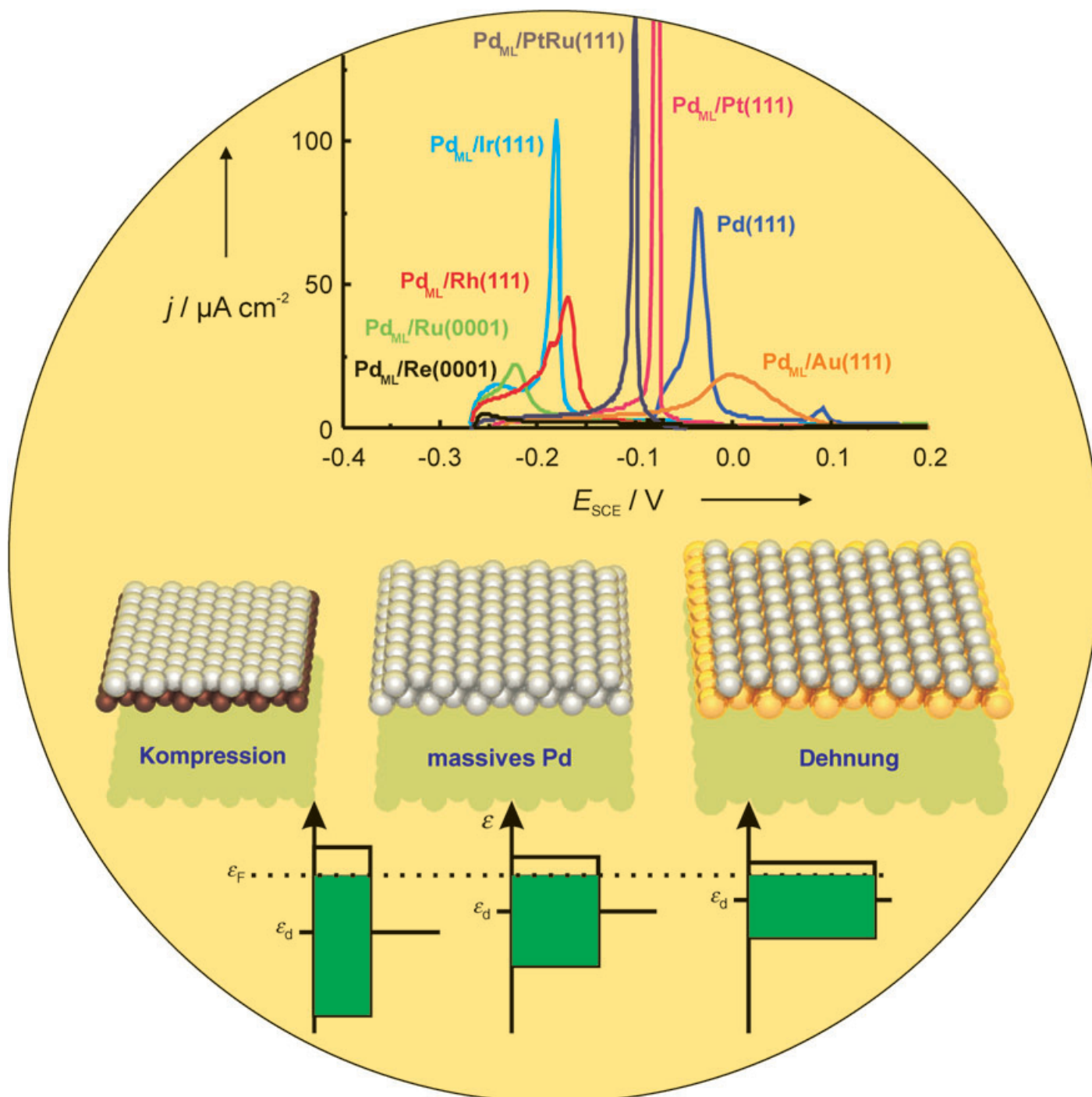


Zuschriften



Durch Abscheiden von Palladium auf einkristallinen Substraten bilden sich pseudomorphe Monoschichten, die je nach der Gitterkonstante des Substrats komprimiert oder gedehnt sind und auf diese Weise veränderliche Eigenschaften zeigen, z.B. bei der Adsorption von Wasserstoff. Elektrochemische Studien hierzu präsentieren L. A. Kibler et al. auf den folgenden Seiten.

Elektrochemie

Gezielte Veränderung der katalytischen Aktivität einer Palladium-Monoschicht durch Dehnung oder Kompression**

Ludwig A. Kibler,* Ahmed M. El-Aziz, Rüdiger Hoyer und Dieter M. Kolb

Ein Ziel in der modernen Elektrochemie ist das Verständnis grundlegender Beziehungen zwischen der Oberflächenstruktur eines Elektrodenmaterials und dessen katalytischer Aktivität für eine gegebene Reaktion.^[1] Wegen der Beschränkungen vieler experimenteller Methoden müssen katalytische Phänomene in der Regel mit Modellreaktionen an wohlgeordneten Metalloberflächen durchgeführt werden, will man aussagekräftige Gesetzmäßigkeiten formulieren. Solche Modelluntersuchungen können zu einem umfassenden Verständnis von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen beitragen. Des Weiteren werden Modelloberflächen in der Theorie verwendet, um grundlegende Prinzipien und Trends in der Katalyse zu beschreiben (z.B. durch Dichtefunktionalrechnungen).^[2]

Als Modelloberflächen werden meist Einkristallelektroden eingesetzt, die durch ihre chemische Zusammensetzung, die kristallographische Orientierung sowie die Art und Zahl der Oberflächendefekte eindeutig charakterisiert sind. Alle diese Parameter sind von entscheidender Bedeutung für die Kinetik von Elektrodenreaktionen, die im Allgemeinen über die Adsorption von Zwischenstufen verlaufen.^[3,4]

In den vergangenen Jahren ist der Einfluss der Dehnung oder Kompression einer Oberfläche für Anwendungen in der Oberflächenchemie und Elektrochemie immer interessanter geworden, besonders weil man die katalytische Aktivität von technischen Prozessen möglichst fein regulieren will.^[5–7] Experimentell sind solche Oberflächen durch Abscheiden eines Metalls auf einkristallinen Substraten mit unterschiedlicher Gitterkonstante zugänglich. Im Fall von Palladium bilden sich (1 × 1)-kommensurable, also pseudomorphe Monoschichten; diese sind das Thema der vorliegenden Zusage.

Seit Anfang der 90er Jahre ist bekannt, dass Palladium andere chemische und physikalische Eigenschaften annimmt, wenn es in dünnen Schichten auf Oberflächen der frühen Übergangsmetalle abgeschieden wird.^[8–10] War die physikalische Ursache dieser Modifizierung zunächst einige Zeit umstritten,^[11] so gilt heute eine Umhybridisierung des d-

Bandes des Substrates ohne einen großen Ladungsaustausch zwischen den Metallen als Hauptgrund für dieses Phänomen.^[11]

Kürzlich durchgeführte Dichtefunktionalrechnungen ergaben, dass die elektronischen Eigenschaften einer Oberfläche durch Änderung der Atomabstände beträchtlich modifiziert werden können, z.B. in einer pseudomorphen Schicht.^[12–18] Dieser Effekt wird auf die veränderte energetische Lage des so genannten d-Bandzentrums zurückgeführt, welche die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche bestimmt.^[13] Folgerichtig beeinflusst die Geometrie des Oberflächengitters auch die Bindungsstärke zu Adsorbaten. Manche der berechneten Strukturen sind jedoch experimentell nicht zugänglich oder unter realen Bedingungen nicht stabil. Koper et al. berechneten sogar die Adsorptionseigenschaften einer isolierten Platin-Monoschicht in Abhängigkeit von der Gitterkonstante.^[19] Auf diese Weise konnte die Auswirkung einer reinen lateralen Dehnung bestimmt werden, da hier der elektronische Einfluss der Unterlage ausgeschlossen wurde.

Experimentell wurde der Einfluss von lokaler Dehnung und Kompression, ausgelöst durch kleine Argonbläschen unter der Oberfläche, auf die Adsorptionsstärke von Sauerstoff durch Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht.^[20] Andere Methoden wie Photoelektronen-^[10] oder Schwingungsspektroskopie^[21] zeigen die veränderten Eigenschaften von pseudomorphen Schichten auf. Mit diesen Methoden können allerdings lediglich indirekte Informationen über Adsorptionsstärken erhalten werden.

Der Einfluss von lateraler Dehnung oder Kompression in metallischen Schichten wurde für elektrochemische Reaktionen trotz seiner großen praktischen Bedeutung bislang noch nicht systematisch untersucht, und nur in wenigen Fällen wurde die pseudomorphe Struktur als bestimmender Parameter für die katalytische Aktivität in Betracht gezogen.^[5,7,22] Elektrochemische Untersuchungen mit epitaktisch gewachsenen Palladiumschichten auf Au(111) zur Adsorption und Absorption von Wasserstoff,^[23] Oxidation von Ameisensäure,^[5,22] Reduktion von Sauerstoff^[24] sowie die Oxidation von Formaldehyd^[25] und Kohlenmonoxid^[4] ergaben alle eine ausgeprägte Abhängigkeit der Aktivität von der Dicke der ultradünnen Palladium-Filme.

Wir stellen hier eine vergleichende elektrochemische Untersuchung mit pseudomorphen Palladium-Monoschichten auf sieben unterschiedlichen Einkristallelektroden mit hexagonaler Oberflächengeometrie vor. Die Experimente belegen in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen,^[13] dass die elektrochemischen Eigenschaften von einer (1 × 1)-Palladium-Monoschicht in Abhängigkeit von der Gitterkonstante verändert werden können; dazu werden die Adsorption von Wasserstoff und die Elektro-Oxidation von Ameisensäure herangezogen.

Zunächst wurde die Oberfläche eines Palladium-Einkristalls durch sorgfältiges induktives Tempern und Abkühlen im Inertgasstrom präpariert. Das elektrochemische Verhalten der so erhaltenen, sauberen und wohlgeordneten^[4,26] massiven Pd(111)-Elektrode in 0.1M H₂SO₄ lässt sich am einfachsten durch ein Cyclovoltammogramm charakterisieren (Abbildung 1). Bei Potentialen positiv von 0.6 V (alle Potentiale

[*] Dr. L. A. Kibler, Dr. R. Hoyer, Prof. Dr. D. M. Kolb
Abteilung Elektrochemie
Universität Ulm
89069 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-50-25409
E-mail: ludwig.kibler@chemie.uni-ulm.de

Dr. A. M. El-Aziz
National Research Center
Physical Chemistry Department
El-Tahrir Street 12622 Dokki, Cairo (Ägypten)

[**] Unsere Arbeiten wurden durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

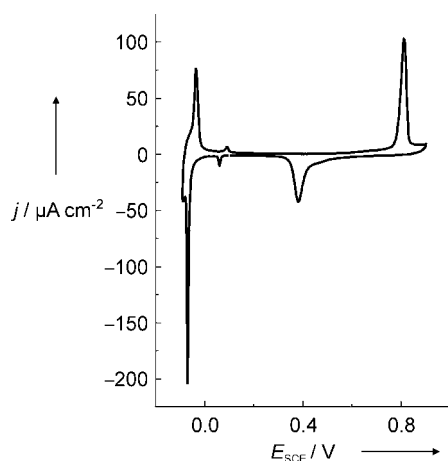


Abbildung 1. Cyclovoltammogramm für eine saubere, wohlgeordnete Pd(111)-Elektrode in 0.1 M H_2SO_4 . Potentialvorschub $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Die Kurve zeigt den ersten Zyklus ab 0.1 V gegen SCE zunächst in negative Richtung.

wurden gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE) gemessen und sind immer auf diese Referenz bezogen) beginnt die Oxidation der Oberfläche mit einem anodischen Strompeak bei 0.8 V. Dieser Potentialbereich wird für die Experimente vermieden, da während der Reduktion des entstandenen Oxids bei 0.4 V irreversibel Defekte auf der Oberfläche gebildet werden.^[27] Negativ von null Volt ist das elektrochemische Verhalten von Palladium von der Wasserstoffabsorption ins Volumen des Metalls dominiert. Im Falle einer gut geordneten Pd(111)-Oberfläche wird ein scharfer Peak bei -0.07 V für die gleichzeitige Adsorption von Wasserstoff und Desorption von Sulfat beobachtet.^[28,29] Der kleine Peak bei $+0.09 \text{ V}$ in Abbildung 1 wird der Bildung einer geordneten Sulfatschicht auf Pd(111) zugeordnet.^[29]

Pseudomorphe Palladium-Monoschichten sind leicht durch elektrochemische Abscheidung zugänglich. Die Abscheidung einer Monoschicht wurde sehr intensiv für Palladium auf Au(111),^[23,30,31] Pt(111)^[5,27,32,33] und kürzlich auch auf Rh(111),^[34] Ru(0001),^[35,36] Ir(111), Re(0001) und PtRu(111) untersucht.^[36] Üblicherweise wird Palladium auf diesen Einkristalloberflächen aus saurer PdCl_2 - oder PdSO_4 -Lösung abgeschieden. Dabei wird eine Monoschicht entweder durch Unterpotentialabscheidung wie im Fall von Au-, Pt- oder Rh-Oberflächen oder durch kontrollierte Auflösung einer Multischicht gebildet (Ru, Ir, Re). Ein Übergang zu eher dreidimensionalem Wachstum wird nach der Bildung der ersten Monoschicht beobachtet, nur im Fall von Palladium auf Au(111) können zwei vollständige Monoschichten erhalten werden.^[31]

Abbildung 2 zeigt eine Reihe von STM-Bildern für das Aufwachsen der ersten pseudomorphen Palladium-Schicht auf Au(111).^[31] Die Topographie der Unterlage wird von der monoatomar hohen Palladium-Schicht exakt wiedergegeben (Abbildung 2d). Für keines der untersuchten Systeme liegen Hinweise auf die Bildung einer Legierung vor. Die Pseudomorphie der Palladium-Monoschichten auf Au(111)^[37] und Pt(111)^[38] wurde durch In-situ-Röntgenbeugung verifiziert. Bei den anderen Systemen wird die Bildung einer pseudo-

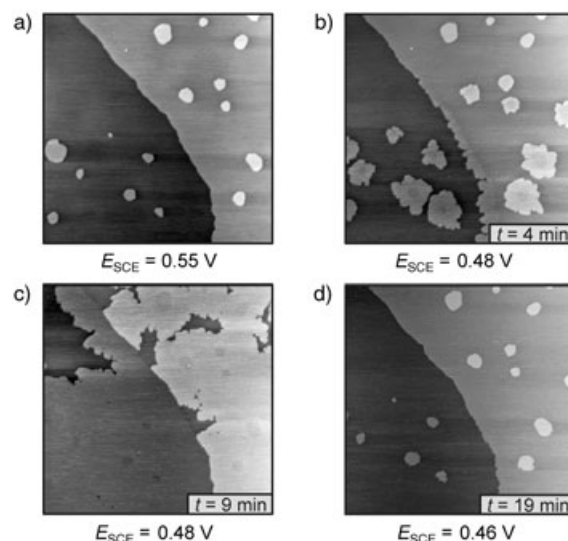


Abbildung 2. Serie von STM-Bildern ($500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$) für die elektrochemische Abscheidung von Palladium auf Au(111) aus 0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mM } [\text{PdCl}_4]^{2-}$.^[31] Auf der noch unbedeckten Gold-Oberfläche (A) sind eine monoatomar hohe Stufe und einige monoatomar hohe Inseln zu sehen. Ausgehend von diesen Defekten wächst Palladium in Inseln (B,C). Die komplette pseudomorphe Monoschicht spiegelt die Topographie des Substrates exakt wider (D).

morphen Monoschicht aus den cyclovoltammetrischen und den In-situ-STM-Messungen gefolgert, da diese ein zweidimensionales Wachstum anzeigen.

Das elektrochemische Verhalten der pseudomorphen Palladiumschichten weicht stark von dem einer massiven Pd(111)-Elektrode ab, mit zunehmender Bedeckung werden allerdings in allen Fällen Volumeneigenschaften erreicht. Da dünne Palladium-Schichten eine hohe Überspannung für die Absorption von Wasserstoff aufweisen,^[23] können charakteristische Strompeaks für die Adsorption von Wasserstoff beobachtet werden, die sonst durch die hohen Ströme der Absorptionsreaktion überdeckt werden.

In Abbildung 3 sind Strom-Spannungs-Kurven für die pseudomorphen Palladium-Monoschichten auf Au(111), Pt(111), PtRu(111), Rh(111), Ir(111), Ru(0001) und Re(0001) zusammen mit der entsprechenden Kurve für einen massiven Pd(111)-Kristall bei positivem Potentialvorschub gezeigt. Zunächst scheint Perchlorsäure wegen des nur schwach adsorbierenden Perchlorat-Anions als Elektrolyt zwar geeignet zu sein, kann jedoch zur Bildung von Chlorid durch elektrokatalytische Reduktion führen; daher wurde als Elektrolyt Schwefelsäure verwendet. Durch Verdrängen der elektrischen Doppelschicht mit Kohlenmonoxid konnte gezeigt werden, dass negativ vom jeweiligen Strompeak in Abbildung 3 Wasserstoff und positiv davon (Hydrogen)-Sulfat adsorbiert ist.^[4,39] Aus den Peakpotentialen kann die freie Adsorptionsenthalpie von Wasserstoff direkt abgeleitet werden, wobei wir annehmen, dass Wasserstoff viel stärker als Sulfat adsorbiert, da die Strompeaks in Schwefelsäure positiv vom Null-Ladungspotential liegen.^[40]

In einer Reihe von Veröffentlichungen haben Nørskov et al. unlängst gezeigt, dass sich die energetische Lage des d-Bandenzentrums einer pseudomorphen Schicht von Metall-

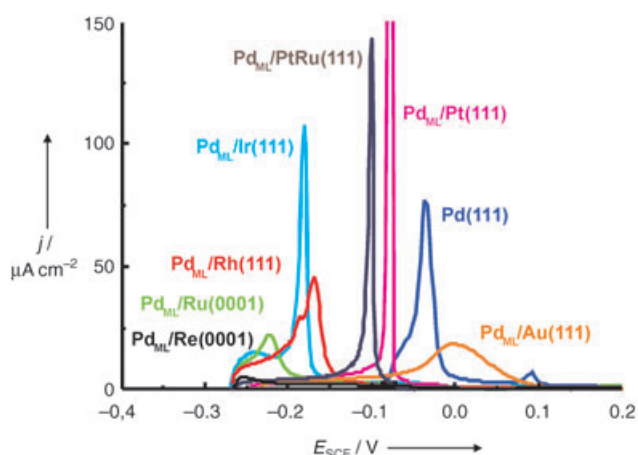


Abbildung 3. Strom-Spannungs-Kurven bei positivem Potentialvorschub für Pd(111) und pseudomorphe Palladium-Monoschichten auf sieben unterschiedlichen Einkristall-Substraten in 0.1 M H₂SO₄, deren charakteristische Peaks ein Spektrum an unterschiedlich stark adsorbiertem Wasserstoff offen legen (Potentialvorschub $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$).

atomen mit den Abständen zu den nächsten Nachbarn ändert; dies hat einen direkten Einfluss auf die Bindungsenergien.^[12,13] Das zugrunde liegende Modell ist vereinfacht in Abbildung 4a wiedergegeben. In Abbildung 4b sind die Peakpotentiale für die Desorption von Wasserstoff auf den

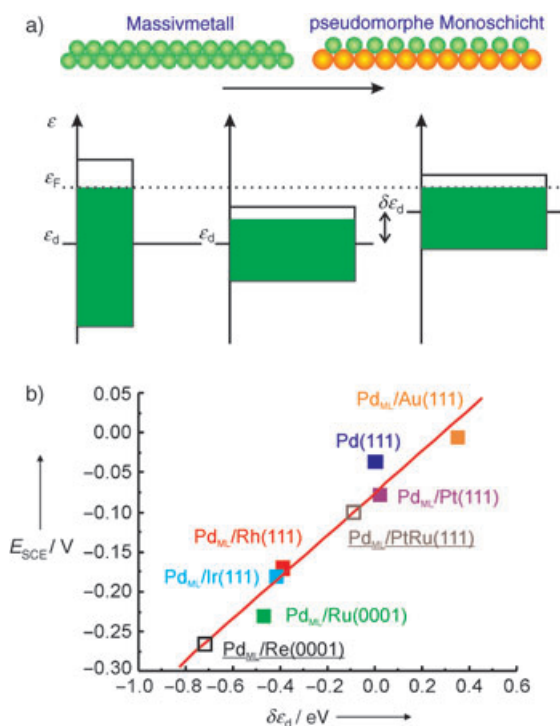


Abbildung 4. a) Ein Hauptbeitrag für die Verschiebung des d-Bandzentrums ε_d ist die Änderung der Atomabstände innerhalb der Oberfläche: Ist das d-Band eines Metalls mehr als halb gefüllt, führt eine Dehnung der Atomschicht zu einer Anhebung von ε_d .^[13] b) Auftragung des Peakpotentials für die Desorption von Wasserstoff gegen die Verschiebung des d-Bandzentrums $\delta\varepsilon_d$. Aus dem Peakpotential $-0,1 \text{ V}$ für Palladium auf PtRu(111) kann ein Absenken des d-Bandzentrums der Monoschicht um etwa $0,1 \text{ eV}$ abgeschätzt werden; dafür liegen bisher keine Rechnungen vor.

verschiedenen Pd(111)-Oberflächen gegen die jeweilige Änderung der Lage des d-Bandzentrums (aus Lit. [13]) aufgetragen, wodurch die lineare Abhängigkeit der beiden Größen offensichtlich wird.

In der Strom-Spannungs-Kurve einer Palladium-Monoschicht auf Re(0001) in Schwefelsäure wurde kein Peak für die Adsorption von Wasserstoff beobachtet. Abbildung 4b gibt eine Erklärung dafür: Der berechnete Wert für die Veränderung des d-Bandzentrums ($-0,72 \text{ eV}$ ^[41]) legt nahe, dass Wasserstoff auf dieser Oberfläche nur sehr schwach gebunden wird und ein entsprechender Strompeak in den Bereich der Wasserstoff-Entwicklung verschoben ist, die diesen Prozess überdeckt. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass die elektronische Modifizierung einer Metall-Monoschicht zwei wesentliche Beiträge hat: 1) Wenn die Gitterparameter der Monoschicht von denen des Massivmetalls abweichen, wird die Stärke der Metall-Metall-Bindungen innerhalb der Oberfläche verändert und das Zentrum des d-Bandes angehoben oder abgesenkt (geometrischer Effekt). 2) Wenn die elektronische Wechselwirkung der Monoschicht mit dem Substrat sehr stark ist, wird das Zentrum des d-Bandes zusätzlich durch den so genannten Ligandeneffekt beeinflusst. Der geometrische Effekt dominiert für die in Abbildung 4 gezeigten Systeme, weil sich das d-Bandzentrum systematisch mit dem Pd-Pd-Abstand verändert (außer für Pd auf Re(0001), wo der Ligandeneffekt besonders stark ausgeprägt ist).

Da die Bindungsstärke von Adsorbaten durch die Art des Substrats gesteuert werden kann, sollte auch die Kinetik von heterogenen Reaktionen mit adsorbierten Zwischenstufen beeinflussbar sein. Für die Palladium-Monoschichten wurde die Elektro-Oxidation von Ameisensäure ausgewählt. Platin gilt für viele Oxidationsreaktionen als der beste Katalysator, allerdings werden Platin-Oberflächen bei der Elektro-Oxidation von Ameisensäure leicht durch stark adsorbiertes Kohlenmonoxid vergiftet. Dieser unerwünschte Reaktionsweg wird dagegen bei Palladium-Oberflächen fast selektiv unterdrückt. In Abbildung 5 sind Strom-Spannungs-Kurven für die anodische Oxidation von Ameisensäure an den sieben verschiedenen Palladium-Monoschichten und an einer massiven Pd(111)-Elektrode in saurer Lösung gezeigt. Vergleicht man mit Abbildung 3, fällt sofort auf, dass der Beginn der Ameisensäure-Oxidation demselben Trend wie das Peakpotential für die Desorption von Wasserstoff folgt. Das bedeutet: Ausgehend von Palladium auf Au(111) kann die katalytische Aktivität einer Palladium-Monoschicht beträchtlich erhöht werden, indem das d-Bandzentrum abgesenkt wird (siehe Abbildung 4b). Wird die energetische Lage des d-Bandzentrums jedoch zu niedrig, wie im Fall von Palladium auf Rh, Ir, Ru oder Re, nehmen die Oxidationsströme ab, weil nun die Stärke der Bindung zu Adsorbaten sinkt, wobei vermutlich auch die Bedeckung durch das Adsorbat geringer wird. Diese beiden Effekte führen genau dann zu einem Maximum an katalytischer Aktivität, wenn die Fähigkeit der Palladium-Oberfläche zur Bindung des Adsorbates nicht zu stark und auch nicht zu schwach ausgeprägt ist. Der Unterschied zwischen den zwei Klassen von Palladium-Oberflächen ist offensichtlich: Während die offeneren Palladium-Oberflächen recht hohe Oxidationsströme bewirken, sinken die

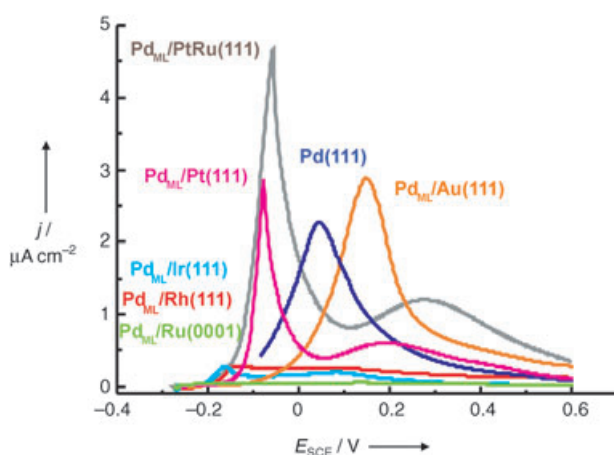


Abbildung 5. Strom-Spannungs-Kurven für die Elektro-Oxidation von Ameisensäure in 0,1 M H_2SO_4 + 0,2 M HCOOH . Potentialvorschub $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Die Kurve für Palladium auf Re(0001) ist nicht gezeigt, da die Aktivität dieser Oberfläche wie im Fall von Palladium auf Ru(0001) verschwindend gering ist.

Stromdichten durch die Kompression der Monoschicht beträchtlich.

Zum ersten Mal wird damit eine systematische elektrochemische Untersuchung vorgestellt, die in vollem Einklang mit dem so genannten d-Bandmodell von J. K. Nørskov et al. ist.^[12,13] Das Adsorptionsverhalten und die katalytische Aktivität einer pseudomorphen Palladium-Monoschicht auf verschiedenen Einkristall-Elektroden – Au(111), Pt(111), PtRu(111), Rh(111), Ir(111), Ru(0001), Re(0001) und Pd(111) selbst – ändern sich durch Dehnung oder Kompression sehr stark. Charakteristische Strompeaks in Cyclovoltammogrammen wurden als Maß für die Adsorptionsenergie von Wasserstoff auf den pseudomorphen Palladium-Oberflächen herangezogen. Es existiert eine lineare Beziehung zwischen dem Peakpotential für die Desorption von Wasserstoff und der berechneten Änderung der energetischen Lage des d-Bandzentrums; die Konsequenzen für die Elektro-Oxidation von Ameisensäure wurden dargelegt. Da mechanistische Details noch fehlen, können wir bisher den Einfluss der Änderung des d-Bandzentrums auf die Reaktionskinetik nicht quantifizieren, allerdings verdeutlichen unsere systematischen Untersuchungen die Bedeutung der Abstände nächster Nachbarn in der heterogenen Katalyse. Darüber hinaus wird eine einfache Möglichkeit eröffnet, katalytische Aktivitäten durch elektrochemische Modifizierung von Oberflächen zu steuern.

Eingegangen am 27. September 2004,
veränderte Fassung am 28. Oktober 2004
Online veröffentlicht am 11. Februar 2005

Stichwörter: Adsorption · Elektrochemie · Heterogene Katalyse · Monoschichten · Oberflächenchemie · Oxidationen

- [3] R. R. Adzic, A. V. Tripkovic, W. E. O'Grady, *Nature* **1982**, 296, 137.
- [4] A. M. El-Aziz, L. A. Kibler, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 534, 107.
- [5] M. Baldauf, D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11375.
- [6] C. Xu, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 245.
- [7] L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Z. Phys. Chem.* **2003**, 217, 1265.
- [8] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4196.
- [9] M. W. Ruckman, M. Strongin, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 250.
- [10] J. A. Rodriguez, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, 24, 223.
- [11] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 477.
- [12] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1995**, 343, 211.
- [13] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 115, 421.
- [14] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2819.
- [15] P. Liu, J. K. Nørskov, *Fuel Cells* **2001**, 1, 192.
- [16] A. Roudgar, A. Groß, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 033409.
- [17] A. Schlapka, M. Lischka, A. Groß, U. Käsberger, P. Jakob, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 016101.
- [18] A. Roudgar, A. Groß, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 548, 121.
- [19] T. E. Shubina, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 3621.
- [20] M. Gsell, P. Jakob, D. Menzel, *Science* **1998**, 280, 717.
- [21] E. Kampshoff, E. Hahn, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 704.
- [22] L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, D. M. Kolb, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 199, 57.
- [23] M. Baldauf, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **1993**, 38, 2145.
- [24] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 3305.
- [25] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 500, 435.
- [26] A. Cuesta, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 466, 165.
- [27] R. Hoyer, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **2003**, 49, 63.
- [28] N. Hoshi, K. Kagaya, Y. Hori, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 485, 55.
- [29] L.-J. Wan, T. Suzuki, K. Sashikata, J. Okada, J. Inukai, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 484, 189.
- [30] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4366.
- [31] L. A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1999**, 443, 19.
- [32] G. A. Attard, A. Bannister, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 300, 467.
- [33] J. Inukai, M. Ito, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 358, 307.
- [34] R. Hoyer, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **2004**, 562, 275.
- [35] S. R. Brankovic, J. McBreen, R. R. Adzic, *Surf. Sci.* **2001**, 479, L363.
- [36] L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, unveröffentlichte Ergebnisse. Die PtRu(111)-Elektrode hatte eine 1:1-Zusammensetzung und wurde so präpariert, dass sich eine pseudomorphe Platinschicht auf der Volumenlegierung bildete.^[7]
- [37] M. Takahashi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara, K. Uosaki, *Surf. Sci.* **2001**, 461, 213.
- [38] M. J. Ball, C. A. Lucas, N. M. Markovic, V. Stamenkovic, P. N. Ross, *Surf. Sci.* **2002**, 518, 201.
- [39] B. Álvarez, V. Climent, A. Rodes, J. M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 3269.
- [40] A. M. El-Aziz, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 535.
- [41] V. Pallassana, M. Neurock, L. B. Hansen, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 6146.

[1] N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, 45, 117.

[2] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671.