

Nanopartikuläre intermetallische Verbindungen auf Kohlenstoffnanoröhren: aktive und selektive Hydrierungskatalysatoren**

Lidong Shao, Wei Zhang, Marc Armbrüster, Detre Teschner, Frank Girgsdies, Bingsen Zhang, Olaf Timpe, Matthias Friedrich, Robert Schlögl und Dang Sheng Su*

Dem Fritz-Haber-Institut zum 100-jährigen Bestehen gewidmet

Nanostrukturierte intermetallische Verbindungen ziehen derzeit viel Aufmerksamkeit auf sich.^[1–4] Beispielsweise werden intermetallische Verbindungen im Nanomaßstab als Anodenmaterial für Ameisensäure-Brennstoffzellen erforscht.^[5–8] Die Idee hinter der Verwendung nanoskaliger intermetallischer Verbindungen sind die im Vergleich zur entsprechenden Volumenphase veränderten elektronischen und strukturellen Eigenschaften. Bei Brennstoffzellen neigen herkömmliche Katalysatoren wie Platin zur Selbstvergiftung durch das als Nebenprodukt entstehende CO.^[9,10] Bezüglich der Aktivität sind intermetallische Nanopartikel auf einem Trägermaterial notwendig, um eine hohe Massenaktivität und die Immunität gegen CO-Vergiftung zu erreichen. Ga-Pd-Verbindungen wurden kürzlich als hochselektive Katalysatoren für die Semihydrierung von Alkinen identifiziert.^[11–17] Die geordneten Kristallstrukturen dieser intermetallischen Verbindungen führen zur Bildung isolierter aktiver Zentren und zu einer starken Modifikation der elektronischen Strukturen. Beide Effekte beeinflussen die Adsorptionseigenschaften und verhindern die vollständige Hydrierung sowie die Desaktivierung der Katalysatoren.^[18,19] Üblicherweise werden intermetallische Pd_xGa_y-Verbindungen durch Zusammenschmelzen von Palladium und Gallium bei hohen Temperaturen hergestellt.^[11–17] Zudem kann für die Bildung von phasenreinen Pd_xGa_y-Verbindungen eine weitere thermische Behandlung notwendig sein.^[16] Aufgrund dieser Hochtemperaturvorgänge ist die Synthese nanostrukturierter intermetallischer Systeme eine Herausforderung.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in der direkten Herstellung von Trägerkatalysatoren bei gleichzeitiger Kontrolle der Partikelgröße. Ein guter Katalysatorträger soll Sintern und Verlust der aktiven Phase während der Reaktion verhindern.

Die Herstellung intermetallischer Katalysatoren im Nanomaßstab auf Trägermaterialien erfordert eine verlässliche Methodik, die sowohl Größenkontrolle als auch thermische Stabilität unter Reaktionsbedingungen sicherstellt. Seit der Veröffentlichung der Arbeiten von Iijima im Jahr 1991^[20] werden Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes, CNTs) umfassend untersucht und aufgrund ihrer außerordentlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zunehmend verwendet.^[21,22] Dank ihrer großen Oberfläche und eindimensionalen Hohlstruktur wurden CNTs in der heterogenen Katalyse als Trägermaterial für metallische Spezies im Nanomaßstab auf der Außen- oder Innenseite der Kanäle verwendet. Fein verteilte oxidierte Leerstellen^[23,24] können zur Verankerung von Nanopartikeln an der Kohlenstoffoberfläche dienen. Ebenso können Wechselwirkungen zwischen Metallatomen und lokalisierten Doppelbindungen zur Bildung von Nanopartikeln führen.^[25,26]

Im Folgenden wird ein Imprägnierverfahren zur Herstellung von nanostrukturiertem Pd₂Ga auf CNTs (Pd₂Ga/CNT) bei niedrigen Temperaturen vorgestellt. Kalzinierung der adsorbierten Metallvorstufen und anschließende Reduktion mit H₂ unter kontrolliertem Aufheizen führen zur Bildung der intermetallischen Verbindung Pd₂Ga. Unter Reaktionsbedingungen werden chemische Vorgänge im oberflächennahen Bereich („subsurface chemistry“) sowie Kohlenstoffablagerungen durch die Bildung von nanostrukturiertem Pd₂Ga unterdrückt. In-situ-Untersuchungen liefern den Nachweis für die elektronische und strukturelle Stabilität von nanokristallinem Pd₂Ga/CNT in der reaktiven Umgebung. Die katalytischen Eigenschaften von Pd₂Ga/CNT in der Semihydrierung von Acetylen wurden ermittelt und mit denen des verbreitet verwendeten Katalysators Pd₂₀Ag₈₀ verglichen.


Abbildung 1a zeigt das Pulverröntgendiffraktogramm von Pd₂Ga/CNT. Die homogene Verteilung der Pd₂Ga-Nanopartikel auf den CNTs wurde im STEM-Modus nachgewiesen (Abbildung 1b). In Kombination mit STEM-EDX-Analysen und der ermittelten Elementverteilung einzelner Nanopartikel resultierte eine homogene Verteilung von Pd und Ga in den Pd₂Ga-Nanopartikeln (Abbildung 1c).

In Abbildung 2 ist eine HRTEM-Aufnahme eines Pd₂Ga-Nanopartikels auf einer CNT mit der entsprechenden Wulffschen Konstruktion gezeigt.^[27,28] Die Kristallflächen (103) und (–210) wurden auf Basis der Pd₂Ga-Struktur (Co₂Si-Typ, Raumgruppe *Pnma*, *a* = 5.493 Å, *b* = 4.064 Å, *c* = 7.814 Å;^[29,30] vergleiche Abbildung 2a) aufgrund ihres charakteristischen Winkels von 69.2° identifiziert und sind in

[*] Dr. L. Shao, Dr. W. Zhang, Dr. D. Teschner, Dr. F. Girgsdies, Dr. B. Zhang, Dr. O. Timpe, Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. D. S. Su
Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4401
E-Mail: dangsheng@fhi-berlin.mpg.de
Homepage: <http://www.fhi-berlin.mpg.de>

Dr. M. Armbrüster, M. Friedrich
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

[**] Die Autoren bedanken sich für die Unterstützung durch das EnerChem-Projekt im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201008013> zu finden.

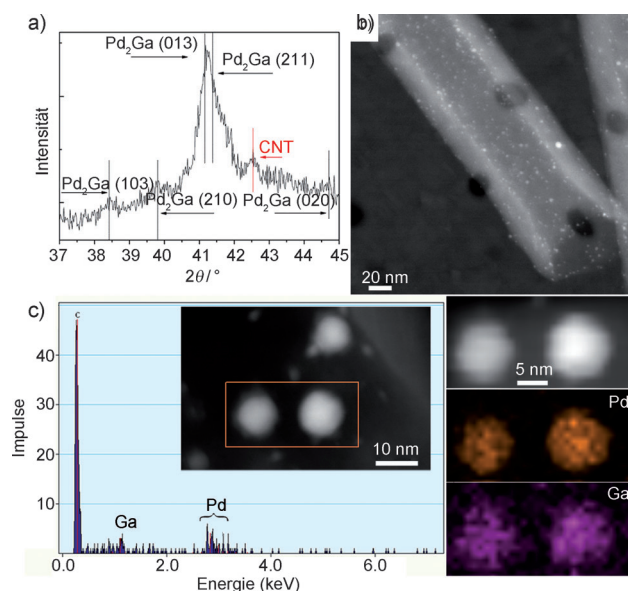


Abbildung 1. Pd₂Ga-Nanopartikel auf Kohlenstoffnanoröhren. a) Pulverröntgendiffraktogramm von Pd₂Ga/CNT. b) STEM-Aufnahme von Pd₂Ga auf CNT. c) STEM-EDX-Elementverteilung von Pd₂Ga-Partikeln auf CNT. In der mikroskopischen Analyse wurde 15 nm dicke poröse Siliciumfolie als Probenträger verwendet.

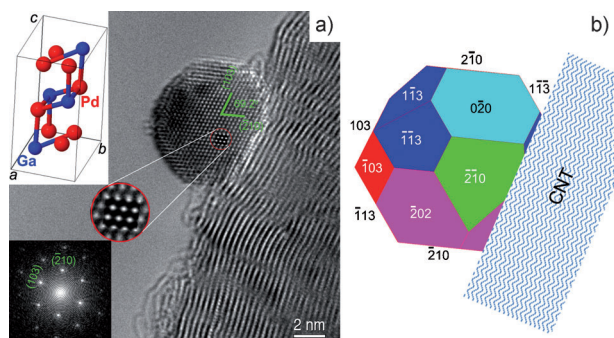


Abbildung 2. Mikrostrukturcharakterisierung von Pd₂Ga/CNT. a) HRTEM-Aufnahme, als Einschübe sind das kristallographische Modell von Pd₂Ga (oben) und die Fast-Fourier-Transformation der lokalen HRTEM-Aufnahme (unten) gezeigt. Die eingekreiste Fläche zeigt die Bildsimulation mit einer Defokussierung von 6 nm und einer Dicke von 6.1 nm entlang der $\langle -361 \rangle$ -Richtung von Pd₂Ga. b) Die Wulffsche Konstruktion des Pd₂Ga-Nanopartikels aus (a).

guter Übereinstimmung mit der HRTEM-Simulation (siehe eingekreiste Fläche).

Auf Grundlage der ermittelten Flächen und Winkel konnten die exponierten Flächen als {210}, {202}, {020}, {113} und {103} identifiziert werden (Abbildung 2b). Wulffsche Konstruktionen verschiedener Pd₂Ga-Partikel zeigten, dass diese meistens die gleichen exponierten Flächen aufwiesen. Auf diese Weise wurden auch die in Kontakt mit den CNTs stehenden Pd₂Ga-Flächen bestimmt. Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die Oberfläche der Pd₂Ga-Nanopartikel reich an koordinativ ungesättigten Atomen ist (Ecken, Kanten und Stufen).

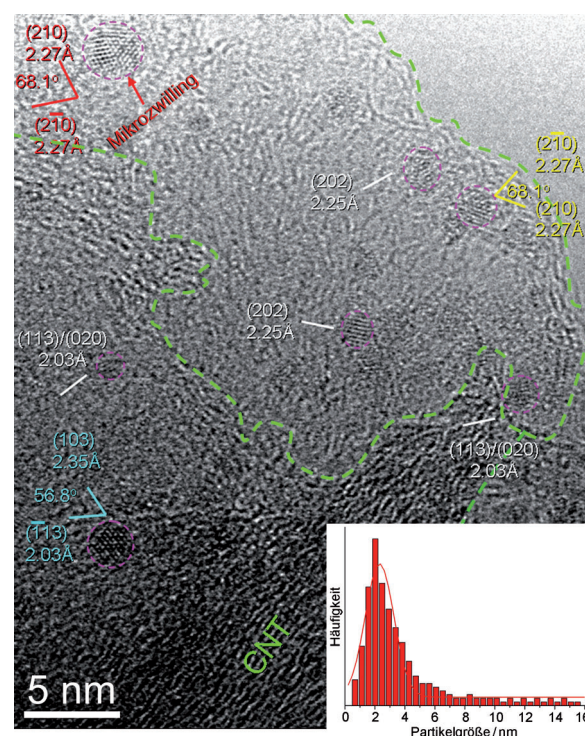


Abbildung 3. HRTEM-Aufnahme von Pd₂Ga-Nanopartikeln auf CNT. Die Öffnung der CNT ist durch die gestrichelte grüne Linie angedeutet. Eindeutig identifizierte Nanopartikel sind mit gestrichelten pinkfarbenen Linien eingekreist. Die Kristallflächen und ihre Gitterebenenabstände sowie einige charakteristische Winkel sind neben den jeweiligen Nanopartikeln angegeben. Der Einschub zeigt die Größenverteilung der Pd₂Ga-Nanopartikel.

Pd₂Ga-Nanopartikel mit einer Größe ab 2 nm auf einer CNT sind in Abbildung 3 zu sehen. Die Kristallflächen, Gitterebenenabstände sowie die charakteristischen Winkel sind neben den jeweiligen Pd₂Ga-Nanopartikeln angegeben. Der Einschub zeigt die Größenverteilung der beobachteten Pd₂Ga-Nanopartikel.

Die Oberflächen und oberflächennahen Bereiche der Proben wurden mithilfe von In-situ-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) vor der Reaktion (1.0 mbar H₂ bei 120 °C) und während der Reaktion charakterisiert (0.1 mbar C₂H₂ und 1.0 mbar H₂ bei 120 °C). Die XPS-Messungen an Pd₂Ga/CNT vor der Reaktion zeigten eine erhebliche Modifikation der elektronischen Zustände am Palladium. Im Vergleich zu XPS-Untersuchungen an Pd-Katalysatoren^[31,32] wurde das Pd 3d-Signal von Pd₂Ga/CNT um 0.8 eV zu höherer Bindungsenergie (BE) verschoben (Abbildung 4). Diese Beobachtung ist in Einklang mit früheren Untersuchungen an intermetallischen Ga-Pd-Verbindungen,^[11] bei denen das d-Valenzband des Pd durch kovalente Wechselwirkung zwischen Pd und Ga aufgefüllt wird. Im Ga 3d-Bereich von Pd₂Ga/CNT wurden vor der Reaktion Galliumoxide mit Bindungsenergien von (20.0 ± 0.1) eV und (21.0 ± 0.1) eV beobachtet (siehe Abbildung 4).^[33,34] Die Präsenz der intermetallischen Verbindung Pd₂Ga folgt aus dem Dublett bei 18.5 eV und 19.0 eV, dessen BE ähnlich zu der des intermetallischen Ga in PdGa ist.^[11] Unter Hydrierungsbedingungen zeigten die bei 1 mbar durchgeführten XPS-Messungen an

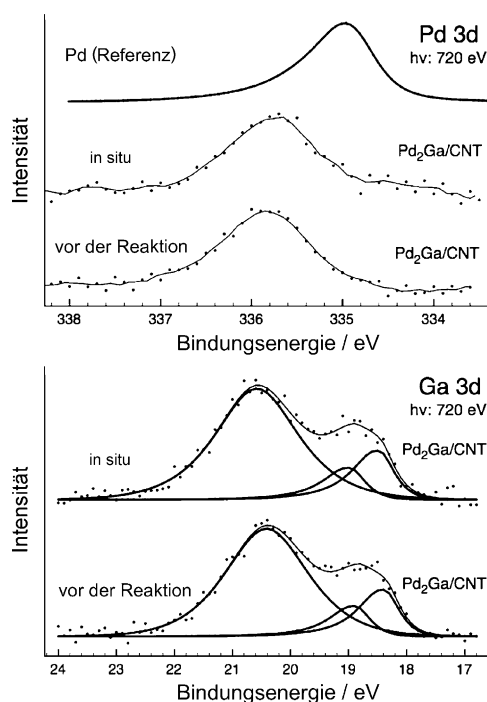


Abbildung 4. In-situ-XPS-Analysen der Pd 3d- und Ga 3d-Bereiche für Pd₂Ga/CNT vor der Reaktion und während der Hydrierung von Acetylen.

Pd₂Ga/CNT unveränderte Pd3d-Signale – ohne zusätzliche Spezies oder eine messbare Verschiebung. Diese Beobachtung unterscheidet sich von Resultaten für elementare Pd-Katalysatoren,^[35] in denen eine zusätzliche PdC_x-Phase unter Reaktionsbedingungen nachgewiesen wurde. Bezüglich der Gallium-Komponente blieben die relativen Konzentrationen während der Reaktion konstant – ein Hinweis auf stabile Ga-Oxide auf der Oberfläche. Die In-situ-XPS-Untersuchungen zeigten somit, dass die Oberfläche der intermetallischen Pd₂Ga-Partikel unter den angewendeten Reaktionsbedingungen elektronisch stabil war.

Um die strukturelle Stabilität der Pd₂Ga-Nanopartikel unter Reaktionsbedingungen zu untersuchen, wurden In-situ-Pulverröntgendiffraktionsexperimente durchgeführt. Spezielles Augenmerk lag hierbei auf der Bildung von Pd-Hydriden in der H₂-Atmosphäre. In den Diffraktogrammen wurden ausschließlich Pd₂Ga und die Kohlenstoffnanoröhren detektiert (Abbildung 5a). Pd₂Ga/CNT wurde anschließend im Reaktionsgemisch (C₂H₂ und H₂) erhitzt. Diese In-situ-Untersuchungen zeigten unter den angewendeten Bedingungen keine messbaren Verschiebungen oder Änderungen der Reflexe (Abbildung 5a).

Dagegen wurde bei elementaren Pd-Katalysatoren während der selektiven Alkinhydrierung die Bildung von PdC_x im oberflächennahen Bereich beobachtet.^[35] Auch der Reaktant Wasserstoff verändert oft die Struktur des Pd-Katalysators und beeinträchtigt die selektive Hydrierung durch Bildung von aktivem aber unselektivem β -Hydrid.^[36] Um die strukturelle Stabilität von Pd₂Ga/CNT besser zu verstehen, wurde Pd/CNT als Referenzprobe hergestellt, wobei eine ver-

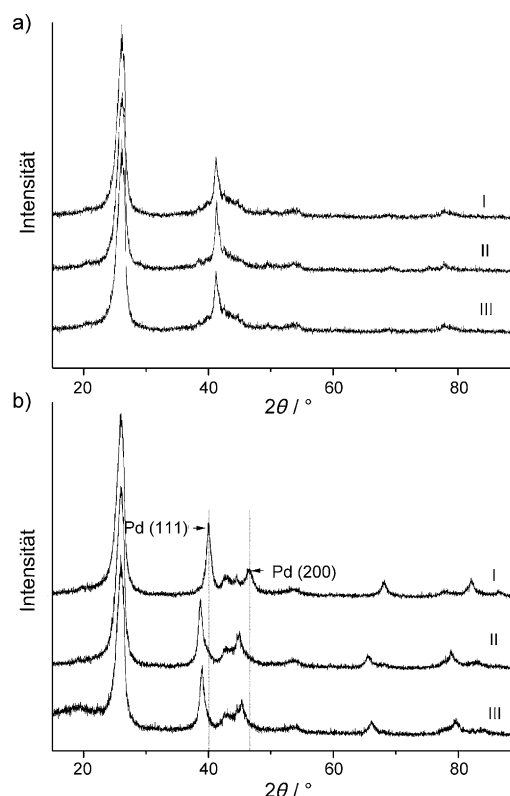


Abbildung 5. In-situ-Pulverröntgendiffraktogramme für Pd₂Ga/CNT (a) und Pd/CNT (b): frische Probe (I), aufgenommen unter H₂ (II), aufgenommen unter Reaktionsbedingungen (III).

gleichbare Menge Pd mit dem gleichen Verfahren wie zur Pd₂Ga-Synthese auf die CNTs aufgebracht wurde. Pulverdiffraktometrische Messungen an Pd/CNT in H₂ (Abbildung 5b) zeigten eine Verschiebung des (111)-Reflexes zu $2\theta = 38,8^\circ$, was einem Gitterparameter $a = 4,02 \text{ \AA}$ entspricht und die β -Hydrid-Bildung bestätigt.^[37] Die Anwendung von Reaktionsbedingungen führte zu einer Verschiebung zu 39° , was auf eine Expansion des Palladium-Gitters aufgrund der PdC_x-Bildung hinweist (Abbildung 5b).^[38] Eine mikroskopische Untersuchung des Pd/CNT nach der Reaktion offenbarte erhebliche Kohlenstoffablagerungen – sowohl auf den Pd- als auch auf den CNT-Oberflächen (siehe Abbildungen S1a, S2a).

Im Unterschied zum Referenzkatalysator Pd/CNT zeigten die In-situ-Röntgenuntersuchungen an Pd₂Ga/CNT, dass die Bildung von β -Hydrid und PdC_x unterdrückt wurde, was mit den Ergebnissen aus den XPS-Experimenten übereinstimmt. Darüber hinaus konnten mit mikroskopischen Untersuchungen an Pd₂Ga/CNT nach der Reaktion offensichtliche Unterschiede in der Morphologie im Vergleich zur Referenz Pd/CNT beobachtet werden. An den Pd₂Ga-Partikeln wurden keine signifikanten Kohlenstoffablagerungen detektiert, und die STEM- und HRTEM- Aufnahmen bestätigen, dass die Partikel nach der Reaktion nach wie vor im Nanomaßstab vorliegen. Die Stabilität gegen Sintern wie auch die unterdrückte Kohlenstoffablagerung werden kovalenten Wechselwirkungen zwischen Ga und Pd zugeschrieben. STEM-EDX-Linienprofile der Pd₂Ga-Partikel vor und nach

der Reaktion zeigten ein konstantes Pd/Ga-Verhältnis in den Pd₂Ga-Nanopartikeln (Abbildung S3). Die mikroskopischen Untersuchungen bestätigen zusammen mit den Pulverröntgenmessungen die strukturelle Stabilität von Pd₂Ga/CNT.

Pd₂Ga/CNT (0.24 mg) wurde bezüglich seiner katalytischen Eigenschaften mit Pd₂₀Ag₈₀ verglichen (Legierung ohne Trägermaterial als Referenz, 200 mg). Abbildung 6a zeigt die Langzeitstabilität von Pd₂Ga/CNT bei einem Umsatz von 90 % über 20 h. Pd₂Ga/CNT hat eine Aktivität von

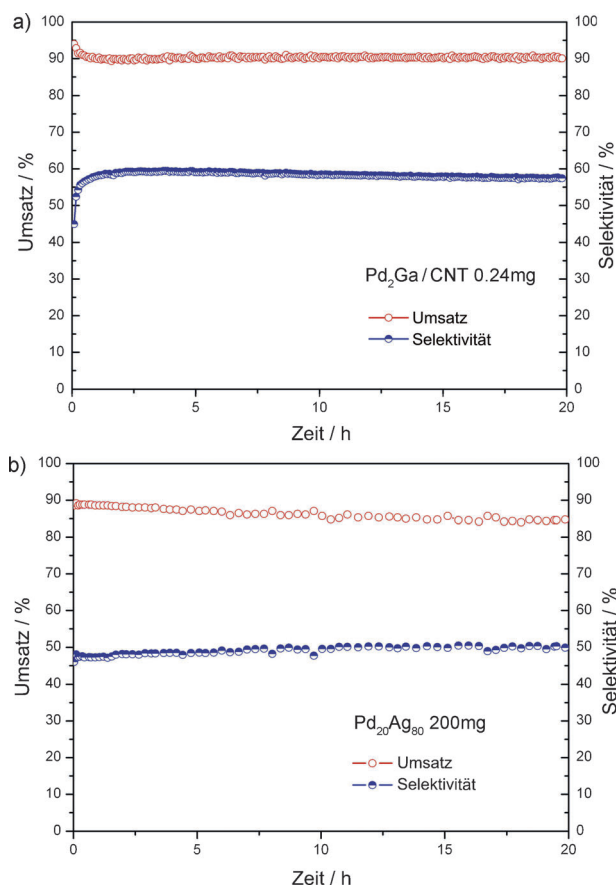


Abbildung 6. Umsatz und Selektivität während der Acetylenhydrierung über a) Pd₂Ga/CNT und b) Pd₂₀Ag₈₀, unter isothermen Bedingungen bei 200 °C.

856.8 g_{C₂H₂} g_{Pd}⁻¹ h⁻¹, während die Selektivität nach 20 h bei 58.1 % liegt. Der Pd₂₀Ag₈₀-Katalysator zeigt eine Selektivität von 49 % und eine Aktivität von 0.2 g_{C₂H₂} g_{Pd}⁻¹ h⁻¹ (Abbildung 6b). Während die Selektivität von Pd₂Ga/CNT um 9 % höher liegt, ist die Aktivität um mehrere Größenordnungen höher als die von Pd₂₀Ag₈₀.

Zusammenfassend haben wir über ein Imprägnierverfahren zur Herstellung von nanokristallinem intermetallischem Pd₂Ga auf CNTs berichtet, das sich von den herkömmlichen Hochtemperatur-Syntheseverfahren für intermetallische Verbindungen unterscheidet. Oxidierte Leerstellen und lokalisierte Doppelbindungen auf den CNTs verhindern Sintern und Verlust der Pd₂Ga-Nanopartikel während der Reaktion. Nanokristalline intermetallische Verbindungen haben eine an koordinativ ungesättigten Atomen reiche

Oberfläche (mit Ecken, Kanten und Stufen) und weisen deshalb eine hohe Aktivität auf. Oberfläche und Struktur der erhaltenen Pd₂Ga-Nanopartikel sind unter den Reaktionsbedingungen stabil. Die Bildung kovalenter Wechselwirkungen innerhalb der nanokristallinen intermetallischen Verbindungen stellt eine hohe Barriere für chemische Vorgänge im oberflächennahen Bereich dar und verhindert die Bildung größerer aktiver Zentren, was sich in einer verbesserten Selektivität äußert. Das Fehlen von struktureller Dynamik unter Reaktionsbedingungen macht nanokristallines Pd₂Ga zu einem idealen Objekt für realitätsnahe Modelluntersuchungen. Der Ansatz zur Nanostrukturierung von intermetallischen Verbindungen auf CNTs unter Kontrolle der Kristallitgröße kann auch auf die Synthese anderer nanokristalliner intermetallischer Verbindungen auf Trägermaterialien anwendbar sein.

Experimentelles

PR24-LHT-Kohlenstoffnanoröhren wurden von Pyrograf Products Inc. (Ohio, USA) erworben. Die CNTs wurden durch vierstündige Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure (70 %, Sigma-Aldrich) bei 110 °C funktionalisiert. Pd₂Ga/CNT wurde auf folgendem Weg hergestellt: 34.1 mg Palladiumnitrat (ca. 40 % Pd, Roth) und 53.5 mg Gallium(III)-nitrat-Hydrat (99.9 %, Alfa) wurden in 80 mL Ethanol gelöst. 300 mg funktionalisierte CNTs wurden dann der Lösung beigemischt. Anschließend wurde die Suspension für eine Stunde mit Ultraschall behandelt, bevor bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Die Probe wurde an Luft bei 250 °C kalziniert und anschließend in 25 % H₂/He bei einem Gesamtstrom von 100 mL min⁻¹ bei 550 °C reduziert. Pd/CNT wurde auf dem gleichen Weg mit identischen Mengen an Palladiumnitrat und CNTs hergestellt. Die im Text als Pd₂₀Ag₈₀ bezeichnete Legierung wurde durch dreimaliges Schmelzen von 1.2047 g Ag (99.995 %, ChemPur) und 0.3035 g Pd (99.95 %, ChemPur) im Lichtbogenofen unter Argon hergestellt. Der erhaltene Regulus wurde in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschlossen und bei 800 °C sechs Tage lang getempert. Nach der Temperaturbehandlung wurde der Regulus gefeilt und die Phasenreinheit der erhaltenen Pd-Ag-Legierung (Cu-Strukturtyp, *Fm* $\bar{3}$ *m*, *a* = 4.0456(6) Å) mit Pulverröntgendiffraktometrie festgestellt (STOE-STADI-P-Diffraktometer, Cu_{Kα1}-Strahlung, λ = 1.540598 Å, gekrümmter Ge-Monochromator).

Die Katalyseexperimente wurden in einer Mischung von 0.5 % C₂H₂, 5 % H₂ (99.999 %) und 50 % C₂H₄ (99.95 %) in Helium (99.999 %) durchgeführt. Weitere experimentelle Details können den Hintergrundinformationen entnommen werden.

Eingegangen am 19. Dezember 2010,
veränderte Fassung am 5. April 2011
Online veröffentlicht am 28. Juni 2011

Stichwörter: Elektronenmikroskopie · Heterogene Katalyse · Hydrierungen · Intermetallische Verbindungen · Kohlenstoffnanoröhren · Nanostrukturierung

- [1] C. Roychowdhury, F. Matsumoto, P. F. Mutolo, H. D. Abruña, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5871.
- [2] C. Roychowdhury, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3365.
- [3] F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B148.
- [4] J. C. Bauer, X. Chen, Q. Liu, T.-H. Phan, R. E. Schaak, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 275.
- [5] E. Casado-Rivera, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 193.

- [6] E. Casado-Rivera, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4043.
- [7] C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, A. Wieckowski, *J. Power Sources* **2003**, *115*, 229.
- [8] X. Ji, K. T. Lee, R. Holden, L. Zhang, J. Zhang, G. A. Botton, M. Couillard, L. F. Nazar, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 286.
- [9] S. Park, Y. Xie, M. J. Weaver, *Langmuir* **2002**, *18*, 5792.
- [10] J. D. Lović, A. V. Tripković, S. Lj. Gojković, K. Dj. Popović, D. V. Tripković, P. Olszewski, A. Kowal, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *581*, 294.
- [11] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. V. Venkov, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Yu. Grin, R. Schlögl, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 420.
- [12] J. Osswald, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Yu. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2008**, *258*, 210.
- [13] J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbrüster, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, U. Wild, Yu. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2008**, *258*, 219.
- [14] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. V. Venkov, L. Szentmiklósi, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Yu. Grin, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1784.
- [15] K. Kovnir, J. Osswald, M. Armbrüster, D. Teschner, G. Weinberg, U. Wild, A. Knop-Gericke, T. Ressler, Yu. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2009**, *264*, 93.
- [16] R. Giedigkeit, *Intermetallische Verbindungen im System Yb-Pd-Ga*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **1998**.
- [17] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Behrens, D. Teschner, Yu. Grin, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14745.
- [18] G. Rupprechter, M. Morkel, H.-J. Freund, R. Hirschl, *Surf. Sci.* **2004**, *554*, 43.
- [19] D. Mei, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Catal.* **2009**, *268*, 181.
- [20] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 5.
- [21] T. W. Ebbesen, *Phys. Today* **1996**, *49*, 26.
- [22] M. Inagaki, L. R. Radovic, *Carbon* **2002**, *40*, 2279.
- [23] J. M. Carlsson, F. Hanke, S. Linic, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 166104.
- [24] J. M. Carlsson, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 046806.
- [25] E. P. J. Parrott, J. A. Zeitler, J. McGregor, S. P. Oei, H. E. Unalan, S. C. Tan, W. I. Milne, J. P. Tessonnier, R. Schlögl, L. F. Gladden, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10554.
- [26] J. P. Tessonnier, D. Rosenthal, F. Girgsdies, J. Amadou, D. Begin, D. Pham-Huu, D. S. Su, R. Schlögl, *Chem. Commun.* **2009**, 7158.
- [27] G. Wulff, *Z. Kristallogr.* **1901**, *34*, 449.
- [28] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Science* **2002**, *295*, 2053.
- [29] K. Schubert, H. L. Lukas, H. G. Meissner, S. Bhan, *Z. Metall.* **1959**, *50*, 534.
- [30] K. Kovnir, M. Schmidt, C. Waurisch, M. Armbrüster, Yu. Prots, Yu. Grin, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2008**, *223*, 7.
- [31] D. Teschner, A. Pestryakov, E. Kleimenov, M. Havecker, H. Bluhm, H. Sauer, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *J. Catal.* **2005**, *230*, 186.
- [32] D. Teschner, A. Pestryakov, E. Kleimenov, M. Havecker, H. Bluhm, H. Sauer, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *J. Catal.* **2005**, *230*, 195.
- [33] F. Scharmann, G. Cherkashinin, V. Breternitz, C. Knedlik, G. Hartung, T. Weber, J. A. Schaefer, *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 981.
- [34] C. C. Surdu-Bob, S. Saied, J. Sullivan, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *183*, 126.
- [35] D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **2008**, *320*, 86.
- [36] M. García-Mota, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, N. López, *J. Catal.* **2010**, *273*, 92.
- [37] J. Stachurski, A. Frackiewicz, *J. Less-Common Met.* **1985**, *108*, 249.
- [38] S. B. Ziemecki, G. A. Jones, D. G. Swartzfager, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4547.