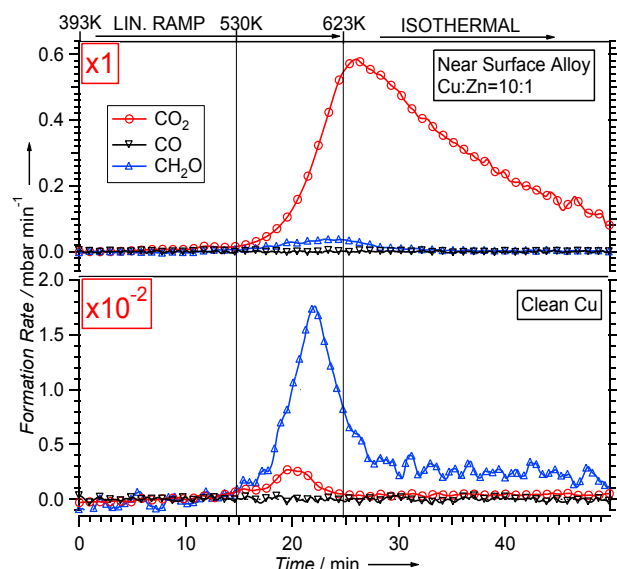


Abbildung 2: Temperatur-programmierte MSR-Reaktion auf der CuZn~10:1 Oberflächenlegierung (oben) verglichen mit der reinen Kupferfolie (unten). Reaktionsbedingungen: 12 mbar Methanol, 24 mbar Wasser, 977 mbar He; lineare Temperaturrampe (9,0 K/min) bis 623 K, dann isotherme Reaktion für 25 min. Die Abnahme der CO₂-Bildungsrate in der isothermen Region ist auf den sukzessiven Verbrauch der Reaktanden zurückzuführen (Methanolumsatz nach 50 min: ~85%)

erfolgte. So wurde ein Cu:Zn-Verhältnis von etwa 10:1 für den relativ engen mittels AES analysierten Oberflächenbereich festgestellt. Da zwölf Monolagen Zn bei diesem Verhältnis einer Legierungsdicke von ~31 nm (~12*10³*0,26 nm) entsprechen, kann ein Konzentrationsgradient innerhalb der ersten paar Atomlagen und jede gradientenabhängige Intensitätsabschwächung vernachlässigt werden. Dieselbe Vorgehensweise führt bei der auf 400 – 450 K geheizten Probe zu einem Cu/Zn Verhältnis von ~45:55 und weist somit auf das Vorliegen einer b-Messingschicht hin (Bereich I in Abbildung 1a), welche oberhalb von 450 K thermisch instabil wird. Der Übergang von oberflächennahem b-Messing zu a-Messing findet zwischen 450 und 500 K statt (Bereich II in Abbildung 1a). Zwischen 500 und 600 K kann man in Abbildung 1 einen Bereich ausmachen, in welchem oberflächennahes a-Messing thermisch stabil ist. Die im Vergleich zu Bulkmaterialien starke Verschiebung der Stabilitätsbereiche zu niederen Temperaturen kommt durch die Gegenwart des praktisch „infiniten“ Cu-Substrates zustande, welches als „Diffusionssenke“ Zn aufnehmen kann. Um die obige Quantifizierung des Zinkgehaltes zu unterstützen, wurden XPS-Messungen mit variabler Ausdringtiefe durchgeführt. In Abbildung 1b sieht man die großen Unterschiede in der Zn-Verteilung innerhalb der ersten Lagen, je nachdem, ob man 5 ML Zn auf ~450 K oder über 503 K heizt, gefolgt von Luftkontakt bei ~298 K. Heizt man 5 oder 12 ML auf 523 K, wird die CuZn~10:1 Abschätzung aus Abbildung 1 im Wesentlichen unterstützt, lediglich die äußersten Lagen zeigen eine leichte oxidative Anreicherung von Zn.

Die MSR-Aktivität und -Selektivität der CuZn~10:1 Legierung wurde daraufhin quantitativ mittels temperatur-programmierter Reaktion in einer UHV-kompatiblen Hochdruckzelle, welche als Zirkulationsreaktor unter realitätsnahen Bedingungen betrieben wurde, mit reinem Cu verglichen. Abbildung 2 zeigt, dass der CuZn~10:1 Katalysator in der Lage ist, CH₃OH und H₂O rasch in CO₂ und CH₂O (Formaldehyd) umzuwandeln, ohne messbare CO Produktion im gesamten Temperaturbereich von 530 bis 623 K (623 K ist die obere Grenze im Zirkulationsreaktor). Im Gegensatz dazu wird auf reinem Kupfer unter diesen Bedingungen praktisch keine Umwandlung von Methanol beobachtet.

Eine Aktivierungsenergie von circa 93 kJ/mol für die CO₂ Bildung wurde aus dem anfänglichen Ratenanstieg abgeschätzt (siehe Zusatzinformationen, Abbildung S1). Beide Katalysatoren erzeugen in gewissem Ausmaß bei ungefähr 600 K CH₂O, aber nur die CuZn~10:1 Legierung zeigt eine hohe Aktivität und Selektivität für CO₂. Reines Kupfer katalysiert die selektive Dehydrogenierung von Methanol zu Formaldehyd, daher bestimmt das Verhältnis von Dehydrogenierung zu nachfolgender Totaloxidation durch Wasser das Produktverhältnis CH₂O:CO₂. Eine starke kinetische Behinderung der Wasseraktivierung auf sauberem, unaktiviertem Kupfer kann so die großen Unterschiede zum CO₂-aktiven CuZn System erklären.

Die MSR-induzierte oxidative Segregation auf der anfänglichen CuZn~10:1 Legierung beim gewähltem Reaktionsdruck und Temperaturen zwischen 300 und 543 K wird in Abbildung 3 durch die Zn3d und Cu3d *in-situ*-Valenzband-XPS-Spektren veranschaulicht. Ausgehend vom bimetalischen Zustand bei 300 K (Abbildung 3a), führt ein Heizen auf 453 K bereits zu einer Verschiebung des Zn3d Signals zu höheren Bindungsenergien und zu einem ausgeprägten Anstieg der Zn3d Intensität relativ zum Cu3d Signal. Das weist auf den Beginn der oxidativen Segregation von Zn an die Oberfläche hin. Diese graduelle Umwandlung vom bimetalischen Zustand in einen gemischten Zn(Bimetall)-Zn(Ox) Zustand nimmt bis 543 K zu, wie der entsprechenden Peakzerlegung des jeweiligen Zn3d Signals in Abbildung 3b entnommen werden kann. Bei 550 K wird ein etwa gleicher Beitrag von bimetalischem und oxidiertem Zn erreicht (die Details des Peakzerlegungssprozesses sind in der Zusatzinformation S2 wiedergegeben). Die Tatsache, dass das Zn3d/Cu3d Verhältnis sich beim Heizen von 300 auf 543 K von ~0,13 auf ~0,36 ändert, wird durch eine ausgeprägte Benetzung von Cu(Zn)⁰ durch Zn(ox) interpretiert, und nicht als reines dreidimensionales Wachstum von dicken ZnO Inseln, da diese bei hn=130eV wesentlich schlechter nachgewiesen werden sollten. Die ungefähr gleichen Beiträge von oxidiertem und bimetalischem Zn, in Verbindung mit dem ausgeprägten Zn/Cu Intensitätsmaximum bei 543 K, deuten darauf hin, dass im gebildeten aktiven Zustand die Zn(ox)-Lage das bimetalische Cu(Zn)⁰ nur teilweise blockiert und sich eine große Zahl von aktiven Plätzen an der Cu(Zn)⁰-Zn(ox) Grenzfläche bildet. Bei 543 K ist auch der starke

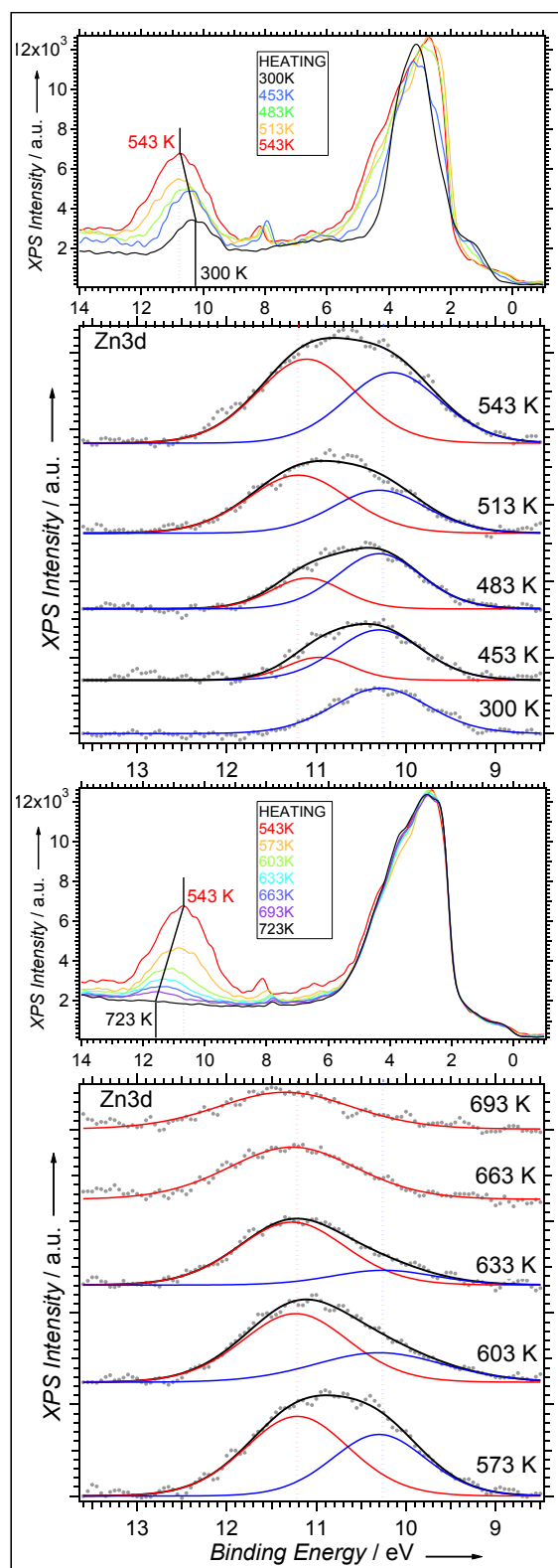
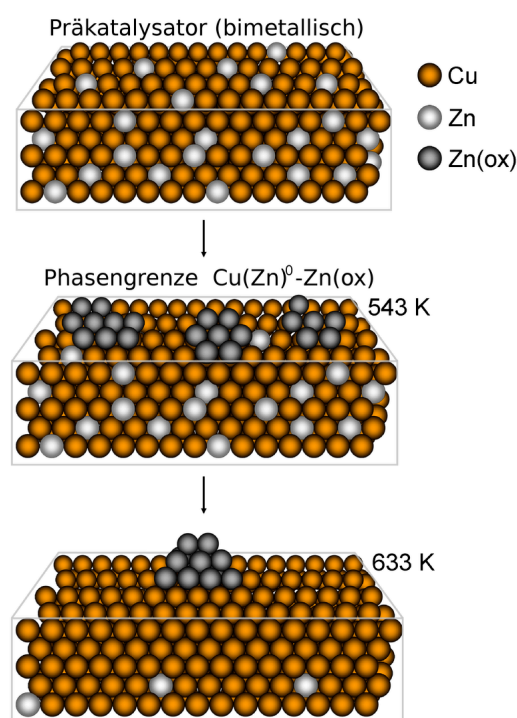


Abbildung 3: (a) und (c): AP-XPS Spektren (Zn3d und Cu3d Region) aufgezeichnet mit $h\nu=130\text{eV}$ *in situ* während MSR (0,12 mbar Methanol + 0,24 mbar Wasser) ausgehend von CuZn~10:1. Zn3d Peakzerlegung in (b) und (d): rot, BE~11,2 eV: Zn(ox); blau, BE~10,25 eV: bimetallesches CuZn (Details zur Zn3d Bindungsenergie und Intensitätstrends in der Zusatzinformation S2).

Anstieg der CO_2 -Bildung auf dem anfänglichen CuZn~10:1 zu finden, wie in Abbildung 2 (oben) gezeigt.

Jedoch müssen die genaue räumliche Verteilung von Zn(ox) (lokale Ensembles, welche nur aus einigen Atomen bestehen, oder ausgedehnte, weitgehend flache Inseln) und die dominierende Zn Koordinationschemie (Verteilung von Zn-Cu⁰, Zn-O und Zn-OH Bindungen) noch im Detail untersucht werden.

Bei Temperaturen oberhalb von 543 K wird eine fortschreitende Verminderung der Zn Signalintensität in den Abbildungen 3c und 3d beobachtet, während die Position des Bindungsenergiemaximums des Zn3d Signals sich weiter zu höheren Werten, bis zu ~11,5 eV, bewegt. Das komplette Verschwinden der bimetalleschen Zn-Komponente ist bei 633 K in Abbildung 3d sichtbar, während das vollständige Verschwinden allen Zinks bei 723 K im Spektrum in Abbildung 3c auftritt. Da mehrere Prozesse denkbar sind, welche die Menge von oberflächen-nahen Zink vermindern (dreidimensionales Clustern von Zn(ox), Reduktion von Zn(ox) zu Zn⁰, entweder gefolgt von Desorption oder Diffusion ins Innere des Substrates), können wir momentan nur eine Kombination der genannten Prozesse vorschlagen. Unabhängig davon bedeutet aber ein Absinken der Zn Intensität im Vergleich zu Cu⁰ stets einen Verlust von aktiven Cu⁰-Zn(ox) Spezies.



Schema 1: Oben: Präkatalysator nach der Präparation; CuZn~10:1 bimetallesch. Mitte: bester aktiver "in situ" Oberflächenzustand mit optimaler Benetzung von Cu(Zn)⁰ durch Grenzflächen-Zn(ox). Unten: Hochtemperatur-Zustand nach starkem Zn-Verlust durch Bildung dreidimensionaler Zn(ox) Cluster und/oder Zn-Bulk-Diffusion und/oder Desorption von Zn⁰.

Speziell muß darauf hingewiesen werden, dass unter Reaktionsbedingungen keinerlei oxidiertes Kupfer im XPS nachgewiesen werden konnte (so wird zum Beispiel in den Abbildungen 3a und 3c nur ein weitgehend invarianter „metallischer“ Cu3d Bereich beobachtet).

Dies wird auch durch den Trend in der O1s Intensität unterstützt, welcher eng dem Verhalten der Zn(ox)-Intensität folgt (für eine genauere Analyse siehe Zusatzinformation S4). Weiters wird die zwischen 453 und 723 K beobachtete O1s-Verschiebung zu höheren Bindungsenergien (von 531,2 zu 533 eV) als Folge eines steigenden Anteils von hydroxylierten Oberflächenspezies (ZnO ~531,6 eV vs. Zn(OH) ~533,5 eV,^[13] Cu-OH ~531,9 eV und adsorbiertes Wasser ~533,0 eV^[14]) interpretiert. Die unterexponentielle Abhängigkeit der Reformieraktivität von der Temperatur oberhalb von 633 K wird durch eine kontinuierliche Umwandlung der aktiven Cu(Zn)⁰/Zn(ox) Spezies in eine weniger aktive, zinkärmere, aber teilweise hydroxylierte Cu⁰ Spezies, gedeutet. Da bei ungefähr 700 K der Zinkanteil der Oberfläche gegen 0 geht (siehe Abbildung 3c), wird die verbleibende Reformiertrate, gepaart mit einer Bindungsenergie von 533 eV für O1s, auf eine durch die vorhergehende Behandlung aktivierte Kupferfolie zurückgeführt, welche von relativ wenigen reaktiven OH-Gruppen bedeckt ist (für Details siehe Zusatzinformation S5).

Zusammenfassend scheint der CuZn~10:1 „Präkatalysator“-Zustand genau die richtige Menge an oberflächennahem Zn für die MSR-induzierte Segregation bereitzustellen, um eine Submonolagen-Zn(ox)-Bedeckung und damit eine hohe Zahl von Cu(Zn)⁰/Zn(ox)-Grenzflächenplätzen bei ~550 K zu enthalten, wie in Schema 1 veranschaulicht wird.

Dies führt wiederum zu optimalen Bedingungen für eine bifunktionale Arbeitsweise des Katalysators: Cu(Zn)⁰-Bereiche führen bevorzugt zu selektiver Methanol-Dehydrogenierung, während redoxaktive Cu(Zn)⁰-Zn(ox) Bereiche^[8,15] bei der Aktivierung von Wasser und dem Transfer von Hydroxid oder Sauerstoff auf letztere eine große Rolle spielen. Damit sind optimale Bedingungen für eine hohe CO₂ Aktivität und Selektivität gegeben. Auf

einer sauberen und nicht aktivierten Cu Folie endet die Dehydrogenierung mit Formaldehyd, aber ebenso führt vollständiges Blockieren des Cu⁰ durch Zn(ox) zur Deaktivierung.

Eine Perspektive für zukünftige Studien ist die Aufklärung des genauen Reaktionsmechanismus der CO₂-Bildung aus Formaldehyd und aus von Wasser abgeleiteten O und OH Spezies. Bisher konnten Intermediate wie Dioxomethylen^[16-17] und Hydroxymethoxy, welche kürzlich zwischen Ameisensäure und Formaldehyd auf der Cu⁰ Oberfläche vorgeschlagen wurden,^[18] weder nachgewiesen noch ausgeschlossen werden. Daher ist es wichtig, die Aufmerksamkeit nicht nur auf bimetallische Cu(Zn)⁰ Plätze, sondern auch auf Cu(Zn)⁰/Zn(ox) und Zn(ox)-Grenz- und Oberflächenplätze zu richten. Des Weiteren sollte die genaue Rolle der Reaktionsintermediate auf den (bi)metallischen, oxidischen und Grenzflächenplätzen genauer studiert werden. Sowohl für die Zn-modifizierte^[8] als auch die mit O_{ads} modifizierte Cu(111) Fläche^[19] wurde eine erhöhte Reaktivität spezifischer Formiate berichtet. Die hohe spezifische Methanolsyntheseaktivität der Cu/ZnO Katalysatoren wurde weiters der Bildung von α-Messing zugeschrieben^[20]. In diesem Zusammenhang wurde von „verbrückten“ Formiat Spezies an speziellen Cu-Zn Plätzen berichtet.^[21]

Da die größten Vorteile unseres Modellsystems sowohl eine hohe Anzahl und auch eine große räumliche Nähe der bifunktionalen aktiven Oberflächenregionen sind, möchten wir auf mögliche Implikationen zur gezielten Einstellung der MSR-Selektivität bei Cu-Zn-basierten Realkatalysatoren hinweisen. Ausgehend von der kontrollierten Zn(ox)-Segregation aus genügend verdünntem bimetallicen Zink in Kupfer scheint es möglich, eine ähnliche Cu(Zn)⁰-Zn(ox) Oberflächenmikrostruktur zu bilden, welche eine gezielte Verbesserung der Formaldehyd-Totaloxidation, kombiniert mit verbesserter Decarboxylierungs-Selektivität von Cu-Zn-gebundenen Formiat Spezies, ermöglichen sollte.

References

- [1] a) J. Argell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-Cabrera, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* **2003**, 219, 389; b) M. Behrens, S. Kissner, F. Girgsdies, I. Kasatkin, F. Hermerschmidt, K. Mette, H. Ruland, M. Muhler, R. Schlögl, *Chem. Commun.* **2011**, 47(6), 1701.
- [2] H. Purnama, F. Girgsdies, T. Ressler, J.H. Schattka, R.A. Caruso, R. Schomäcker, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2004**, 94 (1-2), 61.
- [3] N. Iwasa, N. Takezawa, *Top. Catal.* **2006**, 22, 215.
- [4] S. Penner, B. Jenewein, H. Gabasch, B. Klötzer, D. Wang, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, K. Hayek, *J. Catal.* **2006**, 241, 14.
- [5] C. Rameshan, W. Stadlmayr, C. Weilach, S. Penner, H. Lorenz, M. Hävecker, R. Blume, T. Rocha, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, N. Memmel, D. Zemlyanov, G. Rupprechter, B. Klötzer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3224.
- [6] I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7465.
- [7] J.D. Grunwaldt, A.M. Molenbroek, N.Y. Topsøe, H. Topsøe, B.S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, 194, 452.
- [8] J. Nakamura, Y. Choi, T. Fujitani, *Top. Catal.* **2003**, 22, 277.
- [9] K.C. Waugh, *Catal. Lett.* **1999**, 58, 163.
- [10] M.S. Spencer, *Catal. Lett.* **1998**, 50, 37.
- [11] M. Sano, T. Adaniya, T. Fujitani, J. Nakamura, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7627.
- [12] S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kimura, K. Goto, S. Ichimura, C.J. Powell, *Surf. Interface Anal.* **2005**, 37, 833.

- [13] M. Kunat, St. Gil Girol, U. Burghaus, Ch. Wöll, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 14350.
- [14] I. Platzman, R. Brenner, H. Haick, R. Tannenbaum, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 1101.
- [15] T.V. Herwijnen, W.A.D. Jong, *J. Catal.* **1974**, 34, 209.
- [16] Z.-M. Hu, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313(1,2), 14.
- [17] K. Takahashi, N. Takezawa, H. Kobayashi, *Appl. Catal.* **1982**, 2(6), 363.
- [18] L.C. Grabow, M. Mavrikakis, *ACS Catalysis* **2011**, 1(4), 365.
- [19] Y. Yang, C.A. Mims, R.S. Disselkamp, J.-H. Kwak, C.H.F. Peden, C.T. Campbell, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 17205.
- [20] a) M.S. Spencer, *Surf. Sci.* **1987**, 192, 323; b) M.S. Spencer, *Surf. Sci.* **1987**, 192, 329; c) M.S. Spencer, *Surf. Sci.* **1987**, 192, 336.
- [21] a) J.E. Bailie, C.H. Rochester, G.J. Millar, *Catal. Lett.* **1995**, 31, 333; b) K.M.V. Bussche, G.F. Froment, *Appl. Catal. A* **1994**, 112, 37.