

# Wasserunterstützte homolytische Dissoziation von Propin auf reduzierter Ceroxidoberfläche

Jian-Qiang Zhong,\* Zhong-Kang Han, Kristin Werner, Xiao-Yan Li, Yi Gao, Shamil Shaikhutdinov und Hans-Joachim Freund

**Abstract:** Die neuartige Verwendung von Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ) als effizienter Katalysator für die selektive Hydrierung von Alkinen hat große Aufmerksamkeit erregt. Intensive Forschungsanstrengungen wurden dem Verständnis des zugrundeliegenden katalytischen Mechanismus gewidmet, insbesondere der Wechselwirkung zwischen  $\text{H}_2$  und  $\text{CeO}_2$ . In dieser Arbeit zeigen wir, dass ein weiterer Schlüsselaspekt der Hydrierungsreaktion von Propin ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) zu Propen – die Adsorption von Propin auf Ceroxid – stark vom Reduktionsgrad der Ceroxidoberfläche, vom Hydroxylierungsgrad der Oberfläche und von der Gegenwart von Wasser abhängt. Durch die Kombination von Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen wurde die Dissoziation von Propin nachverfolgt und die Bildung von Methylacetylidgruppen ( $\text{CH}_3\text{CC}-$ ) nachgewiesen. Wir zeigen, dass Propin auf der reduzierten Ceroxidoberfläche heterolytisch dissoziiert, wenn ein Methylacetylid-Ion auf einer Sauerstoffleerstelle gebildet werden kann und ein Proton auf eine nahegelegene Sauerstoffstelle (OH-Gruppe) übertragen wird, während die Anwesenheit von Wassermolekülen, mit denen das chemisorbierte Methylacetylid um die Leerstelle konkurriert, durch Verdrängung des Methylacetylids auf die nahe gelegene Sauerstoffstelle den homolytischen Dissoziationsweg begünstigt.

Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ) ist aufgrund seiner Flexibilität hinsichtlich der Oxidations- und Reduktionszustände der Cer-Ionen ein vielseitig einsetzbares Material in der heterogenen Katalyse.<sup>[1]</sup> Die Entdeckung der katalytischen Aktivität von reinem Ceroxid in der selektiven Hydrierung von Alkinen zu Alkenen eröffnet neue Möglichkeiten für die Verwendung dieses Oxids.<sup>[2]</sup> Pérez-Ramírez et al. zeigten vor Kurzem, dass reines

Ceroxid herausragende Aktivitäts- und Selektivitätswerte in der Katalyse der Hydrierung von Propin und Ethin zu Propen bzw. Ethen erzielt.<sup>[2,3]</sup> Diese kontraintuitiven Erkenntnisse haben zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen zum besseren Verständnis des Mechanismus der selektiven Alkinhydrierung durch Ceroxid inspiriert.<sup>[4]</sup>

Die Aktivierung von Wasserstoff auf Ceroxid wird allgemein als der wichtigste geschwindigkeitslimitierende Schritt der Reaktion angesehen, da die optimalen Reaktionsbedingungen ein deutlich unproportionales  $\text{H}_2$ /Alkin-Verhältnis (30:1) erfordern und der Umsetzungsgrad des Alkins mit steigendem  $\text{H}_2$ -Partialdruck zunimmt.<sup>[2–4]</sup> Umfangreiche Untersuchungen zur Wechselwirkung von  $\text{H}_2$  und Ceroxid zeigen, dass die Dissoziation von  $\text{H}_2$  über ein Hydrid-Intermediat verläuft.<sup>[5]</sup> Sowohl die Anwesenheit von Sauerstoff-Leerstellen als auch die Oberflächenterminierung von Ceroxid spielen eine entscheidende Rolle bei der  $\text{H}_2$ -Aktivierung.<sup>[5a,c]</sup> Die Bildung von Hydrid-Spezies auf Oberfläche und im Volumen von Ceroxid durch  $\text{H}_2$ -Adsorption bei erhöhter Temperatur wurde durch in situ Untersuchungen mit inelastischer Neutronenstreuung nachgewiesen.<sup>[5b]</sup>

Gleichzeitig ist die Aktivierung von Alkinen auf Ceroxid, ein weiterer Schlüsselaspekt des Hydrierungsprozesses, weit weniger erforscht. Vilé et al. legten nahe, dass Propin ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) durch die Wechselwirkungen mit starken Säure-Base-Paaren (Cer- und Sauerstoffatome) auf der Ceroxidoberfläche dissoziiert, wobei schließlich eine Hydroxylgruppe mit dem Sauerstoffatom und eine Methylacetylidgruppe ( $\text{CH}_3\text{CC}-$ ) auf dem Ce-Atom gebildet wird. Letztere wird durch die sequentielle Addition von H-Atomen zu Propen ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) hydriert.<sup>[2]</sup> Cao et al. kamen zu der Schlussfolgerung, dass adsorbiertes Ethin ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) auf den Sauerstoffatomen der Cer-

[\*] Dr. J. Q. Zhong, Dr. K. Werner, Dr. S. Shaikhutdinov, Prof. Dr. H.-J. Freund  
Department of Chemical Physics  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: zhong@fhi-berlin.mpg.de  
zjq.txt@gmail.com

Dr. Z. K. Han  
Theory Department, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
und  
Center for Energy Science and Technology  
Skolkovo Institute of Science and Technology  
143026 Moscow (Russland)  
Dr. Z. K. Han, X. Y. Li, Prof. Y. Gao  
Division of Interfacial Water and Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Shanghai Institute of Applied Physics

Chinese Academy of Sciences  
201800 Shanghai (China)

Prof. Y. Gao  
Zhangjiang Laboratory, Shanghai Advanced Research Institute  
Chinese Academy of Sciences  
201210 Shanghai (China)

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) dreier Autoren sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201914271> zu finden.

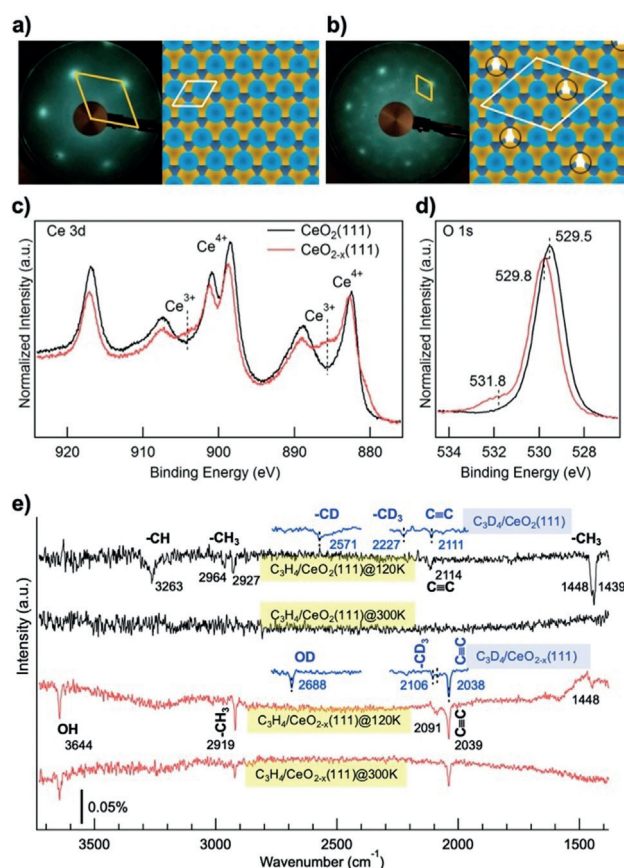
 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

oxidoberfläche die dominierende aktive Oberflächenspezies in der Hydrierungsreaktion ist.<sup>[4c]</sup> Diese experimentellen Untersuchungen wurden allerdings ausschließlich an Pulverproben durchgeführt. Die komplexe Oberflächenmorphologie von Pulverproben macht Untersuchungen dieser Art sehr schwierig und kann zu unsicheren Ergebnissen führen. Im Gegensatz zur Kenntnislage auf Metalloberflächen gibt es nur sehr wenige Studien zum Adsorptionsprozess von Alkinen auf Metalloxiden.<sup>[6]</sup> Die Adsorptionsstellen, Adsorptionsgeometrien und detaillierte Wechselwirkungsbeziehungen sind weitgehend unbekannt.

In der vorliegenden Arbeit wurden atomar geordnete  $\text{CeO}_2(111)$ -Filme als wohldefinierte Modellsysteme zur Untersuchung der Aktivierung von Alkinen auf Ceroxidoberflächen genutzt. Mithilfe von Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) und Dichtefunktionaltheorie (DFT) konnten erstmals detaillierte Adsorptions- und Aktivierungsprozesse von Propin auf der Ceroxidoberfläche eindeutig identifiziert werden. Es zeigt sich, dass Propin auf vollständig oxidiertem Ceroxid physisorbiert, während es auf einer reduzierten Ceroxidoberfläche über eine heterolytische Dissoziation chemisorbiert. Spuren von co-adsorbiertem Wasser hingegen begünstigen einen homolytischen Dissoziationsprozess. Dieser Effekt könnte den Mechanismus der Alkinhydrierungsreaktion stark beeinflussen.

Sowohl vollständig oxidierte (d.h. stöchiometrische)  $\text{CeO}_2(111)$ -, als auch reduzierte  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Filme wurden auf einem Ru(0001)-Substrat gewachsen.<sup>[5c,7]</sup> Die Oberflächenkristallstruktur und elektronische Struktur dieser Ceroxidfilme wurde jeweils durch Low-Energy-Electron-Diffraction (LEED) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert (siehe Abbildung 1 a–d). Der reduzierte  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Film zeigt ein komplexes ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )-R19.1°-LEED-Muster, das repräsentativ ist für eine Anordnung von Sauerstoffleerstellen entsprechend einer  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ -Phase.<sup>[5c,8]</sup> Das Ce 3d XP-Spektrum von  $\text{CeO}_2(111)$  zeigt charakteristische Peaks für  $\text{Ce}^{4+}$ , die üblicherweise als drei Doppellinien beschrieben werden (Abbildung 1c).<sup>[5c,9]</sup> Für  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  erscheinen zusätzlich XPS-Signale, die durch die Anwesenheit der Sauerstoffleerstellen hervorgerufen wird. Die Lage charakteristischer  $\text{Ce}^{3+}$ -Peaks ist in Abbildung 1c mit Strichlinien angezeigt. Der Grad der Oberflächenreduktion  $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{4+} + \text{Ce}^{3+})$  wird auf ca. 20% geschätzt, was einer Sauerstoffleerstellenkonzentration von  $\approx 10\%$  bezüglich aller Sauerstoffpositionen von  $\text{CeO}_2(111)$  entspricht. (Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Bildung einer Sauerstoffleerstelle auch zwei  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen erzeugt).<sup>[5c,7]</sup> Das schwache Signal bei 531.8 eV im O 1s XP-Spektrum von  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  wurde bisher Sauerstoffanionen in der Nähe einer Sauerstoffleerstelle zugeschrieben (Abbildung 1d).<sup>[10]</sup> Oberflächenhydroxylgruppen mit ähnlichen Bindungsenergien, die durch Wasseradsorption aus dem Hintergrund verursacht werden könnten, können hier nicht vollständig ausgeschlossen werden (Hintergrundinformationen, Abbildung S1).

Die Wechselwirkung zwischen Propin und Ceroxid wurde durch IRAS untersucht. Propin wurde mit einem kalibrierten Molekularstrahl präzise auf die jeweilige Ceroxidoberfläche dosiert.<sup>[11]</sup> Wie in Abbildung 1e gezeigt, erscheinen auf  $\text{CeO}_2(111)$  nach Dosierung von 0.3 Langmuir (1 L =



**Abbildung 1.** a) und b) LEED-Muster (bei 100 eV) und schematische Darstellung (Draufsicht) des oxidierten  $\text{CeO}_2(111)$ -Films und des reduzierten  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Films ( $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ , mit einer  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -R19.1°-Überstruktur, die durch Anordnung von Sauerstoffleerstellen gebildet wird). Hellblaue und dunkelblaue Kugeln stellen jeweils O-Atome in oberster und zweiter oberster Schicht dar, gelbe Kugeln sind Ce-Atome, schwarze Kreise O-Leerstellen. Rhomben zeigen die Oberflächeneinheitszellen. c) und d) Ce 3d und O 1s XP-Spektren von  $\text{CeO}_2(111)$  und  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Filmen. Die Spektren wurden im streifenden Emissionsmodus aufgenommen um die Oberflächenempfindlichkeit zu erhöhen. e) IRAS nach Exposition von 0.3 L Propin auf  $\text{CeO}_2(111)$  und  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ . Die Temperaturen während der Propinexposition und der IRAS-Messungen sind in Abbildung e angegeben. IRAS nach Exposition von  $\text{CeO}_2(111)$  und  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  mit 0.3 L D-substituiertem Propin ( $\text{C}_3\text{D}_4$ ) bei 120 K sind ebenfalls in Abbildung 1e dargestellt (blaue Spektren).

$10^{-6}$  torr) Propin bei 120 K vier wesentliche Banden, die bei  $1439\text{ cm}^{-1}$ ,  $2114\text{ cm}^{-1}$ ,  $2927\text{ cm}^{-1}$  und  $3263\text{ cm}^{-1}$  liegen. Im Gegensatz dazu wurden keine Schwingungsmodi für eine gleichgeartete Exposition bei Raumtemperatur beobachtet, was auf eine schwache Adsorption von Propin auf der vollständig oxidierten, O-terminierten  $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche hindeutet. Auf Übergangsmetalloberflächen, wie Cu(111),<sup>[12]</sup> Ni(111),<sup>[13]</sup> Pt(111)<sup>[14]</sup> und Rh(111)<sup>[15]</sup> adsorbiert Propin molekular, mit seiner  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse weitestgehend parallel zur Metalloberfläche ausgerichtet, während die Methylgruppe und der acetylenische Wasserstoff von der Oberfläche weggippen. Entsprechend ordnen wir die beobachteten Schwingungsbänder folgenden Modi zu: asymmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe ( $1439\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung ( $2114\text{ cm}^{-1}$ ), asymmetrische und symmetrische

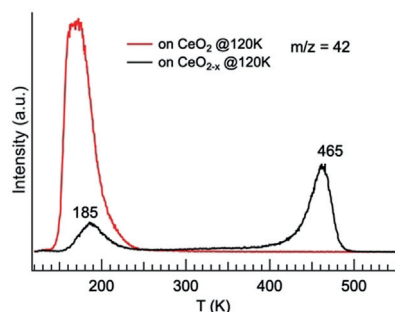
Streckschwingung der Methylgruppe ( $2927\text{ cm}^{-1}$ ,  $2964\text{ cm}^{-1}$ ) und acetylenische C-H-Streckschwingung ( $3263\text{ cm}^{-1}$ ).

Auf der  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Oberfläche wird eine starke Bande bei  $2039\text{ cm}^{-1}$  sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Dosierungstemperaturen beobachtet (Abbildung 1 e). Gleichzeitig verschwindet die acetylenische C-H-Streckschwingungsbande ( $3263\text{ cm}^{-1}$ ), während eine Hydroxylbande bei  $3644\text{ cm}^{-1}$  erscheint, was auf eine Spaltung der acetylenischen CH-Bindung hinweist, d.h. eine dissoziative Chemisorption von Propin auf  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  unter Bildung eines Methylacetylids.

Die starke Schwingungsbande bei  $2039\text{ cm}^{-1}$  könnte auch Eigenschaft der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung sein. Ihre deutlich geringere Ausprägung nach Exposition von Propin auf  $\text{CeO}_2(111)$  ist hauptsächlich auf die flachliegende Konfiguration des adsorbierten Propinmoleküls zurückzuführen, das damit nach den Oberflächen-Auswahlregeln IRAS-inaktiv ist.<sup>[16]</sup> Im Folgeschluss deutet die stärkere Intensität der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande auf  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  auf eine aufrechtstehende Konfiguration des Methylacetylids hin. Die beobachtete Verschiebung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande zu kleineren Wellenzahlen ist Hinweis auf ihre chemische Bindung zur Sauerstoffleerstelle. Es sei hier darauf hingewiesen, dass  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  durch die Chemisorption von Propin weiter reduziert wird (Abbildung S1 und S2).

Dieses Szenario wird durch Adsorptionsexperimente mit D-substituiertem Propin ( $\text{C}_3\text{D}_4$ ) (blaue Spektren in Abbildung 1 e) weiter untermauert. Das Erscheinen der OD-Bande ( $2688\text{ cm}^{-1}$ ) und die Verstärkung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande ( $2038\text{ cm}^{-1}$ ) liefern einen überzeugenden Nachweis für die Dissoziation des Propins, die in der Bildung von aufrecht adsorbierten Methylacetylidspezies an den in  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  vorhandenen Sauerstoffleerstellen resultiert. Rekombinative Desorption, wie durch temperaturprogrammierte Desorption (TPD) nachgewiesen (Abbildung 2), findet bei Temperaturen von bis zu  $465\text{ K}$  statt, was auf eine hohe thermische Stabilität der Methylacetylidspezies hindeutet.

Wir verwenden im Weiteren den  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsmodus als Fingerabdruck, um die Entwicklung von Methylacetylidspezies bei Wasseradsorption zu verfolgen. Die Wechselwirkungen zwischen Propin und Wasser wurden in zwei Vergleichsexperimenten untersucht: (1) Propin auf einer  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Oberfläche mit vorher adsorbiertem Wasser und (2) Wasser auf einer  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Oberfläche mit

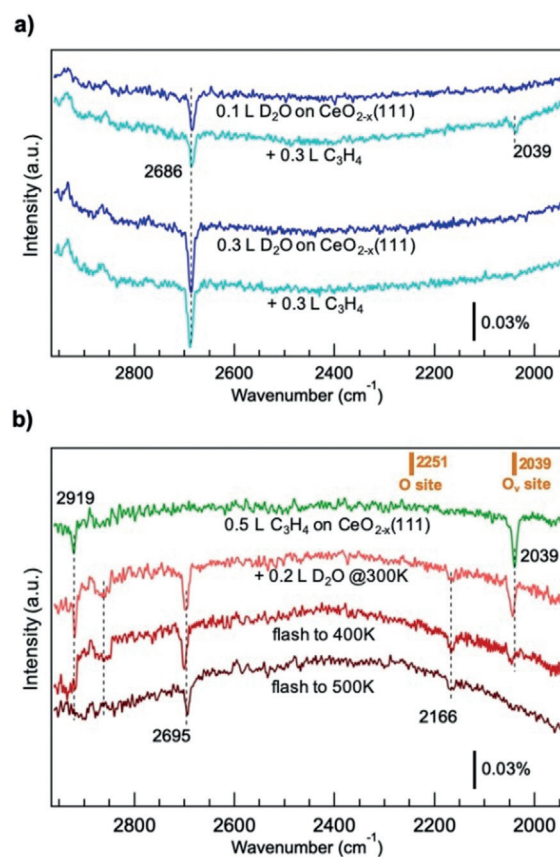


**Abbildung 2.** Propin ( $\text{C}_3\text{D}_4$ )-Linien in TPD-Spektren. Die Spektren wurden nach Exposition von  $\text{CeO}_2(111)$  und  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  durch  $1\text{ L C}_3\text{D}_4$  bei  $120\text{ K}$  aufgenommen. Die Aufheizrate betrug  $2\text{ K s}^{-1}$ .

vorher adsorbiertem Propin. Wir stellen fest, dass Wasser an Sauerstoffleerstellen der  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Oberfläche unter Bildung von Hydroxylgruppen dissoziieren kann.

In Abbildung 3 a dosieren wir zunächst  $0.1\text{ L D}_2\text{O}$  und anschließend  $0.3\text{ L Propin}$  auf  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ . Die Bande bei  $2686\text{ cm}^{-1}$  entspricht der durch die Dissoziation von  $\text{D}_2\text{O}$  gebildeten Hydroxylgruppen. Die erkennbare  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande deutet darauf hin, dass Propin auf der Oberfläche chemisorbiert. Im Gegensatz dazu chemisorbiert Propin nicht, wenn bei höherer  $\text{D}_2\text{O}$ -Dosierung von  $0.3\text{ L}$  alle Sauerstoffleerstellen besetzt sind. Diese Ergebnisse zeigen, dass Wasser und Propin um die gleichen Chemisorptionsstellen, i.e. die Sauerstoffleerstellen, konkurrieren.

Im Gegensatz dazu kann Wasser auch dissoziieren, wenn die Sauerstoffleerstellen bereits von chemisorbiertem Propin besetzt sind (Abbildung 3 b). Bei Adsorption von  $\text{D}_2\text{O}$  verringert sich die Intensität der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande bei  $2039\text{ cm}^{-1}$  leicht und eine neue Bande bei  $2166\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Diese Ände-



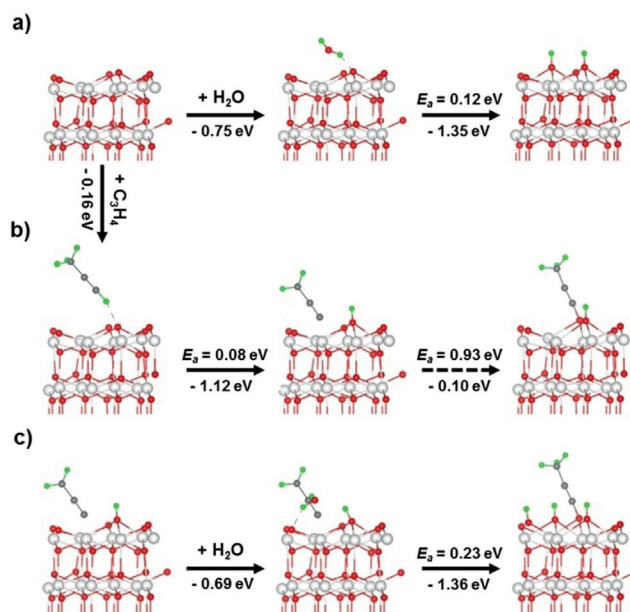
**Abbildung 3.** a) IRAS nach Adsorption von Propin auf der mit Wasser vorbehandelten  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Oberfläche bei  $400\text{ K}$ . Oberste zwei Spektren:  $0.3\text{ L C}_3\text{H}_4$  auf  $0.1\text{ L D}_2\text{O/CeO}_{2-x}(111)$  (Sauerstoffleerstellen sind teilweise mit Wasser besetzt); Unterste zwei Spektren:  $0.3\text{ L C}_3\text{H}_4$  auf  $0.3\text{ L D}_2\text{O/CeO}_{2-x}(111)$  (Sauerstoffleerstellen sind vollständig mit Wasser besetzt). b) IRAS nach Adsorption von Wasser auf die mit Propin vorbehandelte  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Oberfläche. Propin und Wasser wurden bei  $300\text{ K}$  dosiert und die Probe wurde anschließend auf die angegebenen Temperaturen geheizt. Die IRAS-Spektren wurden bei  $300\text{ K}$  aufgenommen. Vertikale Balken in orange sind DFT-berechnete Frequenzen für die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen (Methylacetylidgruppe) auf Position einer Sauerstoffleerstelle bzw. einer Sauerstoffstelle.



nung wird weiter deutlich, wenn wir die Temperatur von 300 K auf 500 K erhöhen. Die  $2039\text{ cm}^{-1}$ -Bande verschwindet, während die  $2166\text{ cm}^{-1}$ -Bande an Intensität zunimmt. Zusätzlich verschiebt sich die Hydroxylbande um etwa  $10\text{ cm}^{-1}$  zu höherer Frequenz im Vergleich zum Experiment auf sauberem  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  (d.h.  $2695\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu  $2686\text{ cm}^{-1}$ ). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Methylacetylidgruppen mit Wassermolekülen interagieren. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Methyl-Streckschwingungs-Bande ( $2919\text{ cm}^{-1}$ ) durch die Adsorption von Wasser leicht beeinflusst wird.

Um die experimentellen Ergebnisse zu rationalisieren und einen besseren Einblick in die Propin-Adsorption zu erhalten, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, insbesondere um den Einfluss von Wasser auf voradsorbiertes Propin zu verstehen. Auf leicht reduziertem  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  treten Sauerstoffleerstellen isoliert auf und sind knapp unterhalb der Oberfläche stabiler als in der äußersten Oberflächenschicht.<sup>[17]</sup> Mit zunehmender Anzahl von Sauerstoffleerstellen können sich geordnete Muster oder Cluster von Sauerstoffleerstellen bilden.<sup>[18]</sup> Unsere DFT-Studien wurden auf wohlgeordnetem, reduziertem  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  mit einer  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ -R19.1°-Überstruktur wie in Ref. [5c] durchgeführt. Wie in Abbildung 4a gezeigt, befindet sich die stabilste Adsorptionsstelle für  $\text{H}_2\text{O}$  unmittelbar über einer Sauerstoffleerstelle. In dieser Konfiguration bindet ein Wasserstoffatom an einen nahgelegenen Oberflächensauerstoff, während das zweite von der Oberfläche wegzeigt. Die Adsorptionsenergie beträgt  $-0.75\text{ eV}$  in guter Übereinstimmung mit früheren Berechnungen.<sup>[19]</sup> Durch Überwindung einer sehr kleinen Aktivierungsenergie von  $0.12\text{ eV}$  dissoziiert  $\text{H}_2\text{O}$  und bildet zwei Hydroxylgruppen, von denen eine die Sauerstoffleerstelle ausfüllt. Der Dissoziationsprozess ist stark exotherm mit einer Gesamtreaktionsenergie von  $2.1\text{ eV}$ ,<sup>[20]</sup> was zu einer starken Adsorption von Wasser auf reduziertem Ceroxid führt.<sup>[19a]</sup>

Hohe Reaktivität auf Sauerstoffleerstellen wird auch für Propin beobachtet. Nach unseren DFT-Rechnungen dissoziiert Propin leicht auf einer Leerstelle, mit einer Energiebarriere von nur  $0.08\text{ eV}$  (Abbildung 4b). Die Spaltung der CH-Bindung führt zur Bildung einer Methylacetylidgruppe auf der Sauerstoffleerstelle und zur Koordination eines Wasserstoffatoms an ein benachbartes Sauerstoffatom unter Bildung einer Hydroxylspezies. Diese heterolytische Dissoziation von Propin auf reduziertem Ceroxid ist exotherm mit einer Gesamtreaktionsenergie von  $1.22\text{ eV}$ . Des Weiteren haben wir die Möglichkeit der homolytischen Dissoziation von Propin untersucht. Es wurde festgestellt, dass der homolytische Prozess eine vergleichsweise viel höhere Energiebarriere aufweist, nämlich  $0.93\text{ eV}$ . Diese Barriere kann jedoch durch Anwesenheit eines Wassermoleküls deutlich reduziert werden (auf  $0.23\text{ eV}$ ), wie in Abbildung 4c dargestellt. Im Gegensatz dazu reduziert die Adsorption eines Wassermoleküls auf einer oxidierten Ceroxid-Oberfläche die Energiebarriere für dissoziative Propin-Adsorption nicht wesentlich. Die Wechselwirkung des Wassermoleküls mit dem chemisorbierten Methylacetylid führt zu einer räumlichen Verschiebung des Methylacetylids von der Sauerstoffleerstelle zu einer nahgelegenen Sauerstoffposition. Die berechneten



**Abbildung 4.** Reaktionsweg der wasserunterstützten homolytischen Dissoziation von Propin auf reduzierter Ceroxidoberfläche. a)  $\text{H}_2\text{O}$ -Dissoziation auf Sauerstoffleerstelle von  $\text{CeO}_{2-x}$  (d.h.  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ ). b) Heterolytische Dissoziation von  $\text{C}_3\text{H}_4$  auf Sauerstoffleerstelle von  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ . Der Übergang von heterolytischer Dissoziation zur homolytischen Dissoziation wird durch den gestrichelten Pfeil angezeigt. c) Wasserunterstützte homolytische Dissoziation von  $\text{C}_3\text{H}_4$  an  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ . Ce-Atom, O-Atom, C-Atom und H-Atom sind jeweils in weiß, rot, grau und grün dargestellt.  $E_a$  ist die Aktivierungsenergie, unter den Pfeilen angegebene Werte sind Reaktionsenergien.

Frequenzen der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung sind  $2039\text{ cm}^{-1}$  für Methylacetylid auf der Sauerstoffleerstelle und  $2251\text{ cm}^{-1}$  für Methylacetylid auf der Sauerstoffstelle, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen (Abbildung 3b und Abbildung S4). Daraus lässt sich schließen, dass die Chemisorption von Propin mit Unterstützung eines Wassermoleküls über eine homolytische Dissoziation erfolgt.

Es wird allgemein anerkannt, dass Hydrierungsreaktionen einem Horiuti-Polanyi-Mechanismus folgen.<sup>[21]</sup> Dementsprechend wird Methylacetylid hier als Reaktionsintermediat betrachtet, das durch sequenzielle Addition von H-Atomen selektiv zu Propen hydriert wird. Auf oxidierten Ceroxidoberflächen liegt die Aktivierungsenergie für die  $\text{H}_2$ -Dissoziation im Bereich von  $0.78\text{ eV}$  bis  $1.21\text{ eV}$ ,<sup>[5c,d]</sup> was geringer ist als die der Propinaktivierung ( $1.29\text{ eV}$ , Abbildung S5). Daher scheint die Propin-Adsorption der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt auf vollständig oxidierten  $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen zu sein. Auf  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Oberflächen ist die Propinaktivierung jedoch viel leichter möglich als die Wasserstoffaktivierung.

In unseren Experimenten beobachten wir weder auf  $\text{CeO}_2(111)$ - noch auf  $\text{CeO}_{2-x}(111)$ -Oberflächen  $\text{H}_2$ -Dissoziation über einen weiten Temperaturbereich von 100 K bis 500 K bei niedrigen  $\text{H}_2$ -Drücken ( $< 10^{-6}\text{ mbar}$ ). Auf reduziertem  $\text{CeO}_{2-x}$  findet die  $\text{H}_2$ -Dissoziation bei höheren Drücken ( $> 10\text{ mbar}$ ) statt, was mit der Bildung von Hydrid im Volumen einhergeht.<sup>[5b,c,22]</sup> In unseren Experimenten führt die Wasseradsorption zur Bildung von Hydroxyl-Spezies, die

denen ähnlich sind, die sich auf Ceroxid unter Wasserstoffexposition bei hohen Drücken bilden.<sup>[5c]</sup> Die Co-Adsorption von Wasser und Propin in unseren Experimenten resultiert demnach in der Bildung der Reaktionsintermediate, die während der Hydrierung von Propin an CeO<sub>2</sub>(111) in überschüssiger Anwesenheit von Wasserstoff gebildet werden. Beim Heizen der Probe im TPD-Experiment desorbieren adsorbierte Hydroxyle und Methylacetylide als Propin und Wasser. Unsere Molekularstrahluntersuchungen (nicht gezeigt), bei denen Molekularstrahlen von H<sub>2</sub> und Propin auf die Ceroxid-Oberflächen fokussiert wurden, zeigten keine Bildung von Hydrierungsprodukten. Es scheint, dass die Reaktion nur bei wesentlich höheren Drücken stattfindet, wie sie beispielsweise zur Untersuchung von Pulverkatalysatoren verwendet werden.<sup>[2]</sup> Weitere Untersuchungen zur Hydrierungsreaktion an wohldefinierten Modellsystemen stehen noch aus.

Zusammenfassend zeigen unsere experimentellen und theoretischen Ergebnisse, dass Propin schwach auf der oxidierten Ceroxidoberfläche adsorbiert, während es an den Sauerstoffleerstellen der reduzierten Ceroxidoberfläche heterolytisch dissoziiert. In Gegenwart eines Wassermoleküls adsorbiert Propin über homolytische Dissoziation. Diese Ergebnisse können zum tieferen Verständnis der selektiven Alkinhydrierung auf Ceroxid beitragen.

### Experimentelles

Die beschriebenen Experimente wurden in zwei UHV-Anlagen mit Hintergrunddrücken von  $\approx 2 \times 10^{-10}$  mbar durchgeführt. Ein System kombiniert Molekularstrahltechniken mit ein IRAS-Spektrometer (Bruker IFS66v/S). Das zweite System umfasst ein IRAS-Spektrometer (Bruker IFS66v/S) und XPS (Specs XR 50, PHOIBOS 150). Zusätzlich sind beide Systeme mit LEED ausgestattet. Adsorptionsstudien wurden über kalibrierte Molekularstrahlen oder präzise gesteuerte Leckventile bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, wie im Text und den Bildunterschriften angegeben.

Der CeO<sub>2</sub>(111)-Film mit einer Dicke von etwa 5 nm wurde auf einem Ru(0001)-Einkristall gewachsen. Dazu wurde die Ru(0001)-Oberfläche mit Zyklen von Ar<sup>+</sup>-Sputtern und Heizen auf 1200 K gereinigt. Anschließend wurde sie bei 1000 K  $1 \times 10^{-6}$  mbar O<sub>2</sub> ausgesetzt, um eine 3O(2 × 2)-Ru(0001)-Struktur zu bilden. Ce (99.9%, Sigma-Aldrich) wurde in  $1 \times 10^{-6}$  mbar O<sub>2</sub> auf die 3O(2 × 2)-Ru(0001)-Oberfläche abgeschieden. Die vollständige Bedeckung des Substrates wurde durch die Abscheidung der ersten Schichten bei einer Proben temperatur von 120 K sichergestellt. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 K s<sup>-1</sup> (unter Beibehaltung des Ce-Stroms) auf 673 K erhöht und während der Abscheidung der nächsten Schichten konstant gehalten. Die Abscheidung bei 673 K wurde in Zyklen durchgeführt, die 30 bis 60 Minuten Ce-Verdampfung und anschließendes Ausglühen in  $10^{-6}$  mbar O<sub>2</sub> bei 1000 K für mehrere Minuten beinhalteten, um gute Ordnung des Films zu gewährleisten. Ein reduzierter CeO<sub>2-x</sub>(111)-Film wurde durch Ausglühen des CeO<sub>2</sub>(111)-Films bei 1000–1200 K für 10–40 min in UHV hergestellt. Dieser Film zeigte eine ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )-R19.1°-Überstruktur.

Spinpolarisierte DFT-Rechnungen wurden unter Verwendung der verallgemeinerten Gradientenapproximation (GGA) von Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) durchgeführt, wie sie im VASP-Code implementiert ist,<sup>[23]</sup> Die DFT + U-Methode<sup>[24]</sup> mit einem effektiven U-Wert von 5.0 eV wurde zur Beschreibung der lokalisierten Ce 4f-Zustände (Ce<sup>3+</sup>) verwendet, was innerhalb des Bereichs geeigneter Werte zur Beschreibung reduzierter Ceroxid-basierter Systeme liegt.<sup>[25]</sup> Dichtefunktionalstörungstheorie (DFPT) – lineare

Antwortberechnungen wurden angewendet, um die Schwingungseigenschaften zu erhalten.<sup>[26]</sup>

### Danksagung

J.Q.Z. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für Unterstützung durch ein Fellowship.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Alkinhydrierung · Ceroxid · Heterolytische Dissoziation · Homolytische Dissoziation · Propinadsorption · Sauerstoffleerstellen

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 6150–6154  
*Angew. Chem.* **2020**, 132, 6206–6211

- [1] A. Trovarelli, P. Fornasiero, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, World Scientific, Singapore, **2013**.
- [2] G. Vilé, B. Bridier, J. Wichert, J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8620–8623; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8748–8751.
- [3] G. Vilé, S. Colussi, F. Krumeich, A. Trovarelli, J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12069–12072; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 12265–12268.
- [4] a) J. Carrasco, G. Vilé, D. Fernández-Torre, R. Pérez, J. Pérez-Ramírez, M. V. Ganduglia-Pirovano, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 5352–5360; b) M. García-Melchor, L. Bellarosa, N. López, *ACS Catal.* **2014**, 4, 4015–4020; c) T. Cao, R. You, X. Zhang, S. Chen, D. Li, Z. Zhang, W. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 9659–9670; d) C. Riley, S. Zhou, D. Kunwar, A. De La Riva, E. Peterson, R. Payne, L. Gao, S. Lin, H. Guo, A. Datye, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 12964–12973.
- [5] a) O. Matz, M. Calatayud, *ACS Omega* **2018**, 3, 16063–16073; b) Z. Wu, Y. Cheng, F. Tao, L. Daemen, G. S. Foo, L. Nguyen, X. Zhang, A. Beste, A. J. Ramírez-Cuesta, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9721–9727; c) K. Werner, X. Weng, F. Calaza, M. Sterrer, T. Kropp, J. Paier, J. Sauer, M. Wilde, K. Fukutani, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 17608–17616; d) M. García-Melchor, N. López, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 10921–10926.
- [6] A. V. Ivanov, A. E. Koklin, E. B. Uvarova, L. M. Kustov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4718–4723.
- [7] Z. Li, K. Werner, K. Qian, R. You, A. Plucienik, A. Jia, L. Wu, L. Zhang, H. Pan, H. Kühlenbeck, S. Shaikhutdinov, W. Huang, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 14686–14693; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 14828–14835.
- [8] a) F. Dvořák, L. Szabová, V. Johánek, M. Farnesi Camellone, V. Stetsovych, M. Vorokhta, A. Tovt, T. Skála, I. Matolínová, Y. Tateyama, J. Mysliveček, S. Fabris, V. Matolín, *ACS Catal.* **2018**, 8, 4354–4363; b) R. Olbrich, G. E. Murgida, V. Ferrari, C. Barth, A. M. Llois, M. Reichling, M. V. Ganduglia-Pirovano, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 6844–6851; c) T. Duchoň, F. Dvořák, M. Aulická, V. Stetsovych, M. Vorokhta, D. Mazur, K. Veltruská, T. Skála, J. Mysliveček, I. Matolínová, V. Matolín, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 357–365.
- [9] D. R. Mullins, *Surf. Sci. Rep.* **2015**, 70, 42–85.
- [10] a) C. Yang, X. Yu, S. Heißler, A. Nefedov, S. Colussi, J. Llorca, A. Trovarelli, Y. Wang, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 375–379; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 382–387; b) V. Stetsovych, F.

- Pagliuca, F. Dvořák, T. Duchoň, M. Vorokhta, M. Aulická, J. Lachnitt, S. Schernich, I. Matolínová, K. Veltruská, T. Skála, D. Mazur, J. Mysliveček, J. Libuda, V. Matolín, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 866–871.
- [11] J. Libuda, I. Meusel, J. Hartmann, H.-J. Freund, *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 4395–4408.
- [12] a) M. A. Chesters, E. M. McCash, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1987**, *44*, 99–108; b) A. Valcárcel, J. M. Ricart, F. Illas, A. Clotet, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18297–18305; c) R. L. Toomes, R. Lindsay, P. Baumgärtel, R. Terborg, J.-T. Hoeft, A. Koebbel, O. Schaff, M. Polcik, J. Robinson, D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw, R. M. Lambert, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7591–7599.
- [13] A. J. Roberts, S. Haq, R. Raval, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4823–4827.
- [14] J. W. Peck, D. I. Mahon, B. E. Koel, *Surf. Sci.* **1998**, *410*, 200–213.
- [15] a) B. E. Bent, C. M. Mate, J. E. Crowell, B. E. Koel, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1493–1502; b) A. Valcárcel, A. Clotet, F. Illas, J. M. Ricart, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 311–317.
- [16] K. Mudiyansele, D. J. Stacchiola in *In-situ Characterization of Heterogeneous Catalysts* (Hrsg.: J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, P. J. Chupas), John Wiley & Sons, Hoboken **2013**, 209–239.
- [17] a) M. V. Ganduglia-Pirovano, J. L. F. Da Silva, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 026101; b) F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, R. Rosei, *Science* **2005**, *309*, 752–755.
- [18] a) Z.-K. Han, Y.-Z. Yang, B. Zhu, M. V. Ganduglia-Pirovano, Y. Gao, *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 035802; b) G. E. Murgida, V. Ferrari, A. M. Llois, M. V. Ganduglia-Pirovano, *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*, 083609.
- [19] a) H. A. Hansen, C. Wolverton, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27402–27414; b) M. B. Watkins, A. S. Foster, A. L. Shluger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15337–15341.
- [20] Z. Yang, Q. Wang, S. Wei, D. Ma, Q. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14891–14899.
- [21] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164–1172.
- [22] X. Li, J. Paier, J. Sauer, *arXiv e-prints* **2019**, <https://doi.org/https://arxiv.org/abs/1904.13200>.
- [23] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; b) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186; c) M. Cococcioni, S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035105.
- [24] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505–1509.
- [25] C. W. M. Castleton, J. Kullgren, K. Hermansson, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 244704.
- [26] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 515–562.
- Manuskript erhalten: 8. November 2019  
Veränderte Fassung erhalten: 15. Dezember 2019  
Akzeptierte Fassung online: 13. Januar 2020  
Endgültige Fassung online: 19. Februar 2020