

DOI: 10.1002/ange.200503068

Über den Einfluss von Sauerstoffdefektstellen auf die katalytische Aktivität von Zinkoxid***Sebastian Polarz,* Jennifer Strunk, Vladislav Ischenko, Maurits W. E. van den Berg, Olaf Hinrichsen,* Martin Muhler und Matthias Driess*

Metalloxide sind als Komponenten in Heterogenkatalysatoren von großer Bedeutung.^[1] Mit kleiner werdenden Bausteinen werden die Eigenschaften eines nanoskaligen Materials zunehmend durch die Oberfläche bestimmt.^[2] Sehr früh schon hat man erkannt, dass die katalytische Aktivität nur indirekt mit der Größe der Oberfläche korreliert,^[3] sondern vielmehr von der Dichte der aktiven Zentren abhängt.^[4] Obwohl vermutet wird, dass Festkörperdefekte aktive Zentren in der heterogenen Katalyse sind,^[5] konnten diese bisher selten eindeutig identifiziert werden, und ein „rationales Design“ von Katalysatoren ist noch nicht in Sicht.


Von besonderem Interesse sind heterogen katalysierte Prozesse, die mit der Bereitstellung von Energieträgern zusammenhängen. Ein wichtiges Beispiel betrifft die Verwendung von Methanol als Speichermolekül für Wasserstoff.^[6,7] Die Niederdruckmethanolsynthese wird industriell mit Cu- und ZnO-Katalysatoren auf einem Aluminiumoxidträger betrieben.^[7,8] Komposite (Cu + ZnO) zeigen deutlich höhere Aktivitäten, als man aus der Leistung der Einzelkomponenten erwarten würde. Dieses Phänomen wird dem SMSI-Effekt zugeschrieben (strong metal-support interaction, starke Metall-Substrat-Wechselwirkung).^[9] Jedoch konnten bisher weder für das System Cu/ZnO noch für reines ZnO die katalytisch aktiven Zentren experimentell eindeutig aufgeklärt werden.

Zum reinen ZnO-Katalysator liegen bereits einige Informationen vor. Im Allgemeinen steigt die katalytische Akti-

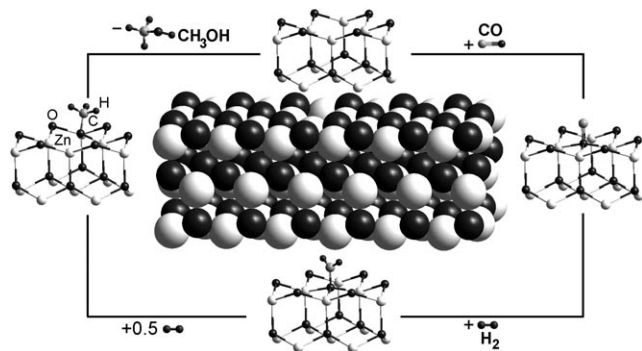
[*] Dr. S. Polarz, Dr. V. Ischenko, Prof. Dr. M. Driess
Technische Universität Berlin
Institut für Chemie
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4378
E-mail: sebastian.polarz@tu-berlin.de

Dipl.-Chem. J. Strunk, Dr. M. W. E. van den Berg,
Prof. Dr. O. Hinrichsen, Prof. Dr. M. Muhler
Ruhr-Universität Bochum
Fakultät für Chemie
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-29732
E-mail: olaf@techem.ruhr-uni-bochum.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung (SFB 558; Emmy-Noether-Forschungsgruppe) sowie Dr. E. Bill und Prof. Dr. K. Wieghardt für die EPR-Messungen unserer Proben und wertvolle Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

vität von ZnO nicht linear mit zunehmender BET-Oberfläche.^[10] Es wurde gefolgert, dass die katalytische Bildung von Methanol über ZnO von der Oberflächenstruktur des Katalysators abhängt und polare ZnO-Facetten erfordert.^[10] Nach den gegenwärtigen Modellen der Methanolsynthesereaktion auf der polaren ZnO(000 $\bar{1}$)-Oberfläche^[11] fungieren Sauerstoffvakanz, die auf der Oberfläche von ZnO-Kristallen gebildet werden, als die aktiven Zentren (Schema 1).^[12] Jedoch gibt es bisher keinen eindeutigen experimentellen Beweis für diese Vermutung.



Schema 1. Modell für die katalytische Wirkung von ZnO in der CO-Hydrierung. Das Kalottenmodell zeigt die (000 $\bar{1}$)-Oberfläche von ZnO mit einer Sauerstoffleerstelle. Die Kugel-Stab-Modelle verdeutlichen den Katalysezyklus nach Chemisorption von CO an die Sauerstoffvakanz. Nähere Angaben finden sich in Lit. [11].

Wir berichten hier über die Präparation von nanokristallinem ZnO mit unterschiedlichem Gehalt an Sauerstoffvakanz und über die katalytischen Eigenschaften dieses Modellsystems. Unsere Ergebnisse belegen, dass die Sauerstoffvakanz von entscheidender Bedeutung für die katalytische Aktivität von reinem ZnO in der Methanolsynthese sind.

Dass ZnO-Materialien Sauerstoffleerstellen aufweisen, ist seit einiger Zeit bekannt,^[13] und es wurden auch zahlreiche Methoden zur Herstellung von oberflächenreichem, nanoskaligem ZnO beschrieben.^[14] Unseres Wissens gibt es aber keine Studien zu den katalytischen Eigenschaften nanokristalliner ZnO-Proben mit variablem Gehalt an Sauerstoffdefekten. Ein Grund für die bisher fehlenden Untersuchungen könnte sein, dass solche Leerstellen bei Standardsauerstoffpartialdruck thermodynamisch instabil sind. Eine theoretische Studie lässt entsprechend darauf schließen, dass ZnO mit Sauerstoffdefekten lediglich metastabil ist.^[15] Daher scheint es, dass solche Materialien nur durch kinetisch kontrollierte Bottom-up-Synthesen zugänglich sind. Vor kurzem beschrieben wir metallorganische Vorstufen, aus denen ZnO bei sehr niedrigen Temperaturen von ca. 150°C synthetisiert werden kann.^[16–19] Die Vorstufen enthalten einen zentralen Zn₄O₄-Heterocubancluster und sind als vororganisiertes Zinkoxid aufzufassen. Abbildung 1a zeigt als Beispiel das Methylisopropoxy-Derivat, [CH₃ZnOCH(CH₃)₂]₄.

Die Thermolyse von [CH₃ZnOCH(CH₃)₂]₄ in Gegenwart von Sauerstoff wurde durch thermogravimetrische Analysen (TGA) bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten (β)

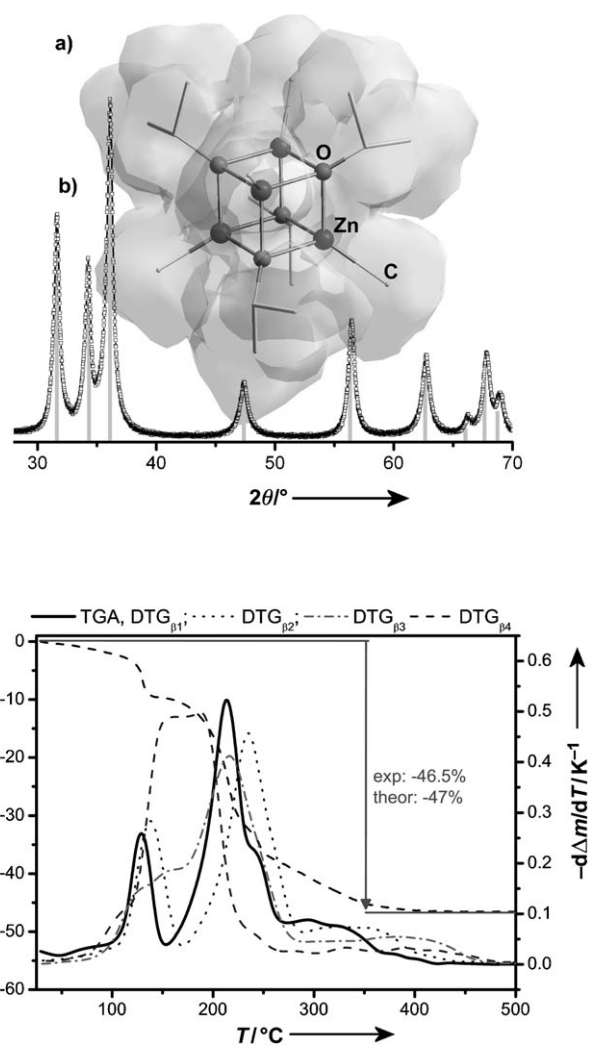


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von [CH₃ZnOCH(CH₃)₂]₄ mit zentralem Zn₄O₄-Heterocubancluster; Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. b) Röntgenpulverdiffraktogramm des Materials, das aus [CH₃ZnOCH(CH₃)₂]₄ bei $T_{\text{end}} = 350^\circ\text{C}$ und einer Aufheizgeschwindigkeit $\beta_3 = 10 \text{ K min}^{-1}$ erhalten wurde, sowie die Referenzsignale von ZnO mit hexagonaler Wurtzitstruktur (grau). c) TG-Kurve für die Thermolyse/Oxidation von [CH₃ZnOCH(CH₃)₂]₄ in 80% N₂/20% O₂ sowie erste Ableitung der TG-Daten (DTG) für vier Aufheizgeschwindigkeiten β_1 – β_4 .

von 1 bis 30 K min⁻¹ untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass [CH₃ZnOCH(CH₃)₂]₄ sehr empfindlich auf kinetische Faktoren während des Zersetzungsprozesses reagiert. Beim langsamen Aufheizen ($\beta_1 = 1 \text{ K min}^{-1}$) zeigen die Thermogramme zwei große Masseverluste bei 128°C und 213°C (Abbildung 1c). Die verbleibende Masse von 53,5% stimmt sehr gut mit dem erwarteten Wert bei quantitativer Umwandlung der Vorstufe zu ZnO überein. Bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten von $\beta_2 = 5$ und $\beta_3 = 10 \text{ K min}^{-1}$ kommt es zu einer Verbreiterung und Überlagerung der DTG-Kurven (d. h. der 1. Ableitungen der TG-Daten) (Abbildung 1c). Bei der höchsten Aufheizgeschwindigkeit von $\beta_4 = 30 \text{ K min}^{-1}$ wird nur noch eine einzelne, breite Masseverluststufe beobachtet, die bei 172°C zentriert ist. Die TG-Analysen weisen darauf hin, dass bei schnellerem Aufheizen die

ZnO-Bildung unter Nichtgleichgewichtsbedingungen stattfindet.

Wie durch Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD; nicht gezeigt), Elementaranalyse und IR-Spektroskopie nachgewiesen wurde, ändern sich weder die chemische Zusammensetzung noch die Partikelgröße signifikant mit der Aufheizgeschwindigkeit. Das IR-Spektrum (siehe Hintergrundinformationen) belegt, dass bei 350 °C ZnO frei von organischen Verunreinigungen erhalten wird, da ausschließlich die charakteristische Bande der ZnO-Referenzprobe zu sehen ist (ZnO-Streckschwingung bei 440 cm⁻¹). Diesbezüglich gibt es praktisch keinen Unterschied zwischen den Proben, die mit Aufheizgeschwindigkeiten von 5 (β_2) und 30 K min⁻¹ (β_4) synthetisiert wurden. Anhand dieser Ergebnisse entschieden wir uns, die Proben bei $T_{\text{end}} = 350$ °C herzustellen. Bei dieser Temperatur erhält man nanokristallines ZnO mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 13 nm, wie anhand des PXRD-Diffraktogramms der Probe mit $\beta_3 = 10$ K min⁻¹ exemplarisch gezeigt ist (Abbildung 1b).^[20] Die Reinheit des ZnO-Produktes, besonders der Oberfläche, wurde durch Röntgenphotospektroskopie bestätigt (siehe Hintergrundinformationen).

Kürzlich gelang uns der Nachweis, dass ungepaarte Elektronen, die an Sauerstoffleerstellen im ZnO lokalisiert sind, Elektronenspinresonanzen (EPR) verursachen.^[18] Die aus dem *tert*-Butoxy-Derivat [CH₃ZnOC(CH₃)₃]₄ mit den obigen Parametern präparierten Proben zeigen zwei EPR-Signale bei *g*-Werten um 1.96 und 2.0, wobei das letztere Signal den Sauerstoffvakanz zuzuordnen ist (Abbildung 2,

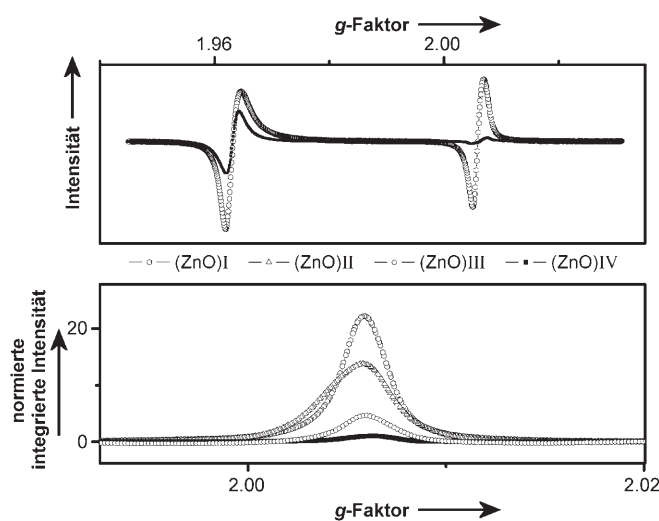
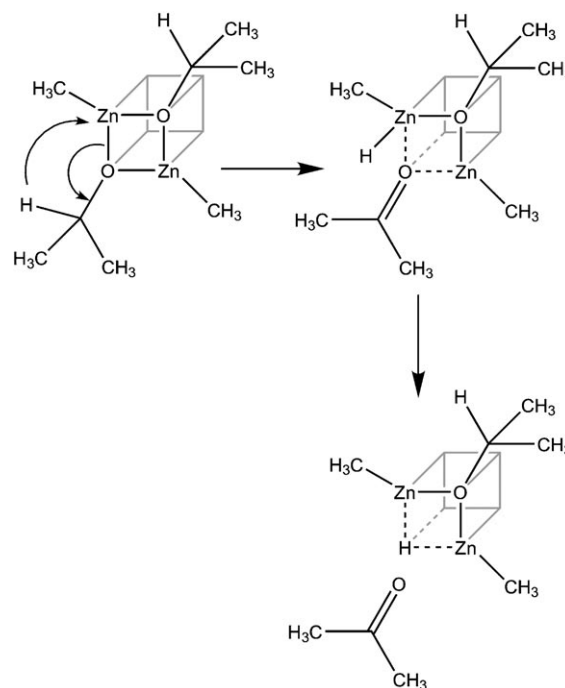


Abbildung 2. Oben: EPR-Spektren von zwei ZnO-Proben, hergestellt aus [CH₃ZnOC(CH₃)₃]₄ bei Aufheizgeschwindigkeiten von 5 (β_2 , (ZnO)IV) und 30 K min⁻¹ (β_4 , (ZnO)I). Unten: EPR-Daten von unterschiedlich präparierten Proben, normiert auf das Material mit dem schwächsten EPR-Signal, (ZnO)IV (siehe Tabelle 1).

oben). Details zur Probenanalytik sind in Lit. [18] beschrieben. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Proben, die in vorliegender Studie verwendet wurden. Unsere ursprüngliche Annahme war, dass [CH₃ZnOCH(CH₃)₂]₄ die ideale Vorstufe für sauerstoffdefizitäres ZnO sei, da es leicht Aceton elimi-

Tabelle 1: Übersicht über die für katalytische Untersuchungen verwendeten Proben.

Code	Vorstufe	Aufheizbedingungen
(ZnO)I	[CH ₃ ZnOC(CH ₃) ₃] ₄	$\beta_4 = 30$ K min ⁻¹
(ZnO)II	[CH ₃ ZnOC(CH ₃) ₃] ₄	$\beta_3 = 10$ K min ⁻¹
(ZnO)III	[CH ₃ ZnOCH(CH ₃) ₂] ₄	$\beta_2 = 5$ K min ⁻¹
(ZnO)IV	[CH ₃ ZnOC(CH ₃) ₃] ₄	$\beta_2 = 5$ K min ⁻¹



Schema 2. Abspaltung von Aceton ausgehend von [CH₃ZnOCH(CH₃)₂]₄; zur besseren Darstellung ist nur die „Vorderseite“ des Zn₄O₄-Clusters gezeigt. Die Produkte der β-Hydrid-Übertragung müssen als Intermediate bei der Bildung von sauerstoffdefizitärem ZnO angenommen werden.

nieren und den Zn-Hydrid-Übergangszustand bilden kann (Schema 2 und Hintergrundinformationen).^[17,19]

Um zu prüfen, ob die Eliminierung von Aceton der entscheidende Prozess für die Bildung der Sauerstoffvakanz ist, wurde zum Vergleich das *tert*-Butoxy-Derivat [CH₃ZnOC(CH₃)₃]₄ untersucht. Die Eliminierung einer sauerstoffhaltigen Abgangsgruppe vom *tert*-Butoxy-substituierten Zn₄O₄-Kern ist wegen des fehlenden β-Wasserstoffs eher unwahrscheinlich. Tatsächlich zeigen ZnO-Proben, die aus [CH₃ZnOC(CH₃)₃]₄ präpariert wurden, z. B. (ZnO)IV, schwächere EPR-Intensitäten als die aus [CH₃ZnOCH(CH₃)₂]₄ hergestellte Probe (siehe Tabelle 1 und Abbildung 2, unten). Die integrierte Intensität des (ZnO)IV-Signals ist ca. fünfmal niedriger als die des (ZnO)III-Signals, was folgern lässt, dass die Sauerstoffleerstelldichte im (ZnO)IV wesentlich geringer ist. Jedoch ist der Effekt weniger ausgeprägt, als wir erwartet hatten.

Wir entwickelten daher die Hypothese, dass mehr Sauerstoffvakanz entstehen, wenn ZnO unter verstärkten Nichtgleichgewichtsbedingungen hergestellt wird. Abbil-

Abbildung 2a zeigt die Ergebnisse der EPR-Messungen an zwei Proben, die beide aus $[\text{CH}_3\text{ZnOC}(\text{CH}_3)_3]_4$ bei $T_{\text{end}} = 350^\circ\text{C}$, jedoch unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten hergestellt wurden ((ZnO)IV: $\beta_2 = 5 \text{ K min}^{-1}$, (ZnO)I: $\beta_4 = 30 \text{ K min}^{-1}$). Das für die Sauerstoffvakanz charakteristische EPR-Signal bei $g \approx 2.00$ ist für die (ZnO)I-Probe deutlich größer,^[18] und die normierte integrierte Intensität ist etwa 25-mal größer (Abbildung 2b). Interessanterweise ist $[\text{CH}_3\text{ZnOCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ weniger geeignet für die Bildung von nanokristallinem ZnO mit sehr hohem Sauerstoffleerstellenanteil, da bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten sogar die Bildung von elementarem Zink beobachtet wurde (Ergebnisse nicht gezeigt). Mit $[\text{CH}_3\text{ZnOC}(\text{CH}_3)_3]_4$ als Vorstufe ist es nun aber möglich, nanokristalline ZnO-Proben mit unterschiedlicher Sauerstoffleerstelldichte herzustellen (Abbildung 2b).

Die katalytische Aktivität der synthetisierten Proben in der Methanolsynthese (Abbildung 3; (ZnO)V ist eine kon-

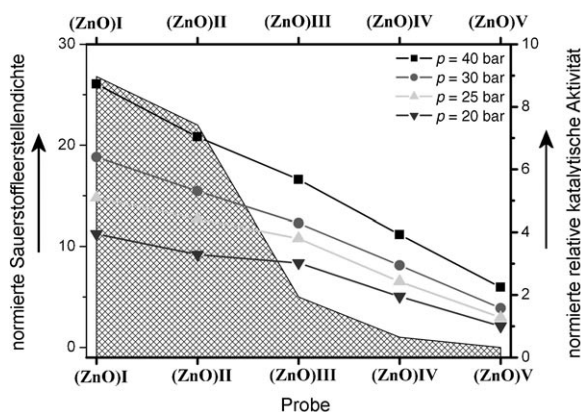


Abbildung 3. Korrelation zwischen dem Gehalt an Sauerstoffvakanz (durch EPR-Spektroskopie bestimmt) und der normierten Aktivität in der CO-Hydrierung bei unterschiedlichen Drücken ($p = 20\text{--}40 \text{ bar}$). Die Aktivitäten wurden anhand der BET-Oberfläche der ZnO-Pulver und der Probe mit der geringsten katalytischen Aktivität, (ZnO)V, normiert. (ZnO)V ist eine durch konventionelle Fällungstechnik hergestellte Referenzprobe.^[10]

ventionell präparierte Referenzprobe) wurde mit einer Synthesegasmischung aus CO und H_2 getestet (siehe *Experimentelles*). Abbildung 3 zeigt, dass die katalytische Aktivität mit dem Gehalt an Sauerstoffleerstellen in den ZnO-Proben korreliert. Allerdings weist (ZnO)I ungefähr 25-mal mehr Sauerstoffleerstellen auf als (ZnO)IV, während die katalytische Aktivität nur etwa viermal größer ist. Diese Diskrepanz ist aber nicht überraschend, da die katalytische Aktivität ein Oberflächenparameter ist, während das EPR-Signal an massivem ZnO bestimmt wird. Aus den Ergebnissen folgern wir, dass die katalytische Aktivität von ZnO tatsächlich vom Gehalt an Sauerstoffvakanz abhängt.

Trotz der überzeugenden Korrelation zwischen dem Gehalt an Sauerstoffvakanz und der katalytischen Aktivität der ZnO-Proben könnten auch andere Faktoren die höhere katalytische Aktivität der kinetisch kontrolliert hergestellten Proben erklären, z. B. Partikeldeformationen oder

das Vorhandensein von metastabilen Kristalloberflächen.^[18] In diesen Fällen sollte sich ein ähnlicher Trend in der katalytischen Aktivität auch dann zeigen, wenn CO_2 anstelle von CO in den Messungen eingesetzt wird. In einer früheren Arbeit berichteten wir, dass CO_2 reine ZnO-Katalysatoren vergiftet, und vermuteten, dass dieser Effekt auf der Eliminierung von Sauerstoffvakanz beruht.^[11] Ursache hierfür ist die Reaktion eines CO_2 -Moleküls mit einer Sauerstoffleerstelle, die von der Freisetzung von CO begleitet ist. Wichtig hierbei ist, dass CO_2 nur Sauerstoffdefektstellen an der Oberfläche eliminieren kann, nicht aber Strukturdefekte wie etwa Fehlorderungen.^[18] Daher sind nur zwei Szenarien denkbar: 1) Die hier beschriebenen ZnO-Proben sind auch unter CO_2 -reichen Bedingungen aktiver als die Referenzprobe, was bedeuten würde, dass die katalytische Aktivität von anderen Faktoren als den Sauerstoffvakanz abhängt. 2) Die hohe katalytische Aktivität wird durch CO_2 unterdrückt, sodass sich die ZnO-Proben unter CO_2 -haltigen Bedingungen wie die Referenzprobe verhalten; in diesem Fall müssen die Sauerstoffleerstellen eine entscheidende Rolle spielen.

Um die beiden Fälle unterscheiden zu können, haben wir die katalytische Aktivität der Proben in CO_2 -haltigen Atmosphären bestimmt und mit den vorhandenen Daten konventioneller ZnO-Proben verglichen (Abbildung 4). Es ist

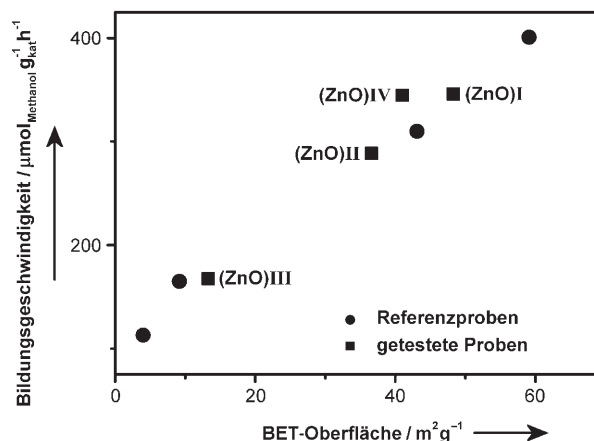


Abbildung 4. Katalytisches Verhalten der hier beschriebenen ZnO-Proben (ZnO)I–(ZnO)IV im Vergleich mit Referenzproben^[10] in CO_2 -haltigem Synthesegas (Messungen bei 30 bar).

klar zu erkennen, dass sich die Proben (ZnO)I–(ZnO)IV und die Referenzproben nahezu identisch verhalten. Dies ist nach den obigen Überlegungen ein starker Hinweis, dass tatsächlich Sauerstoffleerstellen für die erhöhte katalytische Aktivität unserer Proben ausschlaggebend sind.

Zusammenfassend wurden ZnO-Proben mit variablem Gehalt an Sauerstoffvakanz unter kinetisch kontrollierten Bedingungen durch Thermolyse von Zn_4O_4 -Heterocubanvorstufen bei niedrigen Temperaturen hergestellt. Katalytische Untersuchungen an diesen Proben liefern überzeugende Hinweise, dass die Sauerstoffvakanz im ZnO-Gitter die aktiven Zentren in der Hydrierung von CO zu Methanol sind.

Experimentelles

Die Heterocubanvorstufen und die Proben (ZnO)I–(ZnO)IV^[18,19] sowie (ZnO)V^[10] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Die katalytischen Messungen wurden in dem in Lit. [21] beschriebenen Durchflussaufbau mit sechs Gasleitungen durchgeführt: He (99.9999%), H₂ (99.9999%), 2% H₂/He (H₂: 99.9995%), 1% N₂O/He (N₂O: 99.9995%), 10% CO/He (CO: 99.9995%), Synthesegas. Es wurden zwei Synthesegasmischungen verwendet (Reinheit $\geq 99.9995\%$): 15% CO/H₂ sowie 6% CO/8% CO₂/64% H₂/He. Schnelle Online-Gasanalyse wurde mit einem kalibrierten Massenspektrometer durchgeführt (Balzers GAM422). Jeweils 100 mg einer gepressten, gemahlten und zu einer Partikelgröße von 250–355 μm gesiebten ZnO-Probe wurden in einen glasverkleideten U-Rohr-Reaktor aus rostfreiem Stahl gefüllt. Das Katalysatorbett wurde mit einem Glaswollestopfen von beiden Seiten verschlossen. Die Vorbehandlung der Proben umfasst eine Heizbehandlung in 2% H₂/He (10 N mL min⁻¹, 5 K min⁻¹) von Raumtemperatur auf 573 K; diese Temperatur wurde in verdünntem H₂ 1 h gehalten. Der Reaktor wurde 30 min mit He gespült, wobei die Temperatur von 573 K beibehalten wurde. Die Temperatur wurde während der Reaktion durch ein direkt im Katalysatorbett befindliches Thermoelement kontrolliert. Da die Gleichgewichtsausbeuten in der Methanolsynthese bei 573 K und Atmosphärendruck relativ niedrig sind, wurden die Reaktionen bei 40, 30, 25 und 20 bar durchgeführt. Bei jedem Druck wurden die Bedingungen aufrechterhalten, bis sich ein dynamischer Gleichgewichtszustand eingestellt hatte.

Thermogravimetrische Analysen der Vorstufen wurden mit einem Thermogravimetrieinstrument von Rubotherm durchgeführt. Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Bruker AXS D8 Advance mit Cu_{K α} -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) und einem positionsempfindlichen Detektor mit Cu_{K α} -Strahlung im 2θ -Bereich 25°–85° (0.015° Schritte) aufgenommen. Kristallitgrößen und Mikroverformungsparameter wurden durch Vollprofil-LeBail-Anpassung an die experimentellen XRD-Daten und Zerlegung des Reflexionsprofils in Gauß- und Lorentz-Anteile unter Berücksichtigung der instrumentell bedingten Signalverbreiterung bestimmt. X-Band-EPR-Spektren wurden auf einem Bruker-Elexsys-E500-Spektrometer mit einem ER077R-Magneten (75 mm Polkappenentfernung) und einer ER047-XG-T-Mikrowellenbrücke gemessen. Die Proben wurden in zylindrischen Quarzbehältern in den Mikrowellenhohlraum eingesetzt und mit einer Oriol-Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. FT-IR-Spektren wurden mit einem Bruker-Vector-22-Spektrometer aufgezeichnet (KBr-Presslinge). Die BET-Flächen wurden durch statische N₂-Physisorption in einem Quarz-U-Rohr an einem Autosorb-1-C-Instrument (Quantachrome) gemessen. XPS-Spektren wurden mit einem Scienta-SES-2002-Spektrometer mit monochromatischer Al_{K α} -Strahlung bei 1486.6 eV gemessen. Die Röntgenquelle wurde bei 14 kV und 55 mA Ausgangsspannung betrieben. Der Basisdruck in der Messzelle war niedriger als 7×10^{-10} mbar. Übersichtsspektren wurden mit einer Durchgangsspannung von 500 eV aufgenommen, während für individuelle Spektrallinien 200 eV verwendet wurden (Schrittweiten 100 meV). Unter diesen Bedingungen betrug die Au-4f_{7/2}-Linienbreite der aufgesputterten Goldfolie 0.74 eV. Alle Spektrallinien wurden anhand der Bindungsenergie der Zn-2p_{3/2}-Linie bei 1021.8 eV kalibriert.

Eingegangen am 29. August 2005,
veränderte Fassung am 13. Februar 2006
Online veröffentlicht am 28. März 2006

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Methanolsynthese · Sauerstoffleerstellen · Zinkoxide

[1] a) C. N. R. Rao, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 291; A. Fujimori, T. Mizokawa, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, *2*, 18;

- b) Y. Tokura, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 175; c) R. J. Mortimer, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 147; d) P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, *Nature* **2000**, *407*, 496.
- [2] H. J. Freund, H. Kuhlenbeck, V. Staemmler, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 283.
- [3] M. Boudart, *Cattech* **2001**, *5*, 81.
- [4] H. S. Taylor, *Proc. R. Soc. London* **1925**, *108*, 105.
- [5] J. M. Thomas, E. L. Evans, J. O. Williams, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1972**, *331*, 417.
- [6] a) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636; b) K. C. Waugh, *Catal. Today* **1992**, *15*, 51; c) J. Agrell, B. Lindström, L. J. Pettersson, S. G. Järas in *Catalysis—Specialist Periodical Reports 16* (Hrsg.: J. J. Spivey), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2002**, S. 67.
- [7] L. Lloyd, D. E. Ridler, M. V. Twigg in *Catalyst Handbook* (Hrsg.: M. V. Twigg), Wolfe, London, **1989**.
- [8] a) G. C. Chinchin, K. C. Waugh, D. A. Whan, *Appl. Catal.* **1986**, *25*, 101; b) M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 77.
- [9] a) H. Wilmer, O. Hinrichsen, *Catal. Lett.* **2002**, *82*, 117; b) M. Kurtz, N. Bauer, C. Buscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, R. A. Fischer, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2004**, *92*, 49; c) M. Kurtz, N. Bauer, H. Wilmer, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Chem. Eng. Technol.* **2004**, *27*, 1146.
- [10] H. Wilmer, M. Kurtz, K. V. Klementiev, O. P. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4736.
- [11] M. Kurtz, J. Strunk, O. Hinrichsen, M. Muhler, K. Fink, B. Meyer, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2790.
- [12] a) J. C. Lavalley, J. Saussey, T. Rais, *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 289; b) H. H. Kung, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, *22*, 235; c) S. A. French, A. A. Sokol, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, S. C. Rogers, F. King, P. Sherwood, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4437; d) S. A. French, A. A. Sokol, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, P. Sherwood, *Top. Catal.* **2003**, *24*, 161; e) H. Lüth, G. W. Rubloff, W. D. Grobman, *Solid State Commun.* **1976**, *18*, 1427; f) W. Göpel, *Surf. Sci.* **1977**, *62*, 165.
- [13] a) A. Poppl, G. Volkel, *Phys. Status Solidi A* **1989**, *115*, 247; b) B. S. Chiou, M. C. Chung, *J. Electron. Mater.* **1991**, *20*, 885; c) V. A. Gercher, D. F. Cox, J. M. Themlin, *Surf. Sci.* **1994**, *306*, 279.
- [14] a) S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *J. Vac. Sci. Technol.* **2004**, *22*, 932; b) Z. L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, R829; c) R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, D. D. Sarma, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 661; d) G. Rodriguez-Gattorno, P. Santiago-Jacinto, L. Rendon-Vazquez, J. Nemeth, I. Dekany, D. Diaz, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 12597; e) Z. S. Hu, G. Oskam, P. C. Searson, *J. Coll. Interf. Sci.* **2003**, *263*, 454; f) M. Shim, P. Guyot-Sionnest, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11651; g) E. A. Meulenkaamp, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 5566.
- [15] B. Meyer, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*.
- [16] a) S. Polarz, F. Neues, M. Van den Berg, W. Grünert, L. Khodeir, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12028; b) A. Roy, S. Polarz, S. Rabe, B. Rellinghaus, H. Zähres, F. E. Kruijs, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1565.
- [17] D. Schröder, H. Schwarz, S. Polarz, M. Driess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1049.
- [18] V. Ischenko, S. Polarz, D. Grote, V. Stavarache, K. Fink, M. Driess, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1945.
- [19] S. Polarz, A. Roy, M. Merz, S. Halm, D. Schröder, L. Scheider, G. Bacher, F. E. Kruijs, M. Driess, *Small* **2005**, *1*, 540.
- [20] E. Lifshin, *X-Ray Characterization of Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [21] T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Catal. Lett.* **1999**, *59*, 137.