

Kolloidchemisch hergestellte ligandenstabilisierte Nanopartikel – ein Weg zur Beeinflussung starker Metall-Träger-Wechselwirkungen in der heterogenen Gasphasenkatalyse**

Patrick Sonström, Darius Arndt, Xiaodong Wang, Volkmar Zielasek und Marcus Bäumer*

Edelmetalle sind als Katalysatoren von herausragender Bedeutung für die industrielle Produktion von Chemikalien,^[1] für die Abgasreinigung^[2] und in innovativen Bereichen der Energieerzeugung (z.B. Brennstoffzellen^[3]) und Energiespeicherung (z.B. Batterien^[4]). Da die Vorräte an diesen Metallen jedoch begrenzt sind und ihre Preise kontinuierlich steigen, kommt einerseits der Erforschung neuartiger Katalysatormaterialien, wie kostengünstiger und in großem Umfang verfügbarer Oxide,^[5] und andererseits einer signifikanten Verbesserung der Eigenschaften existierender Edelmetallkatalysatoren große Bedeutung zu.

Eine attraktive Verbesserungsmöglichkeit ist die Verwendung eines Trägermaterials als Cokatalysator in der Weise, dass der Träger eine aktive Rolle im katalytischen Prozess einnimmt und nicht nur dazu dient, eine hinreichende Partikeldispersion zu gewährleisten. Von besonderem Interesse sind an dieser Stelle „starke Metall-Träger-Wechselwirkungen“ (SMSIs), die seit ihrer Entdeckung in den 1970er Jahren in zahlreichen Katalysestudien beschrieben wurden.^[6] Es ist bekannt, dass der SMSI-Effekt bei vielen Übergangsmetalloxiden, z.B. TiO_2 ,^[7] CeO_2 ,^[8] und WO_3 ,^[9] auftritt und die elektronische Struktur von Metallkatalysatoren stark beeinflussen kann, wobei sogar dünne Oxidfilme über die metallischen Nanopartikel wachsen können.^[10] In einigen Fällen (z.B. Hydrierung von Toluol an Pt/TiO_2 ^[11]) setzt der SMSI-Effekt die katalytische Aktivität des Systems herab (durch Verminderung der Zahl aktiver Oberflächenplätze aufgrund des Überwachsens der Metallpartikel durch das Oxid), in anderen Fällen jedoch führt er zu einer beträchtlichen Aktivitätszunahme (z.B. Oxidation von CO an Pt/TiO_2 ^[12]).

Ein derartiger Synergismus kann beispielsweise aus der Tatsache resultieren, dass das Oxid spezielle Adsorptionsplätze an der Grenzfläche zu den Partikeln bereitstellt,^[11] eine veränderte Partikelmorphologie induziert^[7] oder aktive Spezies zu den Nanopartikeln transportiert.^[12] Da z.B. die Oxi-

dation von CO an Pt darunter leidet, dass CO sehr stark an Pt gebunden wird, sodass O_2 bei niedrigen Temperaturen nicht coadsorbieren kann (Vergiften der Oberfläche), sollte die Zufuhr aktiver Sauerstoffspezies durch den Träger die Leistungsfähigkeit des Katalysators erheblich verbessern. Ein derartiger SMSI-Effekt wurde kürzlich experimentell nachgewiesen.^[13] Pt auf FeO, das Sauerstoff an der Grenzfläche zwischen den beiden Komponenten bereitstellt, ergab einen sehr effizienten Katalysator für die bevorzugte Oxidation von CO in Gegenwart von H_2 (PROX), der bereits bei Raumtemperatur arbeitet. Trotz der möglichen Beteiligung von Fe-Atomen in tieferen Schichten^[14] wurde diskutiert, dass die katalytisch aktive Spezies eine das Pt teilweise bedeckende, dünne und stark reduzierte Schicht aus FeO ist, die durch Wasserstoff regeneriert wird.^[13]


Obwohl das Potenzial des SMSI-Effekts bekannt ist und die chemische Industrie bereits von derartigen Katalysatoren profitiert, existieren bislang kaum rationale Konzepte zur Erzeugung und Steuerung von SMSI-Effekten. Eine in dieser Hinsicht interessante Option besteht in der Verwendung von in einem vorhergehenden Syntheseschritt kolloidchemisch hergestellten trägerfixierten Nanopartikeln anstelle von Vorstufen wie Metallsalzen, die erst in nachfolgenden Syntheseschritten direkt auf dem Träger in Nanopartikel überführt werden. In diesem Fall können organische Liganden als Abstandhalter zwischen den metallischen Nanopartikeln und dem oxidischen Träger verwendet werden, die helfen, die Wechselwirkung zwischen Metall und Träger einzustellen. Ein weiterer großer Vorteil des Einsatzes kolloidchemisch erzeugter Nanopartikel ist die vorzügliche Strukturkontrolle, die es ermöglicht, katalytische Eigenschaften durch die genaue Steuerung der Partikelgröße, -morphologie und -zusammensetzung zu optimieren.^[15]

Da allerdings insbesondere in der heterogenen Gasphasenkatalyse organische Stabilisatoren bislang eher als schädlich für katalytische Anwendungen betrachtet wurden,^[16] scheint der Einsatz ligandenbedeckter Nanopartikel zur Erzeugung hochaktiver Katalysatoren auf den ersten Blick als nicht sinnvoll. In früheren Publikationen^[17] konnten wir jedoch zeigen, dass Moleküle wie CO eine Ligandenhülle bereits bei niedrigen Temperaturen durchdringen können und dass trägerfixierte ligandenstabilisierte Nanopartikel ohne vorheriges Entfernen der Liganden direkt als Katalysatoren für die Oxidation von CO verwendet werden können.

In dieser Arbeit demonstrieren wir die Eignung ligandenstabiler Nanopartikel zur Steuerung von SMSI-Effekten am Beispiel von Pt-Nanopartikeln auf einem Fe_3O_4 -Träger, einem System, für das – im Gegensatz zu anderen

[*] P. Sonström, D. Arndt, Dr. X. Wang, Dr. V. Zielasek, Prof. Dr. M. Bäumer
Institut für Angewandte und Physikalische Chemie
Universität Bremen
Leobener Straße NW2, 28359 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-218-63188
E-Mail: mbaeumer@uni-bremen.de
Homepage: <http://www.iapc.uni-bremen.de>

[**] X. Wang dankt dem Hanse-Wissenschaftskolleg in Delmenhorst für finanzielle Unterstützung, D. Arndt der Hans-Böckler-Stiftung für ein Promotionsstipendium.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004573> zu finden.

Oxiden – ein SMSI-Effekt erst vor kurzem beobachtet wurde und seitdem beachtliches Interesse gefunden hat.^[18] Das Überwachsen von Pt durch eine FeO(111)-Monoschicht wurde unter UHV-Bedingungen nachgewiesen, als Pt-Nanopartikel auf Fe₃O₄(111) abgeschieden wurden.^[19] Solche Filme führen auch unter oxidativen Bedingungen zu einer erhöhten katalytischen Aktivität bezüglich der CO-Oxidation.^[20] Diese und weitere Arbeiten^[21] legen nahe, dass auf diesem Weg hochaktive Pt-Katalysatoren erzeugt werden können, die sich nicht nur für die PROX-Reaktion eignen.

Zur Synthese der Pt-Nanopartikel wurde die Ethylen-glycol-Methode^[22] (siehe Hintergrundinformationen) verwendet, die sich im Übrigen nicht nur zur Herstellung von Pt-Nanopartikeln eignet.^[22,23] Da die Partikel erst in einem Folgeschritt mit organischen Liganden modifiziert werden, bei dem die Größe und Form des Metallkerns nicht verändert wird, ermöglicht dieser Ansatz einen direkten Vergleich ligandenbedeckter und ligandenfreier Nanopartikel auf demselben Träger und somit die Untersuchung des Einflusses der Liganden auf die Metall-Träger-Wechselwirkungen.

Während ein Teil der Pt-Nanopartikel direkt verwendet wurde, um einen Pt/Fe₃O₄-Katalysator mithilfe eines kolloidalen Trägerungsverfahrens zu erzeugen, wurde ein weiterer Teil der Partikel in einem Folgeschritt mit Dodecylamin (DDA) modifiziert und anschließend ebenfalls auf nanokristallines Fe₃O₄ aufgebracht (für Details siehe die Hintergrundinformationen).

Während sich die kolloidale Lösung der ligandenfreien Nanopartikel bei der Trägerung augenblicklich entfärbte, behielt die Lösung der DDA-bedeckten Partikel ihre schwarze Farbe bei, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft war. Dies deutet bereits auf eine durch die Ligandenhülle deutlich abgeschwächte Wechselwirkung zwischen Pt und Fe₃O₄ hin.

Wie aus Abbildung 1 a und b ersichtlich ist, ist die Größe und Form der Nanopartikel in beiden Fällen ähnlich, nämlich durchschnittlich 2.3(±0.2) nm und quasisphärisch. Ein genauerer Blick auf Abbildung 1 a zeigt jedoch, dass einige der ligandenfreien Pt-Nanopartikel vom Träger eingehüllt zu sein scheinen. Neben der – unter dem Einfluss des Elektronenstrahls – nicht vollständig auszuschließenden Bildung einer graphitischen Schicht könnte ein Überwachsen durch den Eisenoxidträger eine Erklärung hierfür sein. Analoge Strukturen wurden kürzlich bei einem Pt/WO₃-Katalysator beobachtet.^[9] In Abbildung 1 b sind derartige Überwachungen nicht vorhanden, was vermutlich auf einen schützenden Einfluss durch die Ligandenhülle zurückzuführen ist. Den TEM-Aufnahmen zufolge ist die strukturelle Situation nach den Katalyseexperimenten unverändert (Abbildungen 1 c und d).

Die ligandenfreie Probe zeigt hinsichtlich der Oxidation von CO eine Temperaturabhängigkeit, die vergleichbar mit der von Pt-Nanopartikeln auf nichtreduzierbaren Trägern wie γ -Al₂O₃ ist (Abbildung 2).^[17b] Beim ersten Aufheizen einer frischen, DDA-bedeckten Probe auf 160 °C ist die anfängliche Aktivität ähnlich wie bei der ligandenfreien Probe. Bei $T > 160$ °C erhöht sich die Aktivität jedoch sprunghaft, und das angebotene CO wird beinahe vollständig umgesetzt. In wiederholten Heizzyklen zeigt die DDA-bedeckte Probe dann hohe Aktivität bereits bei niedrigen Temperaturen (T

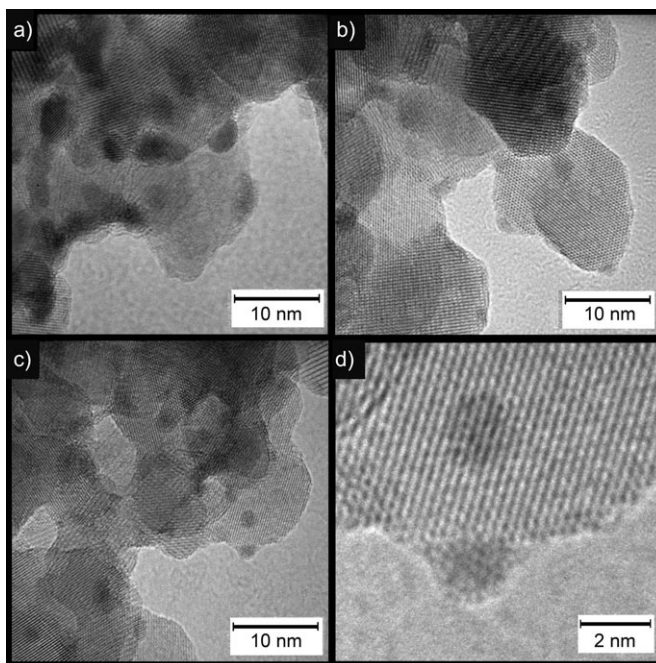


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen von a) ligandenfreiem Pt auf Fe₃O₄, b) DDA-bedecktem Pt auf Fe₃O₄ (frisch hergestellt), c) und d) DDA-bedecktem Pt auf Fe₃O₄ nach katalytischer CO-Oxidation (aktiviert) bei unterschiedlicher Vergrößerung.

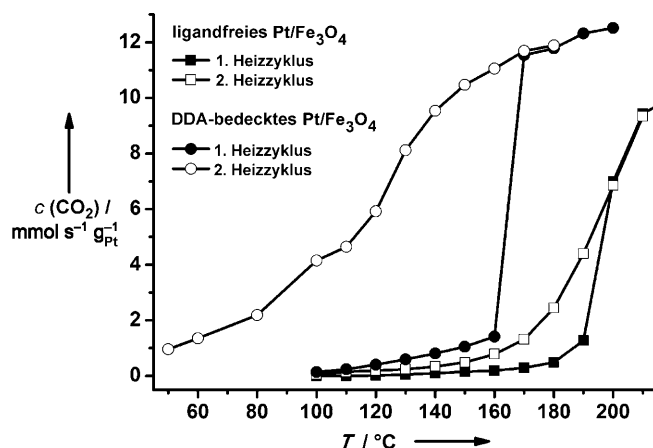


Abbildung 2. Aktivität bei der katalytischen Oxidation von CO an Fe₃O₄-fixierten ligandenfreien und DDA-bedeckten Pt-Nanopartikeln. Reaktionsbedingungen: 3 Vol.-% CO in synthetischer Luft (Gesamtfluss: 50 mL min⁻¹).

≈ 100 °C), die auch über mehrere Tage erhalten bleibt, ohne dass – im Gegensatz zu anderen Berichten^[18c,24] – Feuchtigkeit oder H₂ notwendig sind. Weder der reine Fe₃O₄-Träger noch DDA-bedeckte Pt-Nanopartikel, die mit derselben Methode hergestellt, aber auf einem inerten Oxid fixiert wurden, wiesen eine ähnlich hohe Aktivität auf (siehe Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). (Bemerkenswerterweise haben mit Thiolen bedeckte Pt-Nanopartikel auf Fe₃O₄ eine ähnlich hohe Aktivität wie die DDA-bedeckten Partikel (siehe Abbildung S3).) Dieses unerwartete Ergebnis lässt

darauf schließen, dass die Ligandenhülle in der Tat dabei hilft, starke Metall-Träger-Wechselwirkungen zu modifizieren und zu steuern.

Dass die Aktivierung der ligandenbedeckten Partikel bei 170 °C erfolgt, kann in einfacher Weise mit der Entfernung von Liganden bei dieser Temperatur erklärt werden. Eine ähnliche Aktivierung wurde kürzlich von Liu et al.^[25] für kolloidchemisch synthetisierte Goldnanopartikel beschrieben. Thermogravimetrische Messungen (siehe Abbildung S4) bestätigen, dass in diesem Temperaturbereich der erste Verlust von DDA-Liganden auftritt.

Um aufzuklären, was die hohe Aktivität der ligandenbedeckten Proben verursacht, wurden weitere Experimente durchgeführt. Mit IR-Spektroskopie in diffuser Reflexionsgeometrie (DRIFTS) und CO als Sondenmolekül wurde der chemische Zustand der Probenoberfläche charakterisiert. Das unterste Spektrum in Abbildung 3a zeigt, dass die Adsorption von CO an ligandenfreien Pt-Nanopartikeln zu zwei Absorptionsbanden führt. Interessanterweise kann die stärkere Bande (2110 cm⁻¹) CO zugeordnet werden, das linear an oxidiertes Pt adsorbiert ist.^[26] Offensichtlich führt die starke

Wechselwirkung zwischen Pt und dem Fe₃O₄-Träger zu einer signifikanten Bildung von oxidischen Pt-Spezies.

Die schwächere Bande bei 2072 cm⁻¹, die auf linear adsorbiertes CO auf metallischem Pt hindeutet,^[26] zeigt, dass ein geringer Anteil der Oberfläche während des Aufbringens auf den Träger nicht oxidiert wurde. Wenn zusätzlich Sauerstoff angeboten wird (weitere Spektren in Abbildung 3a), verschwindet lediglich die letztere Bande bei Temperaturen oberhalb von 180 °C, wobei zugleich das CO₂-Gasphasensignal (ca. 2350 cm⁻¹) zunimmt. Offensichtlich ist die aktive Spezies für die Oxidation von CO – in Übereinstimmung mit einem Pt/Al₂O₃-Katalysator^[27] – linear an metallisches Pt adsorbiertes Kohlenmonoxid.

Wird hingegen eine frische, DDA-bedeckte Pt-Probe (Abbildung 3b) CO und O₂ ausgesetzt, deutet die größte Bande (2068 cm⁻¹) darauf hin, dass das Pt an der Oberfläche größtenteils in metallischer Form vorliegt,^[26] wobei die Schulter bei 2082 cm⁻¹ charakteristisch für die Adsorption von CO an Pt^{δ+} ist, wie es z. B. in der Nähe von oxidiertem Pt zu erwarten ist.^[28] (Die Bande bei 2197 cm⁻¹ kann einer Nitrilspezies zugeordnet werden,^[29] was darauf schließen lässt, dass ein Teil der Aminliganden von Pt auf Fe₃O₄ übergeht und dort katalytisch zum korrespondierenden Nitril dehydriert wird.^[30])

Interessanterweise enthält das Spektrum der CO-Adsorption (unterstes Spektrum in Abbildung 3b) eine weitere Bande bei 1784 cm⁻¹, die bereits bei niedrigen Temperaturen (ca. 100 °C) in Gegenwart von O₂ verschwindet. Das gleichzeitige Auftreten eines CO₂-Gasphasensignals und das simultane Einsetzen katalytischer Aktivität (siehe Abbildung 2) lassen den Schluss zu, dass diese Spezies für die hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen verantwortlich ist. Für Pt auf einem Ceroxidträger wurde eine derartige Bande kürzlich einer Pt-CO-Ce³⁺-Spezies an der Grenzfläche zwischen Pt und Ceroxid zugeordnet.^[31]

In einem Experiment ohne Sauerstoff (Adsorption von CO) wurde eine Intensitätszunahme dieser Bande mit der Zeit beobachtet, während das CO₂-Gasphasensignal abnahm (siehe Abbildung S5). Offensichtlich können selbst bei Abwesenheit von O₂ – vermutlich über einen Mars-van-Krevelen-artigen Mechanismus^[20] durch Sauerstofftransport über den Träger – geringe Mengen CO durch diesen Katalysator oxidiert werden.

Um zu überprüfen, ob der vorherrschende Reaktionsmechanismus in der Tat nicht Langmuir-Hinshelwood-artig ist, wurden Messungen bei großem CO-Überschuss durchgeführt, d. h. unter Bedingungen, bei denen die Adsorption von O₂ und somit auch die Oxidation von CO üblicherweise durch eine Vergiftung der Oberfläche mit CO verhindert wird. Anders als beim Katalysator mit ligandenfreiem Pt kann Sauerstoff selbst in einem zehnfachen Überschuss von CO vollständig umgesetzt werden (siehe Abbildung S6). Allem Anschein nach findet die Reaktion an der Grenzfläche zwischen metallischem Pt, das die Adsorptionsplätze für CO bereitstellt, und FeO_x statt, wobei letzteres den Sauerstoff vermutlich über einen Mars-van-Krevelen-artigen Mechanismus zur Verfügung stellt.

Weiterhin wurden Hydrierexperimente mit 1,7-Octadien als Testreaktion durchgeführt, um festzustellen, ob – wie von

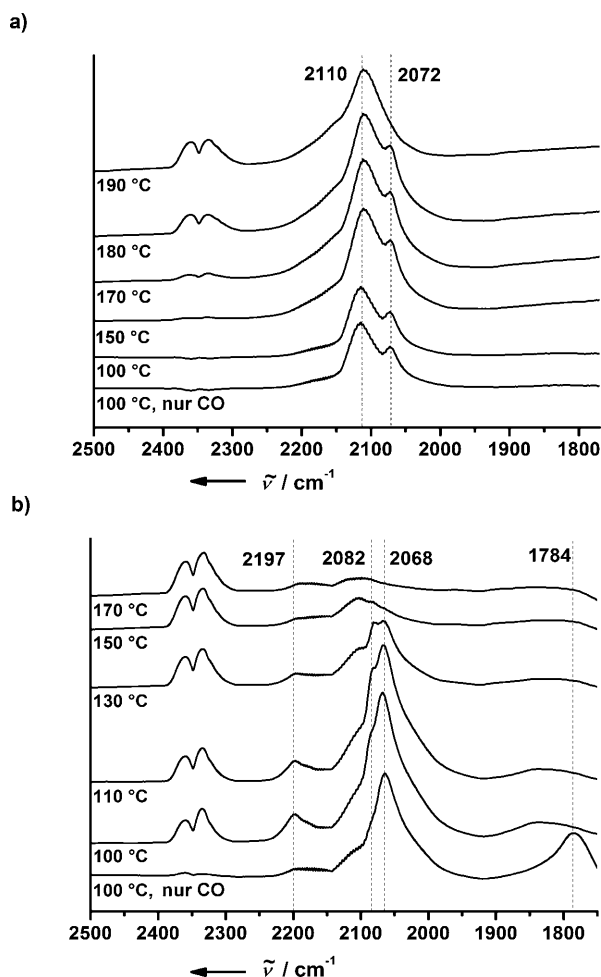


Abbildung 3. DRIFT-Spektren frisch hergestellter Proben von a) ligandenfreiem Pt auf Fe₃O₄ und b) DDA-bedecktem Pt auf Fe₃O₄ unter CO-Adsorptions- und CO-Oxidationsbedingungen (für Details siehe Hintergrundinformationen).

Sun et al. vorgeschlagen^[20] – ein dünner FeO_x-Film (der nicht einfach mithilfe von TEM-Aufnahmen abgebildet werden kann, sofern er sich lediglich aus einer Fe-O- oder O-Fe-O-Schicht zusammensetzt, wie UHV-Studien vermuten lassen^[20]) auf Pt vorliegt, der Sauerstoff liefert und die hohe katalytische Aktivität verursacht. Da es sich bei der durchgeführten Hydrierung um eine strukturunempfindliche Reaktion handelt, sollte die Aktivität lediglich von der Zahl der aktiven Platinoberflächenplätze abhängen. Die Aktivität nahm in folgender Reihenfolge ab: aktiviert ligandenbedeckt > ligandenbedeckt >> ligandenfrei (Abbildung S7). Dieser Trend lässt sich damit erklären, dass Liganden während der Aktivierung entfernt werden und außerdem oxidiertes Pt eine niedrigere Hydrieraktivität aufweist als metallisches Pt.^[32] Allerdings ist auch die aktivierte Probe deutlich weniger aktiv als identische DDA-bedeckte Pt-Nanopartikel auf einem inerten Träger (Abbildung S8), woraus sich eine geringere Zahl aktiver Pt-Plätze der ersteren Probe aufgrund eines partiellen Überwachens durch FeO_x ableiten lässt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für klassische SMSI-Systeme beschrieben.^[11]

Wir konnten somit zeigen, dass durch das Verwenden von schützenden organischen Liganden während der Synthese Metall-Träger-Wechselwirkungen beeinflusst und optimiert werden können mit dem Ziel, die Aktivität trägerfixierter Metallkatalysatoren zu erhöhen. Während in dem hier beschriebenen Beispiel das Aufbringen der ligandenfreien Pt-Nanopartikel zu einer ungünstigen sehr starken Wechselwirkung mit dem Eisenoxidträger führt, wodurch ein großer Teil der Pt-Oberfläche oxidiert und katalytisch inaktiv wird, deuten unsere Resultate darauf hin, dass Liganden, die zwar während der Trägerung anwesend sind, später unter katalytischen Bedingungen jedoch entfernt werden, die Partikeloberfläche im metallischen Zustand halten und ein partielles Aufwachsen einer dünnen FeO_x-Schicht ermöglichen. Die Reaktion zwischen an Pt adsorbiertem CO und Sauerstoff vom FeO_x-Träger an der Grenzfläche zwischen beiden Phasen führt schließlich zur beobachteten hohen katalytischen Aktivität bei niedrigen Temperaturen.

Aufgrund der Flexibilität des verwendeten synthetischen Ansatzes ist diese Route bei weitem nicht auf das Pt/Fe₃O₄-System begrenzt, sondern könnte auf viele Metall/Metall-oxid-Kombinationen angewendet werden. Es sei erwähnt, dass eine aktuelle Arbeit von Liu et al.^[25] darauf hindeutet, dass eine ähnliche vorteilhafte SMSI-Situation auch für einen Au/FeO_x-Katalysator erreicht werden kann. Einerseits ist es auf dem vorgestellten Weg möglich, ein grundsätzliches Verständnis davon zu erlangen, inwiefern Metall-Träger-Wechselwirkungen zur Aktivität von Katalysatoren beitragen. Andererseits können hochaktive und möglicherweise auch selektive Katalysatoren mithilfe dieses Ansatzes erzeugt werden.

Eingegangen am 26. Juli 2010,
veränderte Fassung am 22. Dezember 2010
Online veröffentlicht am 29. März 2011

Stichwörter: CO-Oxidation · Eisenoxid · Heterogene Katalyse · Pt-Nanopartikel · Trägerkatalysatoren

- [1] C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 3027.
- [2] M. Skoglundh, E. Fridell, *Top. Catal.* **2004**, 28, 79.
- [3] C. Ratnasamy, J. P. Wagner, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2009**, 51, 325.
- [4] Y.-C. Lu, Z. Xu, H. A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12170.
- [5] a) R. Vijay, R. J. Hendershot, S. M. Rivera-Jiménez, W. B. Rogers, B. J. Feist, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 167; b) C. W. B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 4937.
- [6] a) S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 170; b) S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker, J. A. Horsley, *Science* **1981**, 211, 1121; c) T. Uchijima, *Catal. Today* **1996**, 28, 105; d) G. L. Haller, *J. Catal.* **2003**, 216, 12.
- [7] S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 389.
- [8] D. R. Mullins, K. Z. Zhang, *Surf. Sci.* **2002**, 513, 163.
- [9] F. Micoud, F. Maillard, A. Bonnetfont, N. Job, M. Chatenet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 1182.
- [10] Q. Fu, T. Wagner, *Surf. Sci. Rep.* **2007**, 62, 431.
- [11] J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, J. A. Anderson, *J. Catal.* **2004**, 223, 179.
- [12] O. S. Alexeev, S. Y. Chin, M. H. Engelhard, L. Ortiz-Soto, M. D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23430.
- [13] Q. Fu, W.-X. Li, Y. Yao, H. Liu, H.-Y. Su, D. Ma, X.-K. Gu, L. Chen, Z. Wang, H. Zhang, B. Wang, X. Bao, *Science* **2010**, 328, 1141.
- [14] T. Ma, Q. Fu, H. Y. Su, H. Y. Liu, Y. Cui, Z. Wang, R. T. Mu, W. X. Li, X. H. Bao, *ChemPhysChem* **2009**, 10, 1013.
- [15] a) H. Bönemann, W. Brijoux, A. Tilling, K. Siepen, *Top. Catal.* **1997**, 4, 217; b) J.-D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer, A. Baiker, *J. Catal.* **1999**, 181, 223; c) S. Tsubota, T. Nakamura, K. Tanaka, M. Haruta, *Catal. Lett.* **1998**, 56, 131.
- [16] J. N. Kuhn, C.-K. Tsung, W. Huang, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **2009**, 265, 209.
- [17] a) H. Borchert, D. Fenske, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, K. Al-Shamery, M. Bäumer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2923; b) D. Fenske, P. Sonström, J. Stöver, X. Wang, H. Borchert, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, M. Bäumer, K. Al-Shamery, *ChemCatChem* **2010**, 2, 198.
- [18] a) Y.-N. Sun, Z.-H. Qin, M. Lewandowski, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 3099; b) C. Wang, H. Daimon, S. Sun, *Nano Lett.* **2009**, 9, 1493; c) S. Li, G. Liu, H. Lian, M. Jia, G. Zhao, D. Jiang, W. Zhang, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1045.
- [19] a) Z.-H. Qin, M. Lewandowski, Y.-N. Sun, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 10209; b) Z. H. Qin et al., *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, 21, 134019.
- [20] Y.-N. Sun, L. Giordano, J. Goniakowski, M. Lewandowski, Z.-H. Qin, C. Noguera, S. Shaikhutdinov, G. Pacchioni, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4418.
- [21] a) Y.-N. Sun, Z.-H. Qin, M. Lewandowski, S. Kaya, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2008**, 126, 31; b) Y. N. Sun, Z. H. Qin, M. Lewandowski, E. Carrasco, M. Sterrer, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Catal.* **2009**, 266, 359.
- [22] Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1622.
- [23] a) Y. Wang, J. Zhang, X. Wang, J. Ren, B. Zuo, Y. Tang, *Top. Catal.* **2005**, 35, 35; b) C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G. A. Botton, B. R. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8028.
- [24] K.-I. Tanaka, M. Shou, H. He, X. Shi, *Catal. Lett.* **2006**, 110, 185.
- [25] Y. Liu, C.-J. Jia, J. Yamasaki, O. Terasaki, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5771.
- [26] K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov, *Adv. Catal.* **2002**, 47, 307.
- [27] A. Bourane, D. Bianchi, *J. Catal.* **2001**, 202, 34.
- [28] P. J. Lévy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, *J. Catal.* **1998**, 178, 363.

- [29] B. Jürgens, H. Borchert, K. Ahrenstorf, P. Sonström, A. Pretorius, M. Schowalter, K. Gries, V. Zielasek, A. Rosenauer, H. Weller, M. Bäumer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8946.
- [30] B.-Q. Xu, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Chem. Lett.* **1988**, 281.
- [31] N. Barrabés, K. Föttinger, A. Dafinov, F. Medina, G. Rupprechter, J. Llorca, J. E. Sueiras, *Appl. Catal. B* **2009**, *87*, 84.
- [32] C.-S. Chen, H.-W. Chen, W.-H. Cheng, *Appl. Catal. A* **2003**, *248*, 117.
-