

Lokale katalytische Zündung der CO-Oxidation auf individuellen niedrig-indizierten Pt- und Pd-Oberflächen: kombinierte PEEM-, MS- und DFT-Untersuchungen**

Diana Vogel, Christian Spiel, Yuri Suchorski, Adriana Trincher, Robert Schlögl, Henrik Grönbeck und Günther Rupprechter*

Ungeachtet der Tatsache, dass moderne Autoabgaskatalysatoren die Umweltbelastung durch Schadstoffe aus Kfz-Motoren erheblich reduzieren, werden nach einem „Kaltstart“ trotzdem beträchtliche Emissionen erzeugt, und zwar bis zu dem Zeitpunkt, an dem sich der Katalysator auf seine „Zündtemperatur“ erwärmt hat, bei der sich der Reaktionsumsatz schlagartig erhöht. Automobilhersteller sind deshalb maßgeblich daran interessiert, die Emissionen während der Startperiode zu minimieren. Aus diesem Grund sind ausgeklügelte Verfahren entwickelt worden, um den Katalysator vorzuwärmen und somit die kritische Temperatur schnell zu erreichen. Die Methoden umfassen den Betrieb bei magerem Gemisch, Auspuffnachbrennvorrichtungen, Sekundärluftsysteme, elektrisch vorgeheizte Katalysatoren usw.^[1] Die Reduzierung der kritischen Temperatur ist als alternativer, „energieneutraler“ Ansatz ebenfalls vielversprechend.

Die katalytische Zündung wurde ursprünglich als reines Wärmebilanzproblem^[2] betrachtet. Die kritische Zündtemperatur ist dabei als jene Temperatur definiert, bei der die durch die exotherme Reaktion erzeugte Wärme die abgeführte Wärme übersteigt (d.h. der Katalysator heizt sich selbst auf und eine externe Heizung ist nicht mehr nötig; „light-off“). Tatsächlich entspricht der katalytische Zündvorgang einer Faltung aus Reaktionskinetik und Wärmeerzeugung, da die erzeugte Wärme gerade durch die Reak-

tionsrate bestimmt wird, die wiederum durch die Reaktionskinetik festgelegt ist.^[3,4]

Im Falle der CO-Oxidation auf Modellkatalysatoren unter (Ultra)Hochvakuumbedingungen kann die Wärmeerzeugung durch die Reaktion hingegen vernachlässigt werden, und die Fragestellung der katalytischen Zündung kann auf die „reine Kinetik“ reduziert werden, d.h. auf den temperaturgesteuerten kinetischen Übergang vom stationären Zustand niedriger Reaktionsrate zu dem einer hohen Rate.^[5,6] Solch ein Übergang in der Oxidationsreaktion von Kohlenmonoxid ist ein Phänomen rein kinetischen Ursprungs,^[7,8] welches hauptsächlich durch Variation des CO/O₂-Verhältnisses ausführlich untersucht wurde.^[9–12]

Hier stellen wir eine experimentelle und theoretische Untersuchung der katalytischen Zündung der CO-Oxidationsreaktion unter Hochvakuumbedingungen (10⁻⁵ mbar Bereich) auf μm -großen (*hkl*)-Domänen einer polykristallinen Pt- sowie Pd-Folie vor. Besonderes Gewicht wird auf lokale kinetische Messungen gelegt, die einen direkten Vergleich der Reaktionseigenschaften von niedrig-indizierten Pt(*hkl*)- und Pd(*hkl*)-Domänen ermöglichen. Unseres Wissens ist dies das erste Mal, dass verschiedene Metalle sowie verschiedene Oberflächenterminierungen unter grundsätzlich identischen Reaktionsbedingungen analysiert wurden, wodurch das inhärente Reaktionsverhalten erhalten wird. Es wird gezeigt, dass die isotherme und die isobare Bestimmung der Reaktivitätszustände für die CO-Oxidation in dem betrachteten Druckbereich äquivalente Ergebnisse liefern. Was den Reaktivitätsbereich im (*p, T*)-Parameterraum anbelangt, so ist Pd-Folie für die CO-Oxidation der besser geeignete Katalysator als Pt-Folie, da Pd erst bei höheren CO-zu-Sauerstoff-Verhältnissen vergiftet, aber auch wieder reaktiviert wird (d.h. Pd ist CO-toleranter). Die experimentellen Befunde werden durch Dichtefunktionaltheorie unterstützt und erklärt.

Vor kurzem haben wir eine experimentelle Methode entwickelt, die basierend auf der Analyse lokaler PEEM-Intensitäten (Photoemissionselektronenmikroskopie) die In-situ-Beobachtung kinetischer Phasenübergänge auf einzelnen, unterschiedlich orientierten Körnern einer polykristallinen Pt-Folie ermöglicht.^[12] Die Idee des Experiments beruht darauf, dass die lokale Photoemissionsintensität über die lokale Austrittsarbeit direkt von der lokalen CO- bzw. Sauerstoffbedeckung abhängt. Da die CO- oder Sauerstoffbedeckung die Bildungsgeschwindigkeit von CO₂ bestimmt,^[13] dient die lokale PEEM-Bildintensität als Indikator für die lokale Reaktionsgeschwindigkeit, was das Abbilden

[*] D. Vogel, Dr. C. Spiel, Prof. Dr. Y. Suchorski, Prof. Dr. G. Rupprechter
Institut für Materialchemie, Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9/BC/01, 1060 Wien (Österreich)
E-Mail: grupp@imc.tuwien.ac.at
Homepage: <http://www.imc.tuwien.ac.at>

A. Trincher, Prof. Dr. H. Grönbeck
Department of Applied Physics and Competence Centre for Catalysis, Chalmers University of Technology
41296 Göteborg (Schweden)

D. Vogel, Prof. Dr. R. Schlögl
Abteilung für Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch den österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) unterstützt (SFB-F45-04 FOXSI). Die Autoren danken Johannes Frank (IMC, TU Wien) für technische Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204031> zu finden.

 Die Wiederverwertung dieses Beitrags ist gestattet in Übereinstimmung mit den Geschäftsbedingungen, die unter <http://angewandte.de/open> aufgeführt sind.

kinetischer Phasenübergänge auf der μm -Skala ermöglicht. Eine derartige Analyse haben wir bereits verwendet, um kinetische Phasendiagramme für die CO-Oxidationsreaktion im Druckbereich von 10^{-5} mbar für einzelne [100]-, [110]- und [111]-orientierte Körner einer Pt-Folie zu konstruieren.^[12] Die einzelnen (*hkl*)-Domänen wiesen voneinander unabhängige, den entsprechenden Einkristallen analoge Reaktionseigenschaften auf. Weiterhin ist die Summe aus den lokalen kinetischen Diagrammen für die einzelnen Domänen gleich dem globalen kinetischen Diagramm, das mithilfe von Massenspektrometrie (MS) für die gesamte Probe ermittelt wurde (dies bedeutet, dass die Korngrenzen nicht wesentlich zur Gesamtreaktivität beitragen und dass alle relevanten katalytischen Prozesse erfasst wurden).^[12] In der vorliegenden Arbeit wird dieser Ansatz auf Pd-Proben und die Reaktionszündung auf Pt- und Pd-Folie unter isobaren Bedingungen erweitert.

Die Experimente zur Zündung bzw. Extinktion der Reaktion wurden in einer UHV-Kammer mit einem Basisdruck $< 10^{-9}$ mbar auf polykristalliner Pd- (AlfaAesar, 99.9 %) und Pt-Folie (MaTecK, 99.99 %) durchgeführt. Beide Folien bestehen aus bis zu $100 \mu\text{m}$ großen Kristalliten unterschiedlicher Oberflächenorientierung, die durch Analyse der Austrittsarbeit bestimmt wurde.^[12] Die Reaktion wurde *in situ* mit PEEM und gleichzeitig mit Quadrupol-Massenspektrometrie (QMS) verfolgt (Abbildung 1a). QMS liefert die mittlere CO_2 -Rate, die von allen Körnern der polykristallinen Folie erzeugt wird (Abbildung 1b), wohingegen mit PEEM die lokale Photoemissionsausbeute von einzelnen Körnern gemessen wird (Abbildung 1c). Durch letzteres werden örtlich aufgelöste kinetische Informationen von den verschiedenen Domänen unter absolut identischen experimentellen Bedingungen gewonnen, da alle Domänen der Folie bei derselben Temperatur derselben Gaszusammensetzung ausgesetzt sind. Somit können die globale (Abbildung 1b) und die lokale (Abbildung 1c) Kinetik für die Pd-Folie verglichen werden, z. B. für einen typischen Temperatur-Durchlauf von 372 K bis 493 K mit 0.5 K s^{-1} bei konstanten $p_{\text{CO}} = 5.8 \times 10^{-6}$ mbar und $p_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-5}$ mbar. Folgt man der Temperaturrampe, so steigt die globale CO_2 -Rate schlagartig an, was den Übergang τ_{B}^* vom Zustand niedriger katalytischer Aktivität (CO-vergiftete Oberfläche, Videoframe 1 in Abbildung 1b, dunkler Kontrast) zum Zustand hoher katalytischer Aktivität, in dem die Oberfläche mit Sauerstoff bedeckt ist (Frame 4, heller Kontrast), kennzeichnet. Analog zum MS-Signal der gesamten CO_2 -Rate erfolgen Sprünge in der lokalen PEEM-Intensität, die die lokalen kinetischen Übergänge auf den einzelnen Körnern der Pd Folie markieren (Abbildung 1c). Diese Übergänge finden für die verschiedenen Orientierungen nicht gleichzeitig statt, sondern weisen eine ausgeprägte Strukturabhängigkeit auf, mit eindeutig identifizierbaren kritischen Temperaturen von 417 K für Pd(110), 423 K für Pd(100) und 432 K für Pd(111). Ähnliches gilt für die Ausschaltung (Extinktion) der Reaktion, d. h. für den Übergang τ_{A}^* vom Zustand hoher Reaktivität zum Zustand niedriger Reaktivität beim Abkühlen der Probe. Wieder erscheint die Kurve der *globalen* CO_2 -Produktionsrate etwas „unscharf“ (schwarze Kurve in Abbildung 1b), während die lokale Extinktion auf den einzelnen Körnern eher scharf und unab-

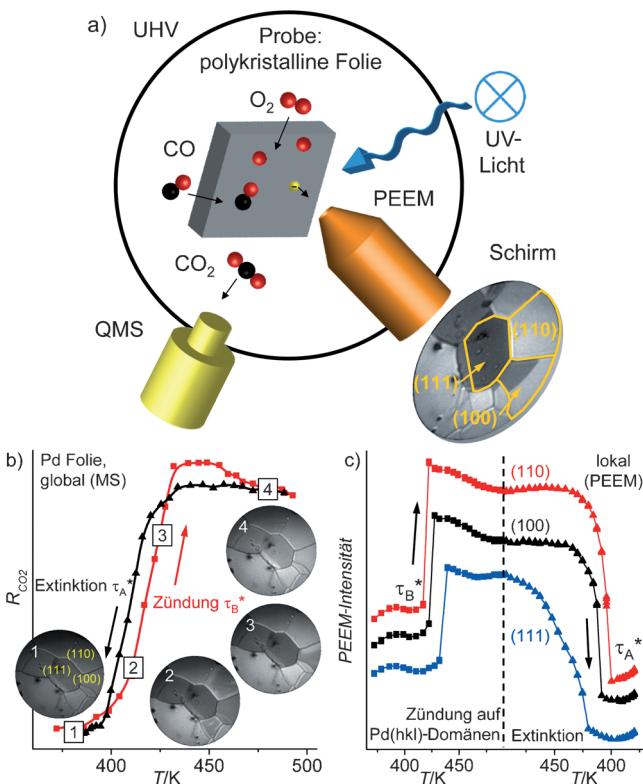


Abbildung 1. a) Schema des Experiments: Die CO-Oxidationsreaktion auf polykristalliner Pd- oder Pt-Folie wird gleichzeitig mit PEEM und MS verfolgt. Drei verschiedene Domänen, Pd(110), Pd(100) und Pd(111) sind beispielhaft in dem PEEM-Bild indiziert. b) Zündungs- (rote Quadrate) und Extinktionskurven (schwarze Dreiecke) auf Pd-Folie, als CO_2 -Produktionsrate global mit MS gemessen, bei zyklischer Änderung der Proben temperatur (0.5 K s^{-1}) bei konstantem $p_{\text{CO}} = 5.8 \times 10^{-6}$ mbar und $p_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-5}$ mbar. Die gleichzeitig aufgenommenen PEEM-Videosequenzen veranschaulichen den Zündungsvorgang: Frame (1) inaktiv, mit CO bedeckte Oberfläche; (2) die Zündung beginnt auf den (110)-Domänen; (3) die Zündung setzt sich auf den (100)-Domänen fort; (4) mit Sauerstoff bedeckte, aktive Oberfläche. c) Örtlich aufgelöste Zündungs-/Extinktionsmessungen: lokale PEEM-Intensität der einzelnen (110)-, (100)- und (111)-Domänen während desselben zyklischen Temperaturscans wie in (b). Die senkrechte gestrichelte Linie markiert den Umkehrpunkt zwischen Heizen und Kühlen.

hängig voneinander stattfindet (Abbildung 1c). Dies zeigt eindeutig die Grenzen mittelnder Methoden wie der Massenspektrometrie, mit denen es nicht möglich ist, die wichtige lokale Kinetik aufzuschlüsseln.

Üblicherweise werden kinetische Übergänge in der CO-Oxidation unter Hochvakuumbedingungen experimentell durch Variation des CO/O_2 -Druckverhältnisses bei konstanter Temperatur untersucht.^[9, 10, 12] Im rechten Einschub in Abbildung 2a ist solch ein Experiment bei konstanten $p_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-5}$ mbar und $T = 449$ K für die Pd-Folie dargestellt. Ähnlich wie im Fall der Pt-Folie^[12, 14, 15] weist die globale CO_2 -Bildungsrate bei zyklischer Änderung des CO-Partialdrucks eine ausgeprägte Hysterese auf, infolge der Lücke zwischen dem kinetischen Übergang τ_{A} vom Zustand hoher Reaktivität zum Zustand niedriger Reaktivität und dem umgekehrten Übergang τ_{B} . Dazwischen ist das System bistabil, d. h., es kann sich abhängig von der Vorgeschiede-

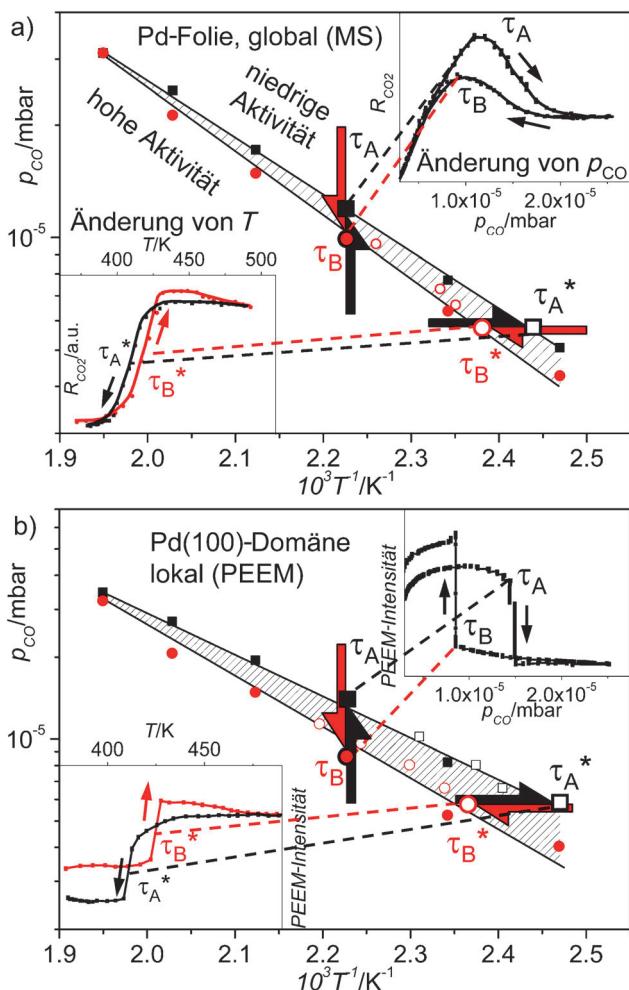


Abbildung 2. Globales (a) und lokales (b) kinetisches Phasendiagramm, das die CO-Oxidationsreaktion auf polykristalliner Pd-Folie (a) und auf einer einzelnen Pd(100)-Domäne (b) auf der Pd-Folie darstellt. Man beachte die Übereinstimmung der Übergangspunkte τ_A^* und τ_B^* , die durch Änderung von T erhalten wurden (aus den Zündungs-/Extinktionskurven in den linken Einschüben; offene Symbole), mit dem Diagramm, das durch zyklische Änderung von p_{CO} erhalten wurde (aus den Vergiftungs-/Reaktivierungskurven in den rechten Einschüben; gefüllte Symbole). Die schraffierten Bereiche markieren den Bistabilitätsbereich.

weder im stationären Zustand hoher oder niedriger Reaktivität befinden. Die τ_A - und τ_B -Punkte sind temperaturabhängig, sodass ein (globales) kinetisches Phasendiagramm für die Pd-Folie konstruiert werden kann, das die kinetischen Übergänge zusammenfasst (Abbildung 2a).

Zum Vergleich sind auch die kinetischen Übergangspunkte (τ_A^*/τ_B^*), die in isobaren Zündungs-/Extinktionsexperimenten gemessen wurden (siehe linker Einschub in Abbildung 2a für konstante $p_{CO} = 5.8 \times 10^{-6}$ mbar und $p_{O_2} = 1.3 \times 10^{-5}$ mbar), in das isotherm gewonnene Diagramm in Abbildung 2a mit eingezzeichnet. Die *isobare* Änderung der Reaktionstemperatur führt zu kinetischen Übergängen, die sich quantitativ mit dem kinetischen Phasendiagramm decken, das durch *isotherme* Änderung des CO-Drucks erhalten wurde. In Abbildung 2b wird das Ergebnis der lokalen PEEM-Analyse für denselben Übergang auf einer einzelnen

Pd(100)-Domäne gezeigt: Wieder zeigt der linke Einschub das Zündungs-/Extinktionsexperiment und der rechte Einschub die Übergänge, die durch Änderung des CO-Drucks bei konstantem T und p_{O_2} erhalten wurden. Wie schon im Fall der (globalen) MS-Daten stimmen die Übergangspunkte, die in den isobaren Experimenten erhalten wurden, quantitativ mit denen aus isothermen Experimenten überein, wodurch eine Brücke zwischen den üblichen Herangehensweisen der Oberflächenwissenschaft (isotherm) und der technischen Katalyse (isobar) geschlagen wird.

In Abbildung 3a wird das *globale* Reaktionsverhalten von Pt- und Pd-Folie miteinander verglichen, während in Abbildung 3b die lokalen kinetischen Übergänge auf einzelnen Pt(*hkl*)-Domänen denen auf Pd(*hkl*)-Domänen gegenübergestellt werden. Die auffälligsten Unterschiede zwischen Pt und Pd sind: 1) Die globalen und die jeweiligen lokalen kinetischen Phasendiagramme der Pd-Folie liegen bei einem deutlich höheren CO-Partialdruck, und 2) der Bistabilitätsbereich ist für Pd deutlich schmäler als für Pt-Folie. Im Einzelnen bedeutet dies, dass für Pd der Übergang τ_A vom Zustand hoher zum Zustand niedriger Reaktivität bei einem

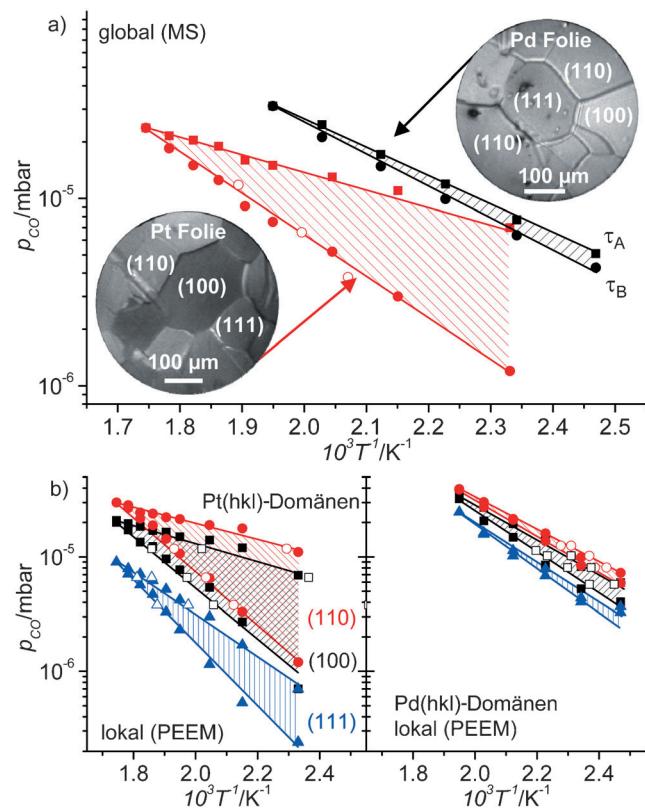


Abbildung 3. Palladium versus Platin in der CO-Oxidation. a) Vergleich der globalen kinetischen Phasendiagramme (mit MS) von polykristallinem Pt (gefüllte rote Quadrate und Kreise) und Pd (schwarze Quadrate und Kreise) bei konstantem Sauerstoffdruck ($p_{O_2} = 1.3 \times 10^{-5}$ mbar). (Eine verbesserte Temperaturmessmethode wurde im Vergleich zu Lit. [12] verwendet, wobei die entsprechende Korrektur auf die Pt-Daten angewendet wurde.) Die offenen Kreise sind die Zündungspunkte für Pt. b) Entsprechende lokale kinetische Phasendiagramme für einzelne Pt(*hkl*)- (links) und Pd(*hkl*)-Domänen (rechts), die durch Analyse der lokalen PEEM-Intensität erhalten wurden. Offene Symbole sind die lokalen Zündungs- und Extinktionspunkte.

höheren CO-Partialdruck stattfindet als für Pt, und dass der umgekehrte Übergang τ_B ebenfalls bei einem höheren CO- zu Sauerstoff-Verhältnis stattfindet als für Pt. Anders ausgedrückt ist Pd unter den vorliegenden Bedingungen der bessere (da CO-tolerantere) Katalysator als Pt, da *mehr* CO nötig ist, um die Pd-Oberfläche zu vergiften und ein *niedrigeres* Sauerstoff-zu-CO-Verhältnis ausreicht, um die Pd-Oberfläche zu „reaktivieren“. Überdies verschwindet der Bistabilitätsbereich von Pd bei einer niedrigeren Temperatur als im Fall von Pt, nämlich bei $T_{\text{Pd}} = 513$ K im Gegensatz zu $T_{\text{Pt}} = 573$ K, sodass Pd bereits bei einer niedrigeren Temperatur nicht mehr durch CO vergiftet werden kann.

Um diese Beobachtungen zu erklären, wurden mithilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) die Adsorptionsenergien von CO und Sauerstoff auf sauberen Pd(*hkl*)- und Pt(*hkl*)-Oberflächen sowie die Reaktionsbarrieren berechnet (vgl. Tabelle 1, Hintergrundinformationen). Die aus der Literatur bekannten Haftkoeffizienten von CO und Sauerstoff sowie die Desorptionstemperaturen von CO auf Pd(*hkl*) und Pt(*hkl*) sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Die Bistabilitätsbereiche für Pt(111), Pt(100), Pt(110) und Pd(111) wurden mit einem mikrokinetischen Modell simuliert, das auf dem konventionellen Langmuir-Hinshelwood Mechanismus basiert (für Details siehe Hintergrundinformationen). In Abbildung 4a werden die berechneten Bistabilitätsbereiche für Pd(111) und Pt(111) miteinander verglichen, und in Abbildung 4b werden die drei niedrig Miller-indizierten Oberflächen von Pt untereinander verglichen. Der rechte Einschub in Abbildung 4a gibt eine simulierte Zündungs-/Extinktionskurve für die Pd(111)-Oberfläche wieder, und der linke Einschub zeigt eine simulierte, aus der Änderung von p_{CO} resultierende Hysteresekurve für die Pt(111)-Oberfläche. In allen Fällen stimmen die kinetischen Simulationen mit dem Experiment überein: Der Bistabilitätsbereich ist für Pd deutlich schmäler als für Pt, und das kinetische Phasendiagramm von Pd liegt bei einem höheren CO-Druck. Die DFT-abgeleitete Reihenfolge der lokalen kinetischen Phasendiagramme der drei Pt-Oberflächen entspricht ebenfalls den experimentellen Ergebnissen: Die Pt(100)-Oberfläche ist bei höheren CO-Drücken aktiv als Pt(111), und Pt(110) ist bei den höchsten CO-Drücken aktiv.

Mithilfe der DFT-Rechnungen und der kinetischen Modellierung ist es des Weiteren möglich, die experimentellen Befunde überzeugend zu begründen. Die Experimente zeigten, dass bei gegebenem Sauerstoffdruck und Temperatur die Pd(*hkl*)-Domänen bei einem niedrigeren CO-Druck deaktiviert werden als Pd(*hkl*). Dies kann hauptsächlich den höheren Adsorptionsenergien von Sauerstoff auf Pd(*hkl*) als auf Pt(*hkl*) zugeschrieben werden (vgl. Tabelle 1, Hintergrundinformationen), d.h., Sauerstoff ist stärker an Pd gebunden und die CO-Vergiftung der Oberfläche findet daher erst bei höheren CO-Drücken statt. Was den Übergang τ_B vom Zustand niedriger zum Zustand hoher Reaktivität anbelangt, so wird die Pd-Folie bei einem deutlich höheren CO-Druck „reaktiviert“ als die Pt-Folie. Dies folgt aus den höheren Haftwahrscheinlichkeiten von Sauerstoff auf den Pd(*hkl*)-Domänen verglichen mit denen auf Pt(*hkl*)-Domänen: Während die CO-Adsorptionseigenschaften auf Pt und Pd(*hkl*) relativ ähnlich sind, ist die Sauerstoffadsorption auf

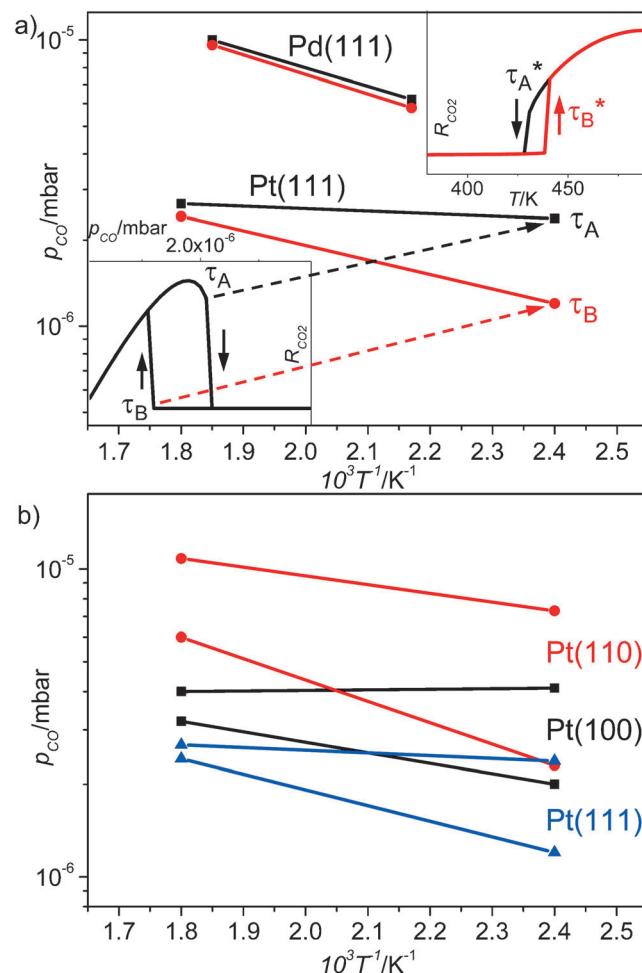


Abbildung 4. a) Simulierte kinetische Phasendiagramme für Pd(111) und Pt(111) bei $p_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-5}$ mbar sowie eine simulierte p_{CO} -Hysteresekurve für Pt(111) bei 417 K (linker Einschub) und eine simulierte Zündungs-/Extinktionskurve für Pd(111) bei $p_{\text{CO}} = 5.8 \times 10^{-6}$ mbar (rechter Einschub). b) Simulierte lokale kinetische Phasendiagramme von Pt(110), Pt(100) und Pt(111) bei $p_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-5}$ mbar.

Pd(*hkl*) eindeutig bevorzugt. Das Verschwinden des Bistabilitätsbereiches beim Scheitelpunkt des kinetischen Phasendiagramms findet für Pd bei einer niedrigeren Temperatur statt als für die Pt-Folie. Dies kann durch die generell niedrigere Desorptionstemperatur von CO auf Pd(*hkl*) erklärt werden.

Zusammenfassend wurden lokale domänen spezifische kinetische Messungen auf individuellen kristallinen Pd- und Pt-Körnern unter absolut identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt, sodass die inhärenten katalytischen Eigenschaften von Pt(*hkl*)- und Pd(*hkl*)-Domänen bezüglich der CO-Oxidation direkt verglichen werden konnten. Es wurde gezeigt, dass für die CO-Oxidationsreaktion im Druckbereich von ca. 10^{-5} mbar die typische Herangehensweise der Oberflächenwissenschaft zur Bestimmung von Reaktionskinetik, nämlich die isotherme Messung kinetischer Übergänge, quantitativ die selben Ergebnisse liefert wie der in der technischen Katalyse übliche Ansatz, nämlich die isobare Untersuchung verschiedener Reaktivitätsbereiche. Die beobachteten Unterschiede in der katalytischen Aktivität von Pt(*hkl*)-

und Pd(*hkl*)-Domänen, wie die deutlich höhere CO-Toleranz und die höhere Fähigkeit zur Reaktivierung von Pd verglichen mit Pt, sowie die Unterschiede zwischen einzelnen kristallographischen Orientierungen wurden mithilfe von DFT-Rechnungen und kinetischer Reaktionsmodellierung begründet.

Eingegangen am 24. Mai 2012,
veränderte Fassung am 19. Juli 2012
Online veröffentlicht am 7. September 2012

Stichwörter: CO-Oxidation · DFT-Rechnungen ·
Heterogene Katalyse · Katalytische Zündung ·
Photoemissionselektronenmikroskopie

-
- [1] C. Gong, K. Huang, B. Deng, X. Liu, *Energy* **2011**, *36*, 53–59.
 - [2] D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*, 2nd ed., Plenum, New York, **1969**.
 - [3] M. Rinnemo, D. Kulginov, S. Johannson, K. L. Wong, V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci.* **1997**, *376*, 297–309.
-

- [4] G. Eigenberger, *Chem. Eng. Sci.* **1978**, *33*, 1255–1261.
- [5] M. Bowker, I. Z. Jones, R. A. Bennett, F. Esch, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Comelli, *Catal. Lett.* **1998**, *51*, 187–190.
- [6] R. A. Bennett, I. Z. Jones, M. Bowker, *Top. Catal.* **2007**, *42*–*43*, 373–376.
- [7] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Surf. Sci. Rep.* **1994**, *20*, 113–189.
- [8] A. S. Mikhailov, *Foundations of Synergetics*, Springer, Berlin, **1990**.
- [9] M. Ehsasi, M. Berdau, T. Rebitzki, K.-P. Charlé, J. H. Block, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 9177–9184.
- [10] M. Berdau, G. G. Yelenin, A. Karpowicz, M. Ehsasi, K. Christmann, J. H. Block, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11551–11573.
- [11] Y. Suchorski, R. Wrobel, S. Becker, H. Weiss, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20012–20017.
- [12] Y. Suchorski, C. Spiel, D. Vogel, W. Drachsel, R. Schlögl, G. Rupprechter, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3231–3235.
- [13] G. Ertl, *Science* **1991**, *254*, 1750–1755.
- [14] C. Spiel, D. Vogel, Y. Suchorski, W. Drachsel, R. Schlögl, G. Rupprechter, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 625–632.
- [15] D. Vogel, C. Spiel, Y. Suchorski, A. Urich, R. Schlögl, G. Rupprechter, *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 1999–2005.