

Anwendung des oberflächenwissenschaftlichen Ansatzes auf Reaktionen an Oxidpulvern: die Bedeutung der IR-Spektroskopie**

Mingchun Xu, Heshmat Noei, Karin Fink, Martin Muhler, Yuemin Wang* und Christof Wöll*

Die Rolle von Defekten, besonders von Sauerstoff-Fehlstellen, auf Oxidoberflächen gilt seit je als entscheidend in der Grenzflächenchemie derartiger Substrate. In jüngster Zeit sind auf diesem Gebiet vor allem bei Titandioxid (TiO_2) erhebliche Fortschritte durch die Kombination von Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rechnungen mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) erzielt worden. So konnten etwa die H_2O -Dissoziation,^[1,2] die O_2 -Dissoziation^[2–4] und (De-)Hydrierungsreaktionen von aromatischen Verbindungen^[5] sehr ausführlich untersucht werden.

Leider kann das experimentelle Verfahren, dem diese Fortschritte im wesentlichen zu verdanken sind, nämlich die Rastertunnelmikroskopie (STM), auf Pulver, die technisch wichtigste Form von Oxidmaterialien, nicht angewendet werden. Auch wenn über einige (wenige) STM-Untersuchungen an Pulverteilchen von Nanometergröße berichtet worden ist,^[6] können chemische Reaktionen an Oxidoberflächen und die Rolle von Sauerstoff-Fehlstellen an Oberflächen von Nanopartikeln nicht ohne weiteres untersucht werden.

Eine andere experimentelle Technik, die Infrarot(IR)-Spektroskopie ist schon in großem Umfang für die Untersuchung chemischer Prozesse an Oxidpulvern eingesetzt worden.^[7] Allerdings gibt es nur sehr wenig Resultate an wohldefinierten, einkristallinen Oxidoberflächen. Infolgedessen ist der oberflächenwissenschaftliche Ansatz, der bei der Aufklärung der Reaktionsmechanismen an Metallpartikeln durch Vergleich mit Ergebnissen für wohldefinierte Einkristall-Bezugssysteme mit großem Erfolg eingesetzt

worden ist,^[8] bei der Aufklärung von Reaktionen auf Oxidoberflächen mit großen Schwierigkeiten behaftet. Hier stellen wir einen neuen Ansatz vor, mit dem Sauerstoff-Fehlstellen sowohl auf Oberflächen aus Oxid-Einkristallen wie auch auf Pulverteilchen untersucht werden können. Wir verwenden dieses Verfahren, um nachzuweisen, dass die Oberflächenchemie von Formaldehyd auf TiO_2 -Nanopartikeln tatsächlich von der Dichte der O-Fehlstellen bestimmt wird. Wir werden zunächst zeigen, dass das Vorliegen von Sauerstoff-Fehlstellen auf Oberflächen von Rutil- TiO_2 (r- TiO_2) mit Ultrahochvakuum-IR-Spektroskopie (UHV-FTIRS) unter Verwendung von CO als Sondenmolekül direkt bestimmt werden kann. Nach Kalibrierung dieses Verfahrens mit einem gut definierten, r- TiO_2 (110)-Einkristallsubstrat werden wir es bei den entsprechenden Pulverproben anwenden.

Die Reflexions-Absorptions-IR-Spektroskopie (RAIRS)-Daten in Abbildung 1 zeigen, dass auf einer vollständig oxidierten r- TiO_2 (110)-Oberfläche mit geringer Fehlstellendichte nur eine einzige Bande bei 2188 cm^{-1} im CO-Streck-

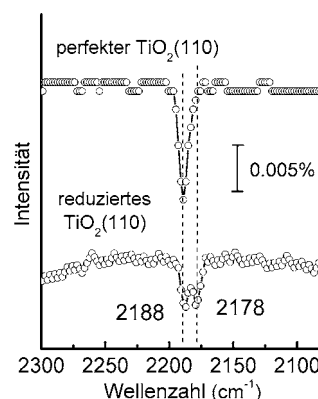


Abbildung 1. RAIRS-Daten für adsorbiertes CO auf perfekten (oben) und reduzierten (unten) Rutil- TiO_2 (110)-Oberflächen bei 110 K.

schwingungsbereich zu sehen ist. Diese Frequenz liegt um 45 cm^{-1} über dem für die Gasphase beobachteten Wert (2143 cm^{-1}). Eine solche Blauverschiebung ist typisch für auf Oxidoberflächen adsorbiertes CO und stimmt gut mit früheren Ergebnissen der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und theoretischer Untersuchungen überein.^[9] Nach einer Reduktion der TiO_2 -Oberfläche entweder durch Ionenzerstäubung oder durch Erhitzen auf höhere Temperaturen wird eine zweite CO-Bande bei 2178 cm^{-1} sichtbar. Der Vergleich mit einer erst kürzlich veröffentlichten STM-Studie an r- TiO_2 (110) von Zhao et al.^[10] legt nahe, dass die, nach der Reduktion beobachtete, Bande bei 2178 cm^{-1} auf CO zu-

[*] Dr. M. Xu, Dr. Y. Wang
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I und
Lehrstuhl für Technische Chemie
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: wang@pc.rub.de

Dr. H. Noei, Prof. Dr. M. Muhler
Lehrstuhl für Technische Chemie
Ruhr-Universität Bochum (Deutschland)

Dr. K. Fink
Institut für Nanotechnologie
Karlsruher Institut für Technologie, 76021 Karlsruhe (Deutschland)
Prof. Dr. C. Wöll

Institut für Funktionelle Grenzflächen
Karlsruher Institut für Technologie, 76021 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: christof.woell@kit.edu

[**] Diese Forschung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Sonderforschungsbereich SFB 558, „Metall-Substrat-Wechselwirkungen bei der heterogenen Katalyse“, gefördert. K.F. dankt G. Kresse (Wien) und M. van Setten (Karlsruhe) für hilfreiche Diskussionen und Unterstützung bei den VASP-Rechnungen.

rückzuführen ist, das an Ti-Kationen in der Umgebung einer Sauerstoff-Fehlstelle gebunden ist (d.h. an der Stelle 1 in Abbildung 2). Um die Zuordnung der Bande bei 2178 cm^{-1} zu bestätigen, haben wir die O-Fehlstellen durch Behandlung mit einer geringen Menge an O_2 bei 110 K blockiert. In frü-

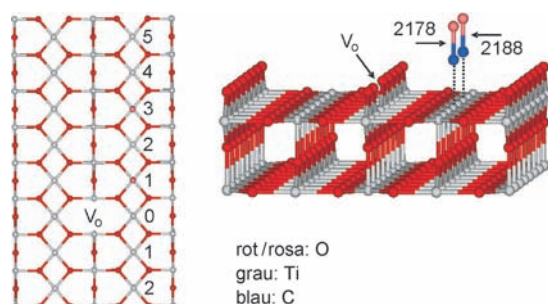


Abbildung 2. Kugel-Stab-Modell der Rutil-r-TiO₂(110)-Oberfläche. Die an verschiedenen Ti-Stellen (mit 0–5 bezeichnet) adsorbierten CO-Spezies sind ebenfalls dargestellt.

heren Arbeiten ist nachgewiesen worden, dass unter diesen Bedingungen molekularer Sauerstoff ausschließlich an Sauerstoff-Fehlstellen adsorbiert wird.^[4,11] IR-Spektren, die nach einer derartigen Behandlung gemessen wurden, zeigen ein im Vergleich zur Bande bei 2188 cm^{-1} stark reduziertes Signal bei 2178 cm^{-1} und bestätigen somit unsere Zuordnung.

Abbildung 3 zeigt IR-Daten, die für verschiedene CO-Bedeckungen aufgezeichnet wurden. Bei geringerer Bedeckung dominiert die, auf die Anwesenheit von Fehlstellen zurückzuführende, Bande bei 2178 cm^{-1} ; erst wenn sich die

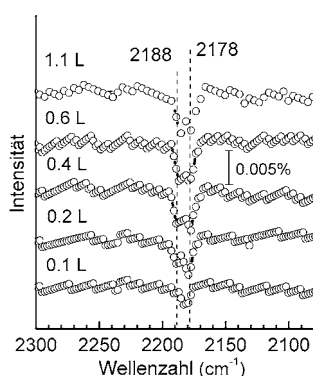


Abbildung 3. RAIRS-Daten für CO auf reduzierten Rutil-TiO₂(110)-Oberflächen bei 110 K in Abhängigkeit von der Dosierung. Alle Spektren wurden bei 110 K mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} in Reflexion mit einem Einfallswinkel $\theta = 80^\circ$ aufgenommen.

Intensität dieser Bande der Sättigung nähert, gewinnt allmählich die höherfrequente Bande bei 2188 cm^{-1} an Intensität. Diese Beobachtung stimmt damit überein, dass die Bindungsenergie für CO in der Nähe einer Fehlstelle (in Abbildung 2 mit 1 bezeichnet) um 0.3 kcal mol^{-1} höher ist als an den perfekten Stellen der Oberfläche.^[10] Die etwas höhere Bindungsenergie in der Nähe der Fehlstellen erklärt auch –

gemäß der Regel von Badger^[12] – die geringfügige Rotverschiebung der Schwingungsbande (um ca. 10 cm^{-1}).

Im Hinblick auf eine weitere Absicherung der oben getroffenen Zuordnung haben wir die Frequenz der Streck-schwingung von CO-Molekülen, die an Ti-Kationen von TiO₂-Oberflächen adsorbiert sind, mithilfe von DFT-Rechnungen unter Verwendung des Programms VASP^[13] ermittelt. Die in Tabelle 1 aufgeführten theoretischen Ergebnisse zeigen, dass die Frequenz für CO, das an die Ti⁴⁺-Ionen idealer, fehlerstellenfreier Oberflächen adsorbiert ist, 2189.7 cm^{-1} beträgt. Die Verschiebung gegenüber freiem CO beträgt also 46 cm^{-1} , in ausgezeichneter Übereinstimmung

Tabelle 1: Ergebnisse aus DFT-Rechnungen für an verschiedenen Stellen in der Umgebung einer O-Leerstelle auf r-TiO₂(110) adsorbiertes CO.^[a]

CO-Position	0	1	2	3	defektfrei
BE ^[b]	6.31	7.18	7.10	7.15	7.37
BE ^[10]	7.4	8.8	8.7	8.5	–
ΔBE	0.88	0.00	0.09	0.03	–0.18
$\tilde{\nu}$ ^[c]	2162.5	2165.3	2166.2	2166.9	2168.7
	(2183.4)	(2186.2)	(2187.1)	(2187.8)	(2189.7)
$\Delta\tilde{\nu}$	–6.3	–3.4	–2.6	–1.9	0.00

[a] Siehe Abbildung 2 für die Bezeichnung der Adsorptionsplätze. Die Bindungsenergien sind in kcal mol^{-1} , die Frequenzen in cm^{-1} angegeben.

[b] Diese Arbeit. [c] Die Werte in Klammern sind die Ergebnisse einer Skalierung mit dem Faktor 1.00965.

mit dem Experiment und früheren Rechnungen, bei denen eine Verschiebung von 50 cm^{-1} ^[9] gefunden wurde. Weiterhin zeigen die theoretischen Rechnungen in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten eine schwache Rotverschiebung für CO-Moleküle, die an Ti-Atome in der Nähe der O-Fehlstellen gebunden sind. Es ist allerdings darauf hinzuweisen, dass der absolute Betrag der Verschiebung (3.4 cm^{-1} für Position 1 und 2.6 cm^{-1} für Position 2) nur ein Drittel des experimentellen Wertes beträgt. In weiteren Arbeiten muss geklärt werden, ob diese Diskrepanz auf das in den Rechnungen verwendete Dichtefunktional (PBE) zurückzuführen ist. Di Valentin et al.^[14] haben nachgewiesen, dass die Defektelektronen der Sauerstoff-Fehlstelle bei den reinen DFT-Rechnungen zu stark delokalisiert sind und Hybridfunktionale oder LSDA + U^[15] (lokaler Spin-Dichte-Ansatz mit Coulomb-Abstoßung) für eine bessere Beschreibung notwendig sein könnten. Die Abweichungen könnten aber auch durch zusätzliche, an der O-Fehlstelle lokalisierte Ladungen bedingt sein. Dieser Effekt wurde in den gegenwärtigen Rechnungen nicht berücksichtigt.

In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten^[10] kommen wir zu dem Schluss, dass unter unseren Versuchsbedingungen (UHV, Substrattemperaturen von 110 K) CO an die innerhalb der O-Fehlstelle exponierten Ti-Atome ebenso wenig bindet wie an Ti-Atome in unmittelbarer Nähe der O-Fehlstelle (in Abbildung 2 mit 0 bezeichnet). Wie unsere eigenen Rechnungen belegen, besetzt CO nur die in Abbildung 2 mit 1 und 2 bezeichneten Positionen (sowie Stellen, die von der Sauerstoff-Fehlstelle weiter entfernt liegen). Auf der Grundlage der Intensitätsverhältnisse der Banden bei 2188 cm^{-1} und 2178 cm^{-1} in Abbildung 1 und unter Berück-

sichtigung der Tatsache, dass die höchste CO-Bedeckung auf $r\text{-TiO}_2(110)$ bei 110 K 0.5 Monoschichten beträgt,^[9] wird die Konzentration an O-Fehlstellen auf der reduzierten $r\text{-TiO}_2(110)$ -Oberfläche auf 10 % geschätzt.

Nachdem so die Anwendbarkeit unseres neuen Verfahrens zur Bestimmung der O-Fehlstellenkonzentration auf $r\text{-TiO}_2$ -Oberflächen demonstriert wurde, wollen wir jetzt das Potenzial dieser Methode für Rutil- TiO_2 -Pulverpartikeln aufzeigen. Abbildung 4 zeigt, dass nach Erwärmen in Sauerstoffatmosphäre und anschließender Behandlung mit CO (1×10^{-4} mbar) bei 110 K nur die Schwingungsbande bei

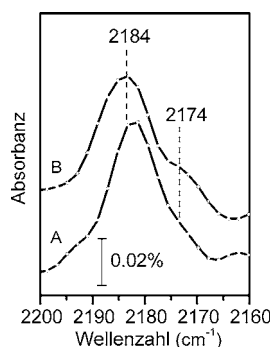


Abbildung 4. UHV-FTIRS-Daten für CO auf oxidierten und reduzierten $r\text{-TiO}_2$ -Pulverpartikeln bei 110 K, in Transmission aufgezeichnet: A) Die Probe wurde mit O_2 behandelt (5 min, 1×10^{-4} mbar), bevor sie CO ausgesetzt wurde. B) Die Probe wurde vor der Bedeckung mit CO im UHV (reduzierte Probe) auf 900 K erhitzt.

2184 cm^{-1} zu sehen ist; sie wird CO-Molekülen zugewiesen, die an Ti^{4+} -Ionen in idealer Umgebung, abseits von O-Fehlstellen oder anderen Defekten, gebunden sind. Wenn man nach demselben Verfahren O-Fehlstellen produziert wie bei Einkristallen, nämlich durch Hochheizen auf 900 K im UHV, kommt es zu einer schwachen, aber deutlich ausgeprägten neuen Bande bei 2174 cm^{-1} . Entsprechend den RAIRS-Daten für $r\text{-TiO}_2(110)$ -Einkristalloberflächen wird diese Bande CO-Molekülen zugeordnet, die an Ti-Kationen in der Nähe von Sauerstoff-Fehlstellen gebunden sind (Position 1 in Abbildung 2). Aus einem Vergleich der Intensitäten der beiden Banden kommen wir zu dem Schluss, dass die Dichte an Sauerstoff-Fehlstellen auf den Pulverteilchen bei rund 8 % liegt.

Die Relevanz dieses neuen, allgemein anwendbaren Verfahrens zur halbquantitativen Bestimmung von Sauerstoff-Fehlstellendichten an Oxidoberflächen, das für Einkristalle ebenso wie für Pulver geeignet ist, demonstrieren wir im Folgenden anhand einer Untersuchung der durch $r\text{-TiO}_2$ katalysierten reduktiven Kupplung von Formaldehyd (CH_2O). In einer früheren Untersuchung^[16] konnte anhand von HREELS-Daten gezeigt werden, dass CH_2O auf der perfekten $r\text{-TiO}_2(110)$ -Einkristalloberfläche schwach assoziativ an Ti^{4+} -Ionen adsorbiert und bei Erwärmen unterhalb von 400 K intakt wieder von der Oberfläche desorbiert. Auf der reduzierten $r\text{-TiO}_2(110)$ -Oberfläche bindet CH_2O stattdessen stark an O-Fehlstellen, über eine reduktive Kupplung entstehen dabei Diolat-Spezies ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$). Anschlie-

ßendes Erwärmen auf rund 600 K führt hier zu einer Sauerstoffabsplattung, und Ethylen wird desorbiert.

RAIRS-Experimente an unterschiedlich behandelten $r\text{-TiO}_2(110)$ -Einkristalloberflächen bestätigen diese früheren Ergebnisse. Nach Behandlung eines vollständig oxidierten Substrats (nachgewiesen durch nur eine CO-Bande bei 2188 cm^{-1}) mit CH_2O bei 400 K werden, wie erwartet, keine neuen Adsorbatbanden beobachtet. Dagegen zeigen die UHV-FTIRS-Ergebnisse für ein mit der Hochheizprozedur reduziertes Substrat (O-Fehlstellendichte 10 % gemäß oben beschriebener Schätzung), eine erhebliche Intensität von IR-Banden, die auf an die Oberfläche gebundene Diolate an O-Fehlstellen zurückzuführen sind.^[16]

Wenden wir uns nun der Reaktion auf den $r\text{-TiO}_2$ -Pulverproben zu. Auch hier weisen die IR-Spektren, die nach Belegen der vollständig oxidierten Partikel mit Formaldehyd bei 400 K gemessen wurden, keine neuen Banden auf (Abbildung 5 B). Daraus ist zu schließen, dass das an Ti^{4+} -Ionen in perfekter Umgebung adsorbierte CH_2O bei 400 K nicht stabil ist, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die $r\text{-TiO}_2(110)$ -Einkristalloberflächen.

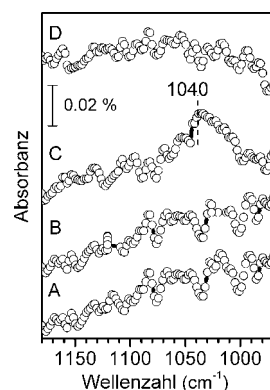


Abbildung 5. Für $r\text{-TiO}_2$ -Pulverproben erhaltene UHV-FTIRS-Daten. A) Reines $r\text{-TiO}_2$ -Pulver. B) Oxidiert und dann bei 400 K mit Formaldehyd bedampft (1×10^{-4} mbar). C) Reduziert und dann bei 400 K mit Formaldehyd (1×10^{-4} mbar) bedampft. D) Nach Erhitzen auf 600 K. Alle UHV-FTIR-Spektren wurden in Transmission bei 110 K aufgenommen.

Nach der Reduktion der $r\text{-TiO}_2$ -Pulverpartikel durch die oben beschriebene Heizprozedur wuchs die Fehlstellendichte, wie aus der relativen Intensität der Bande für CO auf Fehlstellen abzuleiten ist, auf 8 %. Nach Einwirken von Formaldehyd bei 400 K auf die reduzierten $r\text{-TiO}_2$ -Pulverpartikel wurde eine deutliche IR-Bande bei 1040 cm^{-1} festgestellt (Abbildung 5 C), die auf der Grundlage der Daten für $r\text{-TiO}_2(110)$ ^[16] eindeutig der C-O-Valenzschwingung innerhalb einer C_2 -Diolat-Spezies ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) zuzuordnen ist. Ganz offenbar ist hier der Mechanismus der gleiche wie bei der Aktivierung des Formaldehyds an O-Fehlstellen der einkristallinen Modellsysteme. Bei Erwärmung auf 600 K verschwindet die IR-Bande des Diolats (Abbildung 5 D) infolge der Sauerstoffabsplattung und anschließender Desorption von Ethylen.^[16]

Unsere qualitativ hochwertigen UHV-FTIRS-Daten, die für $r\text{-TiO}_2$ -Oberflächen, Einkristalle und Pulverpartikel ge-

messen wurden, belegen eindeutig, dass auf reduziertem $r\text{-TiO}_2$ gebildete O-Fehlstellen direkt mithilfe von CO als Sondenmolekül detektiert werden können. Wir haben das Potenzial dieses neuen Ansatzes, der sowohl für Einkristalloberflächen als auch für Pulverpartikel geeignet ist, durch Untersuchungen der Umwandlung von Formaldehyd in Ethylen, einer wichtigen $C_1\text{-C}_1$ -Kupplungsreaktion, demonstriert. Wir konnten eindeutig bestätigen, dass die Ausbeute mit der Dichte von O-Fehlstellen an der Oberfläche von $r\text{-TiO}_2$ -Nanopartikeln korreliert.

Experimentelles

Die UHV-FTIRS-Experimente an Rutil- TiO_2 -Einkristall- und Pulverproben wurden in einem UHV-Gerät durchgeführt, in dem ein Vakuum-IR-Spektrometer neuester Bauart (Bruker, VERTEX 80v) mit einem neuartigen UHV-System (PREVAC) kombiniert wurde (Einzelheiten in Lit. [17,18]). Der Basisdruck in der Messkammer betrug 2×10^{-10} mbar. Der Strahlengang innerhalb des IR-Spektrometers und der Raum zwischen dem Spektrometer und der UHV-Kammer wurden evakuiert, um die Adsorption von atmosphärischer Feuchte zu vermeiden und damit die Empfindlichkeit und Stabilität des Gerätes zu verbessern.

Die $r\text{-TiO}_2(110)$ -Einkristalloberfläche wurde mit mehreren Zyklen aus Argonionen-Zerstäubung (2.5 kV, 10 mA) und Hochheizen auf 800 K in einer O_2 -Atmosphäre von 5×10^{-7} mbar in der Messkammer gereinigt. Die reduzierte $r\text{-TiO}_2$ -Oberfläche wurde nach bekannten Verfahren^[17] durch Ionenzerstäubung oder Hochheizen auf 800 K unter UHV-Bedingungen erhalten. Die Messungen wurden mit RAIRS bei einem festen Einfallswinkel der IR-Lichts von 80° durchgeführt.

Die polykristallinen Rutil- TiO_2 -Pulverproben (Sachtleben, $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) wurden zunächst auf ein goldbeschichtetes Edstahlgitter ($0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$) gepresst und dann auf einem Probenhalter befestigt. Die FTIR-Daten wurden anschließend in einer Transmissionsgeometrie gemessen. Es erwies sich als entscheidend, auch die Pulverpräparation unter UHV-Bedingungen durchzuführen. Das Gitter und die daran haftenden Pulverpartikel wurden in der UHV-Kammer durch Erwärmen auf 700 K gereinigt, danach gemessene IR-Spektren belegten die Entfernung aller anfänglich vorhandenen Verunreinigungen (Wasser, Hydroxygruppen). Vor jeder Einwirkung von CO oder Formaldehyd wurde ein Spektrum des sauberen Pulvers aufgezeichnet, das dann als Untergrund diente. Alle UHV-FTIR-Spektren wurden unter gleichen Geräteeinstellungen gemessen (1024 Einzelmessungen, Auflösung von 4 cm^{-1}).

Die DFT-„Slab“-Rechnungen wurden mit dem an der Universität Wien entwickelten „Vienna ab initio Simulation Package“ (VASP)^[13] durchgeführt. Das Perdew-Becke-Enzerhoff (PBE)-Austauschkorrelationsfunktional^[19] und die Projektoraugmentierte-Ebene-Wellen-Methode nach Blöchl^[20] wurden in allen Rechnungen angewendet. Ebene Wellen wurden bis zu einer Maximalenergie von 400 eV berücksichtigt. Der „Slab“ bestand in der xy -Ebene aus einer 6×2 -Elementarzelle und enthielt vier Gruppen von O-Ti-O-Lagen in z -Richtung. Wegen der großen Elementarzelle wurde in allen Rechnungen die Γ -Punktnäherung verwendet.

Die Gitterkonstanten und die Positionen der Atome der unteren Hälfte des „Slabs“ (der Kristallschicht) wurden auf den Werten festgehalten, die in einer Optimierung für Volumen- TiO_2 erhalten worden waren. Die Positionen aller anderen Atome und der Adsorbatmoleküle wurden optimiert, bis die Kräfte kleiner als $0.01 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$ waren. Die Position aller in den Frequenzrechnungen berücksichtigten Atome wurde vorher mit strengeren Konvergenzkriterien optimiert ($0.001 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$). Die Schwingungsfrequenzen wurden numerisch mit vier verschiedenen Verschiebungen für jede Koordinate erhalten (NRFE = 4). Die Bewegungen des CO-Moleküls, die Ti^{4+} -Adsorp-

tionsstelle und alle benachbarten O^{2-} -Ionen gingen in die Frequenzrechnungen ein. In den VASP-Rechnungen an einer CO-Monoschicht mit der Gitterkonstanten der 6×2 -Elementarzelle ergab sich eine Frequenz von 2122.5 cm^{-1} für die CO-Valenzfrequenz. Das unterscheidet sich nur um 1 % von der im Versuch beobachteten Frequenz von 2143 cm^{-1} . In Tabelle 1 sind in Klammern entsprechend skalierte Frequenzen (Skalierungsfaktor: 1.00965) angegeben.

Eingegangen am 20. Januar 2012

Online veröffentlicht am 5. April 2012

Stichwörter: Fehlstellen · Heterogene Katalyse · Oberflächenchemie · Oxide · Schwingungsspektroskopie

- [1] R. Schaub, P. Thosttrup, N. Lopez, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 266104; Z. Zhang, O. Bondarchuk, B. D. Kay, J. M. White, Z. Dohnalek, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 21840; A. C. Papageorgiou, N. S. Beglitis, C. L. Pang, G. Teobaldi, G. Cabailh, Q. Chen, A. J. Fisher, W. A. Hofer, G. Thornton, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 2391.
- [2] S. Wendt, R. Schaub, J. Matthiesen, E. K. Vestergaard, E. Wahlstrom, M. D. Rasmussen, P. Thosttrup, L. M. Molina, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Surf. Sci.* **2005**, 598, 226.
- [3] S. Wendt, P. T. Sprunger, E. Lira, G. K. H. Madsen, Z. S. Li, J. O. Hansen, J. Matthiesen, A. Blekinge-Rasmussen, E. Laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Science* **2008**, 320, 1755; O. Bikondoa, C. L. Pang, R. Ithnin, C. A. Muryn, H. Onishi, G. Thornton, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 189.
- [4] P. Scheiber, A. Riss, M. Schmid, P. Varga, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 216101.
- [5] S. C. Li, U. Diebold, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 64.
- [6] E. Asari, R. Souda, *Surf. Sci.* **2001**, 486, 203; B. A. Kwetkus, K. Sattler, *Ultramicroscopy* **1992**, 42, 749.
- [7] C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4951.
- [8] G. Ertl, H. J. Freund, *Phys. Today* **1999**, 52, 32.
- [9] M. Kunat, F. Traeger, D. Silber, H. Qiu, Y. Wang, A. C. van Veen, C. Wöll, P. M. Kowalski, B. Meyer, C. Hattig, D. Marx, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 144703.
- [10] Y. Zhao, Z. Wang, X. F. Cui, T. Huang, B. Wang, Y. Luo, J. L. Yang, J. G. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7958.
- [11] C. N. Rusu, J. T. Yates, *Langmuir* **1997**, 13, 4311; M. A. Henderson, W. S. Epling, C. L. Perkins, C. H. F. Peden, U. Diebold, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5328.
- [12] M. T. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1902; K. R. Asmis, G. Meijer, M. Brummer, C. Kaposta, G. Santambrogio, L. Woste, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 6461.
- [13] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169; G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758.
- [14] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 166803.
- [15] B. J. Morgan, G. W. Watson, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 5034.
- [16] H. Qiu, H. Idriss, Y. M. Wang, C. Wöll, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 9828.
- [17] M. C. Xu, Y. K. Gao, E. M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. M. Wang, H. Idriss, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 106, 0.
- [18] H. Noei, C. Wöll, M. Muhler, Y. M. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 908; Y. Wang, A. Glenz, M. Muhler, C. Wöll, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, 80, 113108.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.
- [20] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953.