

Metall-Substrat-Wechselwirkung: Kombination von hochauflösender Mikroskopie und Modellsystemen, um die atomare Struktur von Grenzflächen aufzuklären**

Marc G. Willinger,* Wei Zhang, Oleksandr Bondarchuk, Shamil Shaikhutdinov,*
Hans-Joachim Freund und Robert Schlögl

Abstract: Die Untersuchung wohldefinierter Modellsysteme mit hochauflösender Rastersonden- und Elektronenmikroskopie ermöglicht einen detaillierten Einblick in die Beschaffenheit relevanter Grenzflächen in nanostrukturierten Katalysatoren. Dies wird hier anhand von Pt-Nanopartikeln demonstriert, die auf einem Eisenoxid-Träger aufgrund einer starken Wechselwirkung zwischen Metall und Substrat von einer dünnen Oxidschicht benetzt werden.

Ein Ansatz für die gezielte Modifikation katalytischer Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln besteht in der Wahl eines geeigneten Substrats. In der Tat gibt es eine ganze Klasse von „nicht passiven“ Trägern, bei denen eine entsprechende Präparation zur Bildung einer starken Metall-Substrat-Wechselwirkung (strong metal/support interaction, SMSI) mit den aufgebrachten Metallpartikeln führt.^[1] Unter anderem kann es dadurch zur Bildung von Hetero-Grenzflächen zwischen den Metallpartikeln und einer halbleitenden (oxidischen) dünnen Schicht kommen, welche die elektronische Struktur und dadurch die Adsorptionseigenschaften des Systems verändert.^[2] Die Benetzung der Metallpartikel durch ein Oxid führt in der Regel zur Unterdrückung der katalytischen Aktivität. In bestimmten Fällen und in Abhängigkeit des chemischen Potentials der Gasphase kann es jedoch auch zur Ausbildung einer erhöhten Reaktivität und herausragender Selektivität führen.^[3] Obgleich die phänomenologischen Effekte bekannt sind und genutzt werden, fehlt ein grundlegendes Verständnis des SMSI-Zustandes auf atomarer Ebene. Im Speziellen benötigt die Theorie eine exakte Beschreibung des SMSI-Zustandes für die Vorhersage der katalytischen Funktion.

Mit der Verfügbarkeit von aberrationskorrigierten Linsen für Transmissionselektronenmikroskope (TEM)^[4] haben sich neue Möglichkeiten für die Untersuchung der Struktur von Katalysatoren eröffnet. Im Speziellen betrifft das die atomar

aufgelöste Abbildung von Oberflächen,^[5] was zuvor nur mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) an planaren Modellsystemen erreicht werden konnte.^[6]

Zur Bereitstellung einer experimentellen Grundlage für ein atomares Verständnis des SMSI-Zustandes wurde ein Modellsystem bestehend aus Pt-Nanopartikeln auf einer geordneten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Schicht mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie (STM und TEM) untersucht. In einer vorangehenden Studie konnte mittels STM gezeigt werden, dass Heizen im Ultrahochvakuum zu einer Benetzung der Pt-Partikel mit einer dünnen Schicht führt, die strukturell einer Monolage von $\text{FeO}(111)$ entspricht (Abbildung 1a,b).^[6b,7] Ergänzende Studien zur Reaktivität unter Atmosphärendruck zeigten eine erhöhte Aktivität in der CO-Oxidation im Vergleich zu reinen Pt-Partikeln.^[3d] Weitere Untersuchungen^[8] zeigten, dass eine auf Pt(111)-Einkristallen aufgewachsene Monolage von $\text{FeO}(111)$ eine viel höhere Aktivität aufweist als reines Pt(111) oder als mehrere nm dicke Fe_3O_4 -

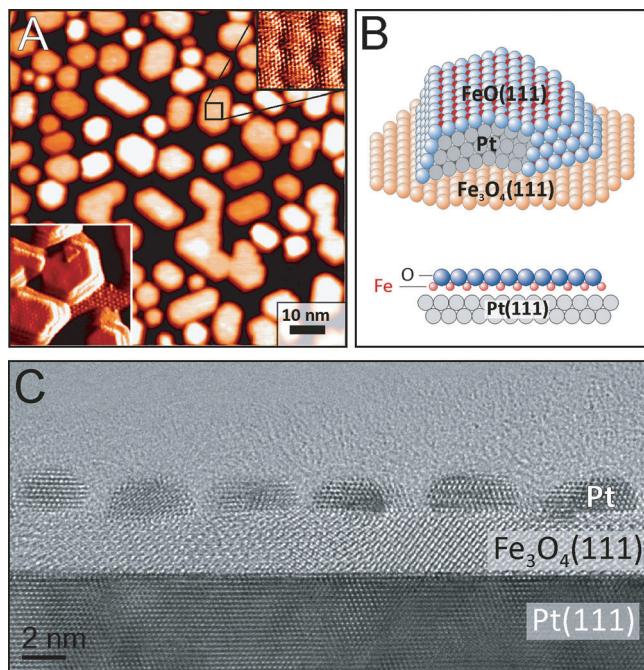


Abbildung 1. A) Repräsentative STM-Aufnahme einer Pt/Fe₃O₄(111)-Oberfläche nach thermischer Behandlung im UHV bei 850 K. B) Schematische Darstellung eines benetzten Pt-Partikels und einer Grenzschicht zwischen einer Monolage von FeO(111) auf Pt(111). C) TEM-Aufnahme des Pt/Fe₃O₄(111)-Systems im Querschnitt.

[*] Dr. M. G. Willinger, Dr. W. Zhang, Dr. O. Bondarchuk, Dr. S. Shaikhutdinov, Prof. Dr. H.-J. Freund, Prof. Dr. R. Schlögl, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland), E-Mail: willinger@fhi-berlin.mpg.de, shaikhutdinov@fhi-berlin.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die Autoren danken Dr. Yu. Martynova (FHI) und A. Yasuhara (JEOL Ltd) für die technische Unterstützung.

Die Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201400290> zu finden.

(111)-Filme, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass die erhöhte Reaktivität direkt mit der atomaren Struktur der ultradünnen Eisenoxidschicht auf dem Pt zusammenhängt. Eine Bestätigung der STM-Daten durch eine direkte Messung der chemischen Zusammensetzung stand bisher aus. Außerdem bestehen offene Fragen bezüglich der Struktur der Grenzflächen zwischen den Pt-Partikeln und der einhüllenden Oxidschicht auf der einen sowie zum Fe_3O_4 (111)-Substrat auf der anderen Seite. Schlussendlich ist auch der zugrundeliegende Mechanismus für die Benetzung bisher nicht aufgeklärt.

Abbildung 1c zeigt eine hochauflöste TEM-Aufnahme (HRTEM) des untersuchten Pt/ Fe_3O_4 (111)-Systems im Querschnitt, in der die epitaktischen Beziehungen zwischen dem Pt(111)-Träger, der Fe_3O_4 (111)-Schicht und den Pt-Partikeln erkennbar sind (siehe auch Hintergrundinformationen, Abbildung S1). In Morphologie und Größe stimmen die Partikel gut mit den STM-Beobachtungen überein. Um einen Einblick in die atomare Struktur der Grenzschichten zu erhalten, wurde die Probe im Rastermodus mittels eines Detektors im Bereich hoher Streuwinkel (HAADF-STEM) untersucht (Abbildung 2).

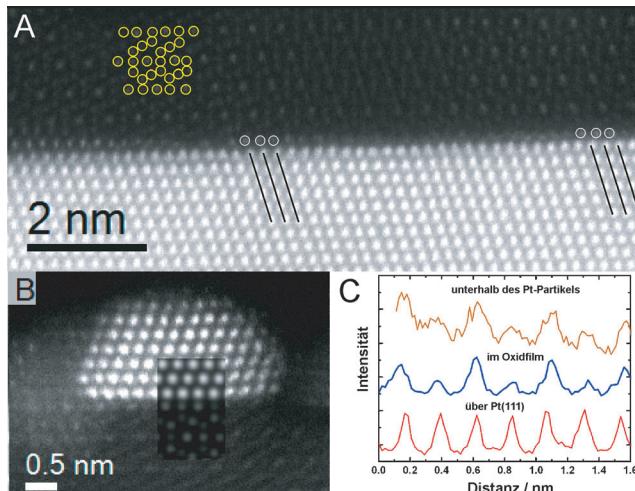


Abbildung 2. HAADF-STEM-Aufnahmen der Grenzflächen: A) Pt(111)-Träger mit Fe_3O_4 (111)-Film; B) Oxidfilm und Pt-Partikel. Die eingezeichneten Kreise in (A) markieren die Positionen der Fe-Säulen laut Strukturmodell. Unterschiede in der Periodizität zwischen dem Pt(111)-Träger und dem Oxid-Film an der Grenzfläche sind hervorgehoben. C) Intensitätsprofile der Fe-Säulen an der Grenzfläche zwischen Pt-Träger und Fe_3O_4 (111) (rot) sowie direkt unterhalb des in (B) gezeigten Pt-Partikels (orange). Zum Vergleich ist auch das Intensitätsprofil einer Kagomé-Schicht innerhalb des Oxidfilms gezeigt (blau).

Zuerst richten wir die Aufmerksamkeit auf die Grenzfläche zwischen dem Pt(111)-Träger und dem Fe_3O_4 (111)-Substrat. Abbildung 2a zeigt die Anordnung atomarer Säulen, wie sie in Transmission zu sehen ist. Aus der Aufnahme geht hervor, dass die erste Schicht atomarer Säulen oberhalb der sehr hellen Pt-Säulen eine etwas geringere Intensität aufweist.

Außerdem ist diese Schicht durch einen etwas vergrößerten Gitterabstand im Vergleich zur darunterliegenden Pt-

Schicht gekennzeichnet und kann daher dem Eisenoxid zugeordnet werden. Die Abweichung in der Periodizität ist der Grund für die zu beobachtende Modulation des Kontrastes entlang der Schnittstelle.

An dieser Stelle sei kurz an die Festkörperstruktur von Fe_3O_4 (111) erinnert (siehe Abbildung S2): Sie besteht aus dichtgepackten Schichten von Sauerstoff-Ionen mit einer Gitterkonstante von 2.97 Å, welche von zwei unterschiedlichen, alternierenden Schichten von Fe separiert sind.^[9] Eine davon ist die gemischt-trigonale Schicht, die ihrerseits aus drei Fe-Schichten zu je $\frac{1}{4}$ Monolage besteht, bei der anderen handelt es sich um die Kagomé-Schicht, die $\frac{3}{4}$ Monolagen Fe enthält.

Als Ausgangspunkt für die Strukturanalyse dient ein von Roddatis et al.^[10] anhand von TEM-Untersuchungen vorgeschlagenes Modell, in dem eine Kagomé-Schicht direkt an die oberste Pt(111)-Atomlage angrenzt. In HAADF-Aufnahmen einer Kagomé-Schicht sollte die Intensität aufeinanderfolgender Eisen-Säulen aufgrund deren unterschiedlicher Besetzungen im Verhältnis 2:1 variieren (siehe Abbildung S2). Wie in Abbildung 2c gezeigt, ist dies im Inneren des Films. An der Grenzfläche zum Pt(111)-Träger ist allerdings keine entsprechende Alternanz feststellbar. Die Tatsache, dass benachbarte atomare Säulen an der Grenzschicht mit äquivalenten Kontrastwerten wiedergegeben werden, deutet daher auf eine dichtgepackte Fe-Schicht hin, so wie sie in FeO (111) zu finden ist. Aufgrund des geringen Abstands zwischen den Fe- und Pt-Säulen (im Mittel ca. 2 Å) kann eine Sauerstoff-Zwischenschicht ausgeschlossen werden. Dies ist in Übereinstimmung mit der Stapelfolge, die für Monolagen von FeO (111) auf Pt(111) gefunden wurde (siehe Abbildung 1b). Des Weiteren spricht die Tatsache, dass die Herstellung des Eisenoxid-Films auf Pt(111) mit einer derartigen Schicht beginnt, bevor der weitere Fe_3O_4 (111)-Film durch schichtweises Wachstum aufgebaut wird, dafür, dass diese erste Lage tatsächlich einer dichtgepackten Fe-Schicht entspricht.

Auf der gegenüberliegenden Seite, an der Grenzfläche zwischen dem Fe_3O_4 (111)-Film und den Pt-Partikeln, zeigt sich in HAADF-Bildern allerdings ein für die Kagomé-Schicht typischer Kontrastverlauf. Das heißt, hier schließt die Pt(111)-Ebene direkt an die Kagomé-Schicht an. Wieder deutet der geringe Abstand zwischen den Fe- und Pt-Säulen (≈ 2 Å) auf eine Abwesenheit einer Sauerstoffschicht hin.

Der bemerkenswerte Unterschied zwischen den beiden Grenzflächen (Pt(111)/ Fe_3O_4 (111) und Fe_3O_4 (111)/Pt(111)) kann auf die Präparation zurückgeführt werden: Während die Präparation des Filmes ein Heizen in 10^{-6} mbar O_2 bei ca. 1000 K beinhaltet, wurden die Pt-Partikel lediglich im UHV auf 850 K geheizt. Faszinierend ist die Feststellung, dass Pt-Partikel direkt auf einer Kagomé-Schicht liegen, da diese nicht der stabilsten Terminierung eines nativen Fe_3O_4 (111)-Films entspricht. Wie bereits früher gezeigt wurde, kann letztere durch eine $\frac{1}{4}$ Monolage Fe in einer (2×2)-Struktur auf einer O-Lage beschrieben werden (siehe Abbildung S1),^[9] obgleich auch einige wenige undefinierte Strukturen an der Oberfläche präsent sein können.^[11] Das Aufbringen von Pt, die Partikelbildung und die anschließende Temperaturbehandlung führen dazu, dass die Oberflächenschichten von Fe

und O verdrängt werden und es zu einer Bindung zwischen einer Pt(111)-Facette der Partikel mit den Fe-Atomen der darunterliegenden Kagomé-Ebene kommt. Die Grenzfläche zwischen Pt(111) und Fe_3O_4 (111) scheint sich also so auszubilden, dass eine maximale Anzahl an Pt/Fe-Bindungen realisiert werden kann. Tatsächlich enthält die Kagomé-Schicht dreimal mehr Fe-Atome als die thermodynamisch stabile Terminierung des Films. Die bevorzugte Bildung von Pt-Fe-Bindungen kann auch auf Wechselwirkungen an Metall/Oxid-Grenzflächen zurückgeführt werden. Die Austrittsarbeit von Fe_3O_4 (111) (≈ 5.5 eV) liegt unterhalb der von Pt(111) (5.93 eV), wodurch es im Falle eines Kontakts zwischen beiden zu einem Elektronentransfer vom Oxid zum Pt kommen würde. Dies wiederum hätte zur Folge, dass positiv geladene Fe-Ionen in Richtung Oxid getrieben werden.^[12]

Wenden wir uns nun der Oberflächenstruktur der trägerfixierten Pt-Partikel zu. In hochauflösten elektronenmikroskopischen Abbildungen (Abbildung 3 a) ist zu erkennen,

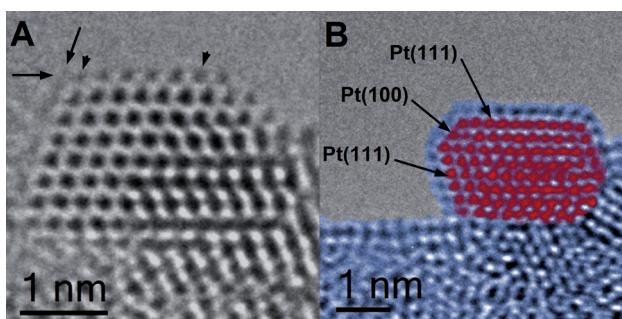


Abbildung 3. HRTEM-Aufnahme von Pt-Partikeln auf einem Fe_3O_4 (111)-Film im SMSI-Zustand. A) Lange Pfeile deuten auf die benetzende Oxidschicht hin, kurze Pfeile markieren relative Verschiebungen der Atompositionen durch unterschiedliche Periodizität in der Oberflächenschicht im Vergleich zum darunterliegenden Pt. B) Der farblich hervorgehobene vollständige Einschluss des Pt-Partikels zeigt eine kontinuierliche Benetzung unterschiedlicher Facetten. Das ungefärbte Originalbild ist in den Hintergrundinformationen als S3 wiedergegeben.

dass die Pt-Partikel an ihrer Oberfläche atomare Strukturen von geringem Kontrast aufweisen, deren Periodizität nicht mit der von Pt übereinstimmt. Die Abstände der entsprechenden atomaren Säulen ist größer als im darunterliegenden Pt. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von STM-Untersuchungen und deutet auf die Bildung einer $\text{FeO}(111)$ -Oberflächenschicht mit einem größeren Gitterabstand (3.05 Å) als von Pt(111) (2.78 Å) hin. Im Vergleich zu den Abständen zwischen den Pt-Säulen in Pt(111) (2.4 Å) stimmen die gemessenen Abstände (2.7 Å) gut mit den Abständen der Fe-Säulen im $\text{FeO}(111)$ (2.62 Å) überein.

In den HRTEM-Bildern ist außerdem zu erkennen, dass die Bedeckung der Oberfläche mit einem $\text{FeO}(111)$ -Film auch seitlich, über Pt(100)-Facetten des Pt, kontinuierlich verläuft (Abbildung 3b). Die Betrachtung des Systems im Querschnitt mittels TEM liefert daher zusätzliche Belege für einen kompletten Einschluss der Partikel. Diese Information, die mittels STM nicht zugänglich ist,^[13] bestätigt, was bereits anhand von CO-Adsorptionsstudien vorhergesagt wurde.^[7]

Die chemische Zusammensetzung der Oberflächenschicht wurde anhand von Elektronen-Energieverlust-Spektrometrie (EELS), die sich als sehr lokale Methode auszeichnet, ermittelt.^[14] Abbildung 4 zeigt ein EELS-Spektrum

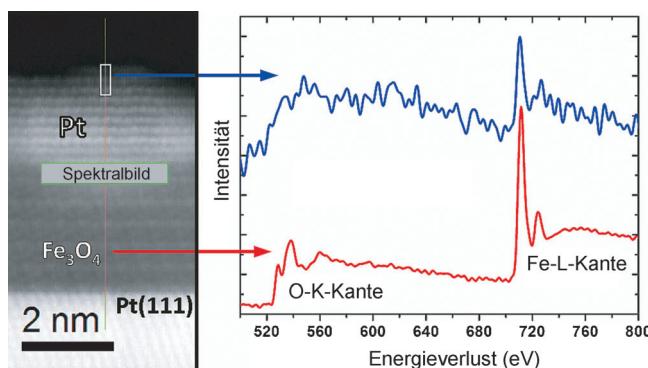


Abbildung 4. EELS-Spektren (nach Abzug des Untergrunds), die im Energiebereich der Sauerstoff-K- und Eisen-L-Kante innerhalb des Oxidfilms (rot) und im Bereich der Oberfläche der Pt-Partikel (blau) aufgenommen wurden.

das im zentralen Bereich des Fe_3O_4 (111)-Films aufgenommen wurde. Im Spektrum sind die Sauerstoff-K-Kante bei ca. 530 eV sowie die Eisen-L-Kanten bei ca. 710 eV zu erkennen. Spektren, die im Bereich der Oberflächenschicht aufgenommen wurden, zeigen erhöhte Intensitäten an den für Sauerstoff und Eisen charakteristischen Energien und liefern daher den Nachweis, dass die mittels HRTEM (Abbildung 3) und STM (Abbildung 1a) beobachteten Oberflächenschichten diese Elemente enthalten. Für genaue stöchiometrische Angaben und Aussagen zum Oxidationszustand des Eisens ist die Signalstärke aufgrund der bei dieser hohen Ortsauflösung geringen Anzahl der zum Spektrum beitragenden Atome etwas gering.

Der Abstand der benetzenden Oxidschicht zum Pt, gemessen zwischen den Positionen der Fe- und Pt-Säulen in Abbildung 3, beträgt 2.3 Å und ist damit größer als die 2 Å, die zwischen den Pt(111)/ Fe_3O_4 (111)-Grenzflächen gemessen wurden (Abbildung 2), sowie auch größer als die 1.3 Å, die für eine $\text{FeO}(111)$ -Monolage auf Pt(111) ermittelt wurden.^[15] Von uns kürzlich ausgeführte Studien zeigten, dass sich Monolagen von $\text{FeO}(111)$ direkt in eine O-Fe-O-Schichtstruktur umwandeln, wenn sie einem Sauerstoff-Partialdruck von 10^{-2} mbar ausgesetzt werden.^[8a] Dabei ändert sich der Abstand zwischen den Fe- und Pt-Ebenen entsprechend von 1.3 Å auf ca. 2.2 Å. Obwohl die hier untersuchten Proben im UHV durch Beschichtung mit einem relativ dicken Film aus amorphem Kohlenstoff passiviert wurden, ist davon auszugehen, dass sich der ursprüngliche FeO -Film während der TEM-Probenpräparation durch Reaktion mit Luft in ein O-Fe-O-Schichtsystem umgewandelt hat (siehe Hintergrundinformationen). Der ermittelte Abstand von 2.3 Å stimmt jedenfalls gut mit einer O-Fe-O-Pt(111)-Struktur für den einhüllenden Film in Abbildung 3 überein.

Zum Schluss stellt sich die Frage nach dem Ursprung des für die Benetzung der Pt-Oberfläche benötigten Eisens und Sauerstoffs. Es lässt sich abschätzen, dass die Menge von Fe in

der obersten Schicht des ursprünglichen Films ($\frac{1}{4}$ Monolage), der durch die Beladung mit Pt verdrängt wird, nicht ausreicht, um die Oberfläche der Partikel mit einer Monolage zu überziehen. Es ist daher anzunehmen, dass zusätzliches Material von anderer Stelle zur Benetzung der Pt-Partikel während des Heizens im Vakuum herangezogen wird. Prinzipiell kommen zwei Möglichkeiten in Frage: Entweder diffundiert Fe von Schichten unterhalb eines Partikels durch das Partikel hindurch, oder aber Fe-Atome migrieren aus der Umgebung um ein Partikel auf dessen Oberfläche. Im Falle von Pd/TiO₂(110) konnte anhand von Elektronenbeugung nachgewiesen werden, dass eine Migration an die Oberfläche zum Einschluss des Pd führt.^[16] Es sei hier angemerkt, dass in TiO₂-Einkristallen generell ein Überschuss an Ti-Atomen existiert. Diese sind in Zwischengitterplätzen eingelagert und können durch Heizen an die Oberfläche wandern.^[17] Dagegen wurden die hier untersuchten Fe₃O₄(111)-Filme unter wohldefinierten stöchiometrischen Bedingungen präpariert.

Eine Analyse der STEM-Bilder, die bei unterschiedlichen Streuwinkeln aufgenommen wurden (annular bright field, ABF sowie HAADF), zeigen Kontrastschwankungen in der Umgebung um die Pt-Partikel (siehe Abbildung 5), was auf

einen detaillierten Einblick in die unterschiedlichen Grenzflächen nanostrukturierter katalytischer Systeme ermöglicht. Dies wurde für Pt-Nanopartikel demonstriert, die auf einem definierten Eisenoxid-Film aufgebracht wurden und aufgrund einer starken Metall-Träger-Wechselwirkung unter reduzierenden Bedingungen von einer Fe(111)-Schicht eingeschlossen werden. Aus der Betrachtung der Grenzflächen im Querschnitt lassen sich Rückschlüsse auf den Ursprung des für die Benetzung der Partikel notwendigen Materials ziehen. Es scheint, dass der Ladungstransfer vom Übergangsmetall-oxid zum stark elektronegativen Pt zu einer Maximierung der Anzahl an Pt-Kationen-Bindungen an der Grenzfläche führt. In Abhängigkeit vom chemischen Potential der reagierenden Gasphase könnte es auch zu einer Verringerung der Benetzung und partiellen Freilegung der Pt-Oberfläche zwischen dickeren Oxidschichten kommen. Die hier am Modellsystem gewonnenen Einblicke liefern zusätzliche Information für theoretische Betrachtungen der Bildung, Stabilität und Eigenschaft von komplexen Grenzflächen in der Katalyse.

Eingegangen am 10. Januar 2014,
veränderte Fassung am 25. März 2014
Online veröffentlicht am 19. Mai 2014

Stichwörter: Dünne Oxidfilme · Heterogene Katalyse · Hochauflösende Elektronenmikroskopie · Metall-Träger-Wechselwirkungen · Modellkatalysatoren

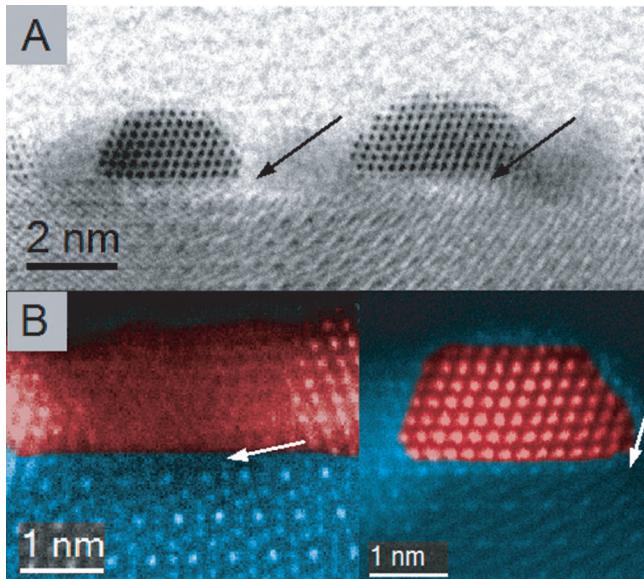


Abbildung 5. A) STEM-ABF-Aufnahmen und B) eingefärbte HAADF-Aufnahmen. Pfeile kennzeichnen einen verringerten Kontrast und eine Abnahme der strukturellen Ordnung im Fe₃O₄(111)-Film in der Umgebung der Pt-Partikel.

eine lokal geringere Konzentration von Fe und einen Verlust an struktureller Ordnung hindeutet. (Durch die Betrachtung der Probe in Transmission kann der Eindruck entstehen, dass es sich auch um Areale unterhalb der Pt-Partikel handeln könnte, anstatt davor oder dahinter). Ausgehend von diesen Beobachtungen schließen wir, dass die Benetzung der Pt-Partikel durch Oberflächenmigration von Fe aus dem Oxid stattfindet.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass die Untersuchung definierter Modellsysteme mit hochauflösender Rastersonden- und Transmissionselektronenmikroskopie

- [1] S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 389–394.
- [2] a) F. Solymosi, *Catal. Rev.* **1968**, *1*, 233–255; b) G. L. Haller, D. E. Resasco in *Advances in Catalysis*, Vol. 36 (Hrsg.: H. P. D. D. Eley, B. W. Paul), Academic Press, New York, **1989**, S. 173–235; c) A. A. Slinkin, E. A. Fedorovskaya, *Russ. Chem. Rev.* **1971**, *40*, 860; d) G.-M. Schwab in *Advances in Catalysis*, Vol. 27 (Hrsg.: H. P. D. D. Eley, B. W. Paul), Academic Press, New York, **1979**, S. 1–22; e) F. F. Vol'kenshtein, *Russ. Chem. Rev.* **1966**, *35*, 537; f) H.-J. Freund, G. Pacchioni, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2224–2242; g) Q. Fu, T. Wagner, *Surf. Sci. Rep.* **2007**, *62*, 431–498.
- [3] a) E. J. Braunschweig, A. D. Logan, A. K. Datye, D. J. Smith, *J. Catal.* **1989**, *118*, 227–237; b) M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, *336*, 893–897; c) S. Bernal, J. J. Calvign, G. A. Cifredo, J. M. Rodríguez-Izquierdo, V. Perrichon, A. Laachir, *J. Catal.* **1992**, *137*, 1–11; d) M. Lewandowski, Y. N. Sun, Z. H. Qin, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Appl. Catal. A* **2011**, *391*, 407–410.
- [4] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius, K. Urban, *J. Electron Microsc.* **1998**, *47*, 395–405.
- [5] a) J. Liu, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 934–948; b) J. M. Thomas, C. Ducati, R. Leary, P. A. Midgley, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2560–2579; c) W. Zhou, I. E. Wachs, C. J. Kiely, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2012**, *16*, 10–22.
- [6] a) O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3646–3649; b) Z. H. Qin, M. Lewandowski, Y. N. Sun, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10209–10213.
- [7] Z. H. Qin, M. Lewandowski, Y. N. Sun, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 134019.
- [8] a) 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*, 4520–4523; *Angew. Chem. Int.*

- Ed.* **2010**, *49*, 4418–4421; b) Y. N. Sun, Z. H. Qin, M. Lewandowski, E. Carrasco, M. Sterrer, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Catal.* **2009**, *266*, 359–368.
- [9] M. Ritter, W. Weiss, *Surf. Sci.* **1999**, *432*, 81–94.
- [10] V. V. Roddatis, D. S. Su, C. Kuhrs, W. Ranke, R. Schlögl, *Thin Solid Films* **2001**, *396*, 78–83.
- [11] A. Sala, H. Marchetto, Z. H. Qin, S. Shaikhutdinov, T. Schmidt, H. J. Freund, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 155430.
- [12] a) J. Goniakowski, C. Noguera, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 155433; b) J. Goniakowski, C. Noguera, L. Giordano, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 125403.
- [13] S. Shaikhutdinov, M. Ritter, W. Weiss, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 7535–7541.
- [14] D. A. Muller, L. F. Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby, O. L. Krivanek, *Science* **2008**, *319*, 1073–1076.
- [15] Y. J. Kim, C. Westphal, R. X. Ynzunza, H. C. Galloway, M. Salmeron, M. A. Van Hove, C. S. Fadley, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, R13448–R13451.
- [16] T. Suzuki, R. Souda, *Surf. Sci.* **2000**, *448*, 33–39.
- [17] M. Bowker, P. Stone, P. Morrall, R. Smith, R. Bennett, N. Perkins, R. Kvon, C. Pang, E. Fourre, M. Hall, *J. Catal.* **2005**, *234*, 172–181.