

Heterogene Katalyse

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201802000
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201802000

Wasserbildung unter dünnen Silika-Filmen: Echtzeitbeobachtung einer chemischen Reaktion in einem physikalisch eingegrenzten Raum

Mauricio J. Prieto,* Hagen W. Klemm, Feng Xiong, Daniel M. Gottlob, Dietrich Menzel, Thomas Schmidt und Hans-Joachim Freund

Professor Helmut Schwarz zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract: Mit niederenergetischer Elektronenmikroskopie und lokaler Fotoelektronenspektroskopie wurde die Bildung von Wasser aus absorbierten O und H₂ auf einer Ru(0001)-Oberfläche untersucht, die mit einer glasartigen SiO₂-Bilage (BL) bedeckt war, und mit der gleichen Reaktion auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche verglichen. In beiden Fällen tritt eine fortschreitende Reaktionsfront auf. Der Grund hierfür kann mit der Anforderung zusammenhängen, dass die O-Adatome Platz freigeben müssen, damit weiterer H₂ dissoziativ adsorbiert. Wir finden scheinbare Aktivierungsenergien (E_a^{app}) für die Frontbewegung von 0.59 eV ohne Deckschicht und 0.27 eV mit Deckschicht. Wir schlagen vor, dass bei der SiO₂-BL-bedeckten Ru(0001)-Oberfläche die geringere Aktivierungsenergie aber höhere Reaktionstemperatur durch eine Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts verursacht wird. Weitere mögliche Auswirkungen der Deckschicht werden diskutiert. Unsere Resultate ergeben die ersten Werte für E_a^{app} im eingegrenzten Raum („confinement“).

Die Möglichkeit, chemische Reaktion dadurch zu beeinflussen, dass man sie in eingegrenzten Räumen durchführt, hat kürzlich Interesse geweckt.^[1] Zum Beispiel kann die Ausführung der aromatischen Halogenierungsreaktion in Kohlenstoffnanoröhrchen die Regioselektivität beeinflussen und somit die Produktverteilung verändern.^[2] Theoretische

Berechnungen legen nahe, dass die Ausführung von Diels-Alder-Reaktionen in Kohlenstoffnanoröhrchen sich sowohl auf die kinetischen als auch auf die thermodynamischen Aspekte der Reaktion auswirken kann.^[3] Der Mechanismus, durch den das Einschließen die Reaktionskinetik verändern kann, ist ein wichtiger Gesichtspunkt, der zu berücksichtigen ist, um ein rationales Verständnis zu erlangen.

Grundsätzlich kann sich die räumliche Einengung einer chemischen Reaktion auf die Reaktionskinetik durch Veränderung des Übergangszustandes und/oder durch Wechsel des Reaktionspfades insbesondere im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auswirken. So können Van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmte Zwischenspezies stabilisieren, wodurch die Aktivierungsenergie (E_a) für ausgewählte Reaktionspfade gesenkt wird.^[4] Lokale elektrische Felder können auch den Ablauf einer chemischen Reaktion beeinflussen, indem bei mehreren möglichen Pfaden ein Übergangszustand gegenüber einem anderen bevorzugt wird.^[5] Eine räumliche Eingrenzung tritt beispielsweise in den Hohlräumen von Zeolithen auf, deren azide Zentren für einige chemische Reaktionen aktiv sind.^[6] Allerdings kann das auch im Raum zwischen 2D-Filmen und deren Unterlage aus Übergangsmetallen (TM) passieren. Anziehung und Abstoßung zwischen dem dünnen Film und der katalytisch aktiven TM-Oberfläche können Veränderungen bei den Adsorptionseigenschaften hervorrufen. Aus diesem Grund können Moleküle, die den Film durchdringen, mit der Unterlage anders wechselwirken als mit der Unterlage ohne 2D-Film.^[7] Darüber hinaus kann die 2D-Deckschicht die Zufuhr von Reaktanten oder die Abfuhr von Produkten erschweren, indem sie als gröbenselektives Molekularsieb wirkt und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt verändert.

Wir berichten hier über Ergebnisse der H₂-Interkalation und -Reaktion mit voradsorbierten O-Atomen unter einer glasartigen SiO₂-Bilage auf einer Ru(0001)-Unterlage. Wir zeigen, dass die physikalische Eingrenzung der H₂-Oxidation deren Energetik beeinflusst, indem die scheinbare Aktivierungsenergie (E_a^{app}) und die Wahrscheinlichkeit für den chemischen Prozess gesenkt werden. Für unsere Experimente wurde eine glasartige SiO₂-Bilage auf einer Ru(0001)-Oberfläche hergestellt.^[8] (Für Details zur Präparation, siehe den Experimentalteil und Lit. [9].) Der Film hat sich als inert gegenüber der H₂-Chemisorption unter den verwendeten experimentellen Bedingungen erwiesen, was zeigt, dass die Reaktion ausschließlich auf der aktiven Ru-Oberfläche stattfindet. Ein wichtiger Aspekt ist, dass der SiO₂-Film vom

[*] Dr. M. J. Prieto, Dr. H. W. Klemm, Dr. D. M. Gottlob, Prof. Dr. D. Menzel, Dr. T. Schmidt, Prof. Dr. H.-J. Freund
Abteilung Chemische Physik
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: prieto@fhi-berlin.mpg.de

Dr. F. Xiong
Department of Chemical Physics
University of Science and Technology of China
Hefei 230026 (Volksrepublik China)

Prof. Dr. D. Menzel
Physik-Department E20, Technische Universität München
85778 Garching (Deutschland)

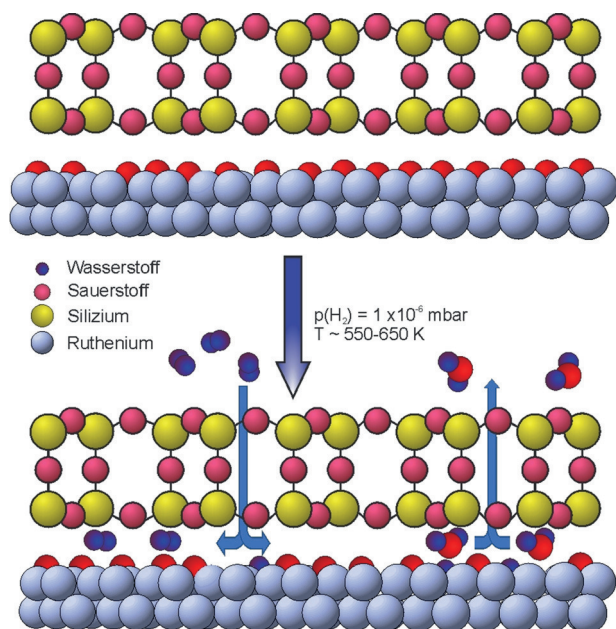
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) der Autoren sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.201802000> zu finden.

© 2018 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.

Ru(0001)-Substrat entkoppelt ist und mit ihm nur über Van-der-Waals-Kräfte wechselwirkt.^[10] In dieser Hinsicht zeigten Emmez et al., dass eine glasartige Silika-Bilage Gase interkalieren kann wie D_2 , O_2 und CO , was mit FTIR- und TPD-Spektroskopie nachgewiesen wurde.^[1c] Die Interkalation von Gasen in den vom SiO_2 -Film eingegrenzten Raum eröffnet die Möglichkeit, den Mechanismus, mit dem die Eingrenzung die chemische Reaktion behindern oder fördern kann, sowie den Einfluss der Struktur des Materials zu untersuchen, das den kleinen Raum umgibt.

Als Folge der Präparationsprozedur enthält die SiO_2 | Ru(0001)-Schnittstelle Sauerstoff mit einer geschätzten Bedeckung von $\theta_{O, \text{nominal}} = 0.75 \text{ ML}$.^[11] Dieser Filmzustand ist in vorherigen Veröffentlichungen als O-reich bezeichnet worden und entspricht dem Anfangsstadium unserer Reaktionsexperimente. Im nächsten Schritt wird H_2 bei höheren Temperaturen ($T \approx 550\text{--}650 \text{ K}$) unter die Silika-Bilage interkaliert, um H-Atome durch dissoziative Adsorption herzustellen und anschließend H_2O zu bilden. Schema 1 verdeutlicht die Idee hinter dem Experiment.

Nach der vollständigen Charakterisierung der präparierten glasartigen SiO_2 -Bilage wurde Echtzeit-Niederenergieelektronenmikroskopie (LEEM) angewendet, um die Auswirkung der Wasserstoffdosierung von bis zu $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ bei verschiedenen Temperaturen zu verfolgen. Während des Heizens wurde eine Front beobachtet, die als plötzlicher Wechsel der Bildintensität erschien und sich quer über die Probenoberfläche bewegte. Abbildung 1 stellt eine Abfolge von Momentaufnahmen dar, die die zeitliche Entwicklung der Frontausbreitung zeigt. Die Frontbewegung scheint keinen speziellen Richtungen auf der Oberfläche zu folgen, was die Analyse von verschiedenen Probengebieten ergibt, obwohl Stufenbündel auf der Oberfläche (roter Pfeil in Abbildung 1) offenkundig ein Hindernis bei ihrer Ausbreitung darstellen.



Schema 1. Darstellung der Probe für die Untersuchung der Wasserbildungsreaktion unter räumlicher Eingrenzung zwischen einer glasartigen Silika-Bilage und der Ru(0001)-Unterlage.

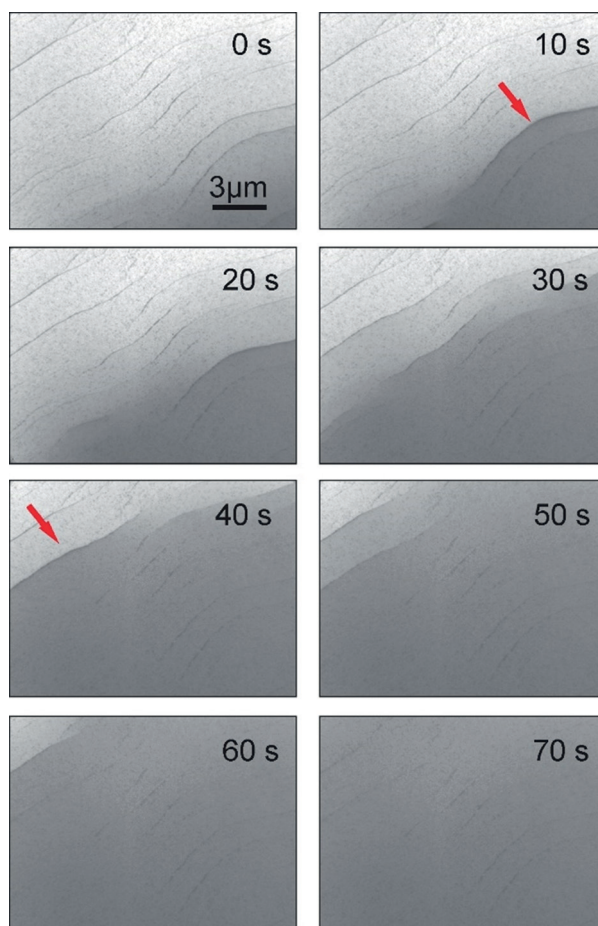


Abbildung 1. Momentaufnahmen der Reaktionsfront während des Heizens in $1 \times 10^{-6} \text{ mbar H}_2$ bei 550 K . $E_{\text{kin}} = 14 \text{ eV}$.

Um die Beschaffenheit der Front zu ermitteln, wurde die Ausbreitung angehalten und beide Seiten mithilfe von LEEM-IV und Röntgen-Photoemissionselektronenspektroskopie (XPS) der O-1s- und Si-2p-Rumpfniveaus untersucht (Abbildung 2). Eine ausführliche Beschreibung zum Prinzip der LEEM-IV-Messungen und zu deren Gebrauch findet sich in Lit. [12]. Hier ist es wichtig festzustellen, dass die Oszillationen in diesen Kurven vom (elektronischen und strukturellen) Zustand der Probenoberfläche abhängen und als Fingerabdrücke verwendet werden können, um Änderungen durch die Probenbehandlung zu erkennen. Im Fall von SiO_2 / Ru(0001) hat unsere Gruppe eine systematische Untersuchung durchgeführt, die sich mit Unterschieden in den LEEM-IV-Kurven aufgrund von Änderungen in der Bilagenstruktur beschäftigt.

LEEM-IV-Kurven, die auf beiden Seiten der Front gemessen wurden (siehe Einschub in Abbildung 2a), zeigen, dass innerhalb des Energiebereichs zwischen 4 und 30 eV die Oszillationen in der Reflektivitätskurve des (0,0)-Strahls für beide Seiten nahezu dieselben sind – bis auf eine Energieverschiebung von ca. 1 eV. Dies legt nahe, dass die Beschaffenheit des Films unter H_2 -Einwirkung erhalten bleibt, was auch durch Fotoelektronenspektren bestätigt wird (Abbildung 2b). In diesem Fall werden keine Änderungen in der Linienform von Si 2p beobachtet, was jegliche Möglichkeit

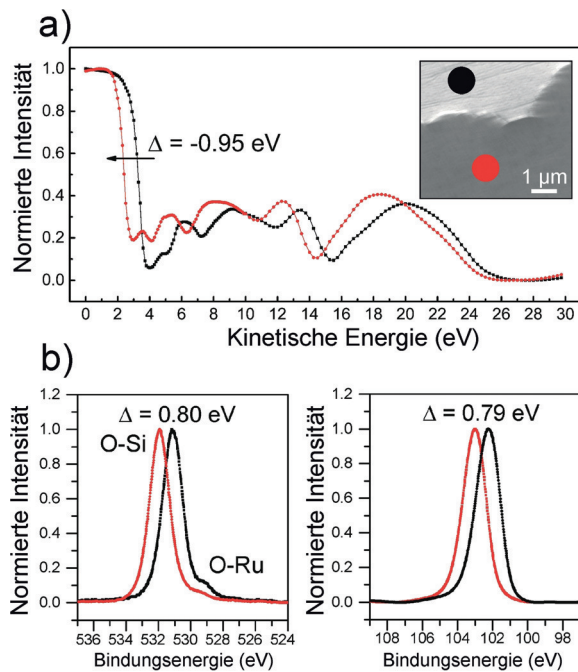


Abbildung 2. a) LEEM-IV-Kurven, gemessen bei Raumtemperatur auf verschiedenen Flächen der H_2 -behandelten glasartigen SiO_2 -BL auf Ru(0001), wie in der Einfügung markiert. b) O-1s- und Si-2p-XPS-Spektren, aufgenommen vor und nach der H_2 Behandlung. O-1s- und Si-2p-Linien wurden mit jeweils 600 eV und 175 eV gemessen.

einer Zersetzung durch partielle Reduktion von SiO_2 verwerfen lässt, die sich durch Beiträge im Ausläufer zu den niedrigeren Bindungsenergien hin äußern würde. Des Weiteren wird die Möglichkeit einer erheblichen Hydroxylierung des Silika-Films entweder durch H- oder OH-Übertrag zur SiO_2 -Bilage oder durch eine Reaktion mit den potenziell eingeschlossenen H_2O -Molekülen ausgeschlossen, da sich die O-1s-Linienform nicht ändert (Abbildung 2b). Zusätzlich zeigen frühere Veröffentlichungen, dass die Hydroxylierung von Silika-Filmen ein schwieriger Prozess ist, was die notwendigen experimentellen Bedingungen angeht. Beispielsweise werden Eisschichten benötigt, die bei 100 K erzeugt und anschließend mit Elektronen mit deutlich höherer Energie bestrahlt wurden als in unseren Experimenten (100–200 eV), um Silanol-Gruppen auf der Silika-Oberfläche mit kleinen Konzentrationen zu erzeugen.^[13]

Eine deutliche Änderung sehen wir hingegen bei den LEEM-IV-Kurven im Energiebereich unterhalb von 4 eV, und zwar hinsichtlich eines Charakteristikums, das als MEM-LEEM-Übergang bekannt ist.^[12b] Es bestimmt die Energie, oberhalb der die ankommenden Elektronen ausreichend kinetische Energie haben, um das Oberflächenpotential zu überwinden und um mit den unbesetzten elektronischen Zuständen in der Probe wechselzuwirken. Daher kann die Lage des Übergangs direkt dem Vakuumniveau zugeordnet werden, sodass Änderungen der Austrittsarbeit (Φ) verfolgt werden können. Abbildung 2a zeigt deutlich, dass Φ während der H_2 -Behandlung abnimmt, wenn man von der hellen Seite der Front (schwarzer Kreis) zur dunklen (roter Kreis) geht. Außerdem offenbart ein genauerer Blick auf die O-1s-Linie, dass die Komponente bei niedriger Bindungsenergie, die dem

Grenzflächensauerstoff zugeschrieben werden kann, der auf der Ru-Oberfläche unter dem Silika-Film adsorbiert ist, demselben Trend folgt wie die Austrittsarbeit, sodass beides darauf hinweist, dass O_{ads} von der Ru-Oberfläche entfernt wurde. Es ist hervorzuheben, dass der Unterschied zwischen Austrittsarbeitänderung (-0.95 eV) und Verschiebung der XPS-Linien (0.8 eV) dadurch erklärt werden kann, dass die Daten an verschiedenen Probenpositionen aufgenommen wurden und der O-Gehalt unter dem SiO_2 -Film auf der Oberfläche leicht variieren kann. Die Austrittsarbeitänderung und die Energieverschiebung der Rumpfniveaus in XPS wurden kürzlich für dieses System berichtet und dem Entfernen von Sauerstoff-Ru-Dipolen an der Silika | Ru-Grenzfläche zugeschrieben.^[10,14] In Lit. [15] wurde die Austrittsarbeitänderung für die genaue Bestimmung der Sauerstoffentfernung bei der Wasserbildung verwendet. Die Möglichkeit eines O_{Ru} -Verlustes durch thermisch induzierte Desorption von molekularem O_2 wird durch TPD-Messungen von Madey et al.^[16] verworfen, die berichten, dass O_2 erst oberhalb von 1000 K von Ru(0001) desorbiert.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass wir jegliche Effekte auf die Kontrastbildung durch ein Abheben des SiO_2 -Films ausschließen, weil die Front sowohl auf unbedecktem als auch SiO_2 -bedecktem Ru(0001) zu sehen ist. Stattdessen wird die Austrittsarbeitänderung aufgrund der O_{Ru} -Entfernung während der H_2O -Bildung als Ursache für die Intensitätsänderung angesehen. Koch et al.^[15a] schließen aus einer kinetischen Analyse, dass die Reaktion von $\text{O}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}}$ geschwindigkeitsbestimmend ist, wobei die H_2 - und H_2O -Bedeckungen auf dem reinen Ru unter Reaktionsbedingungen äußerst klein sind (mit O koadsorbiertes H_2 desorbiert vollständig bei 400 K^[17] und H_2O bei 220 K^[18]). Ebenfalls sahen sie, dass die Reaktion von freiwerdenden O-Plätzen ausgeht, welche für weitere dissoziative H_2 Adsorption benötigt werden. Dieser Befund, abgeleitet von einer unerwarteten Abhängigkeit von der anfänglichen O_{Ru} -Bedeckung und Nichtgleichgewichtseffekten, erklärt die Bildung von Reaktionsfronten.

Um die Temperaturabhängigkeit der Frontgeschwindigkeit (v_{front}) herauszufinden und daraus $E_{\text{a}}^{\text{app}}$ zu gewinnen, wurde die Frontbewegung in Echtzeit bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet. Die v_{front} -Werte wurden aus der zeitlichen Entwicklung der Bildintensität berechnet, um über lokale Unterschiede zu mitteln. Die Werte werden in der Arrhenius-Auftragung in Abbildung 3 dargestellt. Die Arrhenius-Auswertung ergibt eine $E_{\text{a}}^{\text{app}}$ für die Frontbewegung unter SiO_2 von 0.27 ± 0.02 eV. Dieser Wert ist nach bestem Wissen der erste, der für eine chemische Reaktion in einem von 2D-Materialien eingegrenzten Raum berichtet wird. Wir haben anschließend das gleiche Experiment für die reine mit einer 3O-Lage^[11] bedeckten Ru(0001)-Oberfläche durchgeführt, um den Effekt der SiO_2 -Deckschicht zu bestimmen und um unser kürzlich erworbenes Wissen über diese Reaktion ohne Deckschicht anzuwenden.^[15a] Auch in diesem Fall fanden wir eine fortschreitende Reaktionsfront mit ähnlichen Merkmalen, wie wir sie schon bei der SiO_2 -bedeckten Ru-Oberfläche beobachtet haben. Die Arrhenius-Auswertung ergibt einen Wert von 0.59 ± 0.04 eV für die $E_{\text{a}}^{\text{app}}$, der sehr gut mit dem von Koch et al.^[15a] berichteten Wert für die Wasser-

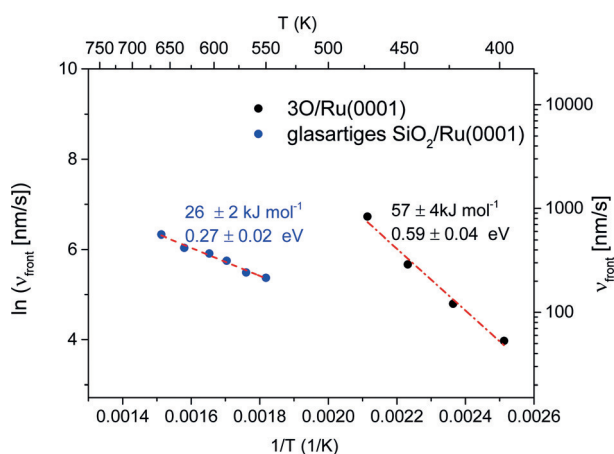


Abbildung 3. Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen Geschwindigkeit der H₂-Oxidationsfront auf SiO₂/Ru(0001) (blaue Punkte) und 3O/Ru(0001) (schwarze Punkte).

bildung auf basalen und vizinalen Ru-Oberflächen übereinstimmt, wenn auch bei geringerer Anfangsbedeckung θ_{O} .

Die Übereinstimmung des $E_{\text{a}}^{\text{app}}$ -Wertes für reines Ru mit dem Literaturwert legt nahe, dass die Frontbewegung höchstwahrscheinlich identisch mit der $(\text{O} + \text{H})_{\text{Ru}}$ -Reaktion ist. Jedoch würde bei einer kompletten 3O-Lage die Reaktion überhaupt nicht möglich sein, da darauf H₂ nicht dissoziieren kann (erster Schritt des Reaktionsmechanismus). Deshalb schlagen wir vor, dass die Reaktion an Defekten auf der Oberfläche beginnt, wo lokale Fluktuationen in der ungeordneten 3O-Lage eine H₂-Dissoziation ermöglichen, und sich von dort über die Oberfläche ausbreitet.

Zwei Hauptfaktoren sollten bei der Diskussion betrachtet werden. Erstens wird eine starke Verringerung von $E_{\text{a}}^{\text{app}}$ gefunden, und zweitens ebenfalls eine starke Verkleinerung des präexponentiellen Faktors (um einen Faktor $\approx 10^4$) für die Reaktion unter der Deckschicht beobachtet. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass der energetisch günstigere Pfad unter der SiO₂-Deckschicht nur einen sehr kleinen Phasenraum im Vergleich zur freien Oberfläche hat. Dann würde eine Änderung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wahrscheinlich werden. Jedoch ist die gesamte Wasserbildungsreaktion ein komplexer Prozess mit etlichen Parametern. Der Ursprung für die Unterschiede zwischen den Aktivierungsenergien für die Reaktionen auf der unbedeckten und bedeckten Ru(0001)-Oberfläche ist noch nicht komplett geklärt. Trotzdem können wir einige Hinweise zu den Prozessen geben, die durch die Anwesenheit der SiO₂-Deckschicht beeinflusst werden könnten. Grundsätzlich können folgende Reaktionsschritte zur Wasserbildung auf Ru(0001) führen [Gl. (1)–(5)].



Wir betonen, dass unter unseren experimentellen Bedingungen beide Richtungen für jeden Schritt schnell sind.

Auf unbedecktem Ru(0001) werden Reaktionen 1–3 und 5 als Teil des Mechanismus beschrieben, wobei Reaktion 2 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[15a,19] Im eingegrenzten Raum, gemäß Hacırlıoğlu et al.,^[20] wird eine SiO₂-BL im Wesentlichen ungehindert von H₂ durchdrungen, was bedeutet, dass Schritt 1 unverändert bleibt oder nur leicht geändert wird. Andererseits scheint es sinnvoll anzunehmen, dass die Anwesenheit der SiO₂-Bilage stark die Reaktion (5) beeinträchtigen kann, indem die Wasserdiffusion aus dem eingegrenzten Raum heraus behindert wird und somit die Verweildauer auf Ru erhöht wird. In diesem Fall muss die Diffusion durch den SiO₂-Film oder auf der Ru-Oberfläche innerhalb des eingegrenzten Raumes betrachtet werden. Zum Beispiel haben Kostinski et al.^[21] berichtet, dass die Wasserdiffusion durch Silika thermisch aktiviert ist mit $E_{\text{a}} \approx 0.3$ eV für 7er-Ringe. Da das gebildete H₂O in der Nähe der Reaktionsfront entfernt werden muss, um Adsorptionsplätze zu erzeugen und die Front propagieren zu lassen, ist eine Möglichkeit, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Reaktion unter räumlicher Eingrenzung das Entfernen des Wassers statt der Reaktion 2 ist. Daher kann die Voraussetzung der höchsten E_{a} für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch einen niedrigen präexponentiellen Faktor für den Prozess aufgehoben werden, was hier als Wahrscheinlichkeit für das Wasser gedeutet wird, einen geeigneten Platz im SiO₂-Film zum Entweichen zu finden.

Andererseits bedeutet der Einschluss des Wassers wegen des langsamen Entfernens in Schritt (5), dass die Wahrscheinlichkeit steigt, mit O_{ads} zu reagieren (Schritt 4), und somit ein weiterer Pfad für die OH-Bildung bereitgestellt wird. In diesem Fall könnte ein ursprünglich auf dem reinen Ru fehlender aber auf Metallen wie Pt^[22] schon berichteter Disproportionierungspfad ins Spiel kommen. Obwohl die dissoziative H₂O-Adsorption durch O_{ads} bei $\theta_{\text{O}} > 0.2$ ML auf reinem Ru^[23] blockiert wird, kann die Möglichkeit, dass sich ein neuer Reaktionspfad durch Wasser-Einschluss öffnet, durch die gegenwärtigen Daten nicht ausgeschlossen werden und sollte deshalb als eine mögliche Erklärung für die beobachteten verschiedenen $E_{\text{a}}^{\text{app}}$ erwogen werden. So wurde von Santiburcio und Marx^[24] gestützt auf Ab-initio-Moleküldynamikrechnungen berichtet, dass der Einschluss von Wassermolekülen bei höheren Temperaturen (ca. 500 K) zu einem unerwarteten Anstieg der Selbstdissoziation führen kann, unabhängig vom verwendeten Material, das den eingegrenzten Raum umgibt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir zwar den Ursprung der Unterschiede noch nicht eindeutig erklären können. Wir haben aber gezeigt, dass die Ausführung von chemischen Reaktionen unter räumlicher Eingrenzung eine Auswirkung auf den Reaktionsmechanismus haben kann, indem entweder existierende Reaktionsschritte modifiziert oder neue hinzugefügt werden, die ohne räumliche Eingrenzung nicht vorhanden waren. Ob dies eine Folge des Produkt-Einschlusses oder eine intrinsische Veränderung des Reaktionsmechanismus ist, bleibt eine offene Frage. Um das Wesen

des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses zu verstehen, benötigen wir weitere theoretische Berechnungen, die gerade durchgeführt werden.

Experimentelles

Die Experimente wurden im SMART-Mikroskop am UE49-PGM-Strahlrohr der Synchrotron-Lichtquelle BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin (HZB) durchgeführt. Das LEEM/PEEM-Instrument kombiniert aberrationskorrigierte und energiegefilterte Mikroskopie, Beugung und Spektroskopie für eine umfassende Analyse. Der Basisdruck des Systems beträgt 10^{-10} mbar.

Der Ru(0001)-Einkristall wurde durch Zyklen von Ar⁺-Sputtern bei Raumtemperatur und Heizen in Sauerstoff bei 1170 K präpariert. Die Reinigungszyklen wurden wiederholt, bis keine Kontamination im XPS nachzuweisen war und die Terrassen einige 100 nm breit sowie das (1×1)-LEED-Bild scharf war. Die Proben temperatur wurde entweder mit einem W26 % Re/W5 % Re-Thermoelement oder einem Pyrometer (IMPAC IGA 740) mit einer absoluten Genauigkeit von ca. 10 K bestimmt. Sauerstoff (99.999 %) und Wasserstoff (99.999 %) wurden direkt in die Experimentierkammer dosiert, Si wurde von einem 4 mm dicken Stab (99.999 %) aus einem kommerziellen Verdampfer (Omicron EFM3) unter schrägen (20°) Einfall verdampft.

Für die H₂-Interkalations- und Oxidationsexperimente wurde die SiO₂/Ru(0001)-Probe üblicherweise auf bis zu 540 K in UHV geheizt und, erst nachdem sich *T* stabilisiert hatte, wurde H₂ bis zu 1×10^{-6} mbar in die Experimentierkammer eingelassen. Sobald die Reaktionsfront beobachtet wurde, wurden die temperaturabhängigen Messungen durchgeführt, indem die Probe von hinten mit einem Filament durch Strahlung geheizt wurde.

Danksagung

Wir danken den BESSY-II-Mitarbeitern für ihre Unterstützung und dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB) für die Zuteilung der Strahlzeit. Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unter der Fördernummer 05KS4WWB/4, der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch den SFB 1109 und dem Exzellenzcluster „UniCat“, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie. Dieses Projekt erhielt eine Förderung des Europäischen Forschungsrats (ERC) innerhalb des „European Union's Horizon 2020 research and innovation programme“ (Fördernummer CRYVISIL – REP-669179). F.X. dankt dem China Scholarship Council für finanzielle Unterstützung.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Chemie in eingegrenzten Räumen · Heterogene Katalyse · LEEM · Modellsysteme · Wasserstoffoxidation

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8749–8753
Angew. Chem. **2018**, *130*, 8885–8889

- [1] a) H. Li, J. Xiao, Q. Fu, X. Bao, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 5930–5934; b) E. Emmez, J. Anibal Boscoboinik, S. Tenney, P. Sutter, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2016**, *646*, 19–25; c) E. Emmez, B. Yang, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 29034–29042.
- [2] S. A. Miners, G. A. Rance, A. N. Khlobystov, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5586–5588.
- [3] N. M. Smith, K. Swaminathan Iyer, B. Corry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 6986–6989.
- [4] A. J. Jones, S. I. Zones, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17787–17800.
- [5] Y.-Z. Chen, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4676–4681.
- [6] J. Sauer, *Faraday Discuss.* **2016**, *188*, 227–234.
- [7] a) R. T. Mu, Q. Fu, L. Jin, L. Yu, G. Z. Fang, D. L. Tan, X. H. Bao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4856–4859; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4940–4943; b) L. Jin, Q. Fu, A. Dong, Y. Ning, Z. Wang, H. Bluhm, X. Bao, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12391–12398.
- [8] M. Heyde, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *550*, 1–7.
- [9] a) B. Yang, W. E. Kaden, X. Yu, J. A. Boscoboinik, Y. Martynova, L. Lichtenstein, M. Heyde, M. Sterrer, R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11344–11351; b) H. W. Klemm, G. Pechel, E. Madej, A. Fuhrich, M. Timm, D. Menzel, T. Schmidt, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **2016**, *643*, 45–51.
- [10] R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, D. Löffler, J. J. Uhlrich, X. Yu, B. Yang, I. M. N. Groot, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 085403.
- [11] M. Gsell, M. Stichler, P. Jakob, D. Menzel, *Isr. J. Chem.* **1998**, *38*, 339–348.
- [12] a) E. Bauer, *Surface Microscopy with Low Energy Electrons*, Springer, New York, **2014**; b) E. Bauer, *Rep. Prog. Phys.* **1994**, *57*, 895; c) J. I. Flege, E. E. Krasovskii, *Phys. Status Solidi RRL* **2014**, *8*, 463–477.
- [13] a) W. E. Kaden, S. Pomp, M. Sterrer, H.-J. Freund, *Top. Catal.* **2017**, *60*, 471–480; b) X. Yu, E. Emmez, Q. Pan, B. Yang, S. Pomp, W. E. Kaden, M. Sterrer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, I. Goikoetxea, R. Włodarczyk, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 3755–3764.
- [14] M. Wang, J.-Q. Zhong, J. Kestell, I. Waluyo, D. J. Stacchiola, J. A. Boscoboinik, D. Lu, *Top. Catal.* **2017**, *60*, 481–491.
- [15] a) M. H. Koch, P. Jakob, D. Menzel, *Surf. Sci.* **1996**, *367*, 293–306; b) D. Menzel, *Surf. Sci.* **2016**, *650*, 187–195.
- [16] T. E. Madey, H. A. Engelhardt, D. Menzel, *Surf. Sci.* **1975**, *48*, 304–328.
- [17] A. Schiffer, P. Jakob, D. Menzel, *Surf. Sci.* **2000**, *465*, 198–210.
- [18] N. S. Faradzhev, K. L. Kostov, P. Feulner, T. E. Madey, D. Menzel, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 165–171.
- [19] M. Schick, J. Xie, W. J. Mitchell, W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7713–7718.
- [20] P. Hacarlioglu, D. Lee, G. V. Gibbs, S. T. Oyama, *J. Membr. Sci.* **2008**, *313*, 277–283.
- [21] S. Kostinski, R. Pandey, S. Gowtham, U. Pernisz, A. Kostinski, *IEEE Electron Device Lett.* **2012**, *33*, 863–865.
- [22] S. Völkening, K. Bedürftig, K. Jacobi, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2672–2675.
- [23] M. J. Gladys, A. Mikkelsen, J. N. Andersen, G. Held, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 311–315.
- [24] D. Muñoz-Santiburcio, D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, 056002.

Manuskript erhalten: 14. Februar 2018

Akzeptierte Fassung online: 16. April 2018

Endgültige Fassung online: 6. Juni 2018