

## Heterogene Katalyse

Struktur und chemische Reaktivität von Yttrium-stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ -Oberflächen: Zur Bedeutung für die Wassergas-Shift-Reaktion

Shuang Chen, Philipp N. Pleßow, Zairan Yu, Eric Sauter, Lachlan Caulfield, Alexei Nefedov, Felix Studt, Yuemin Wang,\* und Christof Wöll\*

**Abstract:** Die Oberflächenstruktur und die chemischen Eigenschaften von Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) waren in den letzten drei Jahrzehnten Gegenstand intensiver Diskussionen. Ein umfassendes Verständnis der chemischen Prozesse, die bei YSZ-Pulvern ablaufen, ist jedoch aufgrund der fehlenden Erhebung von zuverlässigen Referenzdaten für gut kontrollierte Modellsysteme mit erheblichen Herausforderungen verbunden. Wir stellen hier die Ergebnisse aus der polarisationsaufgelösten Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) vor, die für unterschiedlich orientierte, Yttrium-dotierte  $\text{ZrO}_2$ -Einkristalloberflächen nach der Adsorption von CO und  $\text{D}_2\text{O}$  erhalten wurden. Die IRRAS-Daten zeigen, dass die polare YSZ(100)-Oberfläche eine Rekonstruktion erfährt, die durch eine ungewöhnliche rotverschobene CO-Bande bei  $2132\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet ist. Berechnungen gemäß der Dichtefunktionaltheorie ermöglichten es, diese unerwartete Beobachtung mit unterkoordinierten  $\text{Zr}^{4+}$ -Kationen in der Nähe der durch die Dotierung induzierten O-Fehlstellen in Verbindung zu bringen. Diese Rekonstruktion führt zu einer stark erhöhten chemischen Reaktivität und zu einer spontanen Dissoziation von Wasser an YSZ(100). Letzteres, eine wichtige Voraussetzung für die Katalyse der Wassergas-Shift (WGS)-Reaktion fehlt für YSZ(111), wo lediglich eine assoziative Adsorption beobachtet wurde. Zusammen mit einem neuartigen Analyseschema ermöglichten diese Referenzdaten eine operando-Charakterisierung von YSZ-Pulvern mithilfe der DRIFTS (Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transform-Spektroskopie). Diese Erkenntnisse erleichtern das rationale Design und die Abstimmung von YSZ-basierten Pulvermaterialien für katalytische Anwendungen, insbesondere für die CO-Oxidation und die WGS-Reaktion.

## Einführung

Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) ist aufgrund seiner besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die durch eine ideale mechanische und chemische Stabilität, eine hervorragende thermische Belastbarkeit, einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, eine erhebliche Ionenleitfähigkeit und einen hohen Brechungsindex gekennzeichnet sind, ein wichtiges Oxidmaterial. Daher hat  $\text{ZrO}_2$  umfangreiche Anwendungen in verschiedenen Bereichen gefunden, darunter die Katalyse,<sup>[1]</sup> Festoxidbrennstoffzellen (SOFC),<sup>[2]</sup> Strukturkeramik<sup>[3]</sup> und Gassensoren.<sup>[4]</sup> Die monokline (m) Phase ist bei Raumtemperatur (RT) stabil, und der Übergang zu tetragonalem (t)  $\text{ZrO}_2$  erfolgt beim Erhitzen auf etwa 1447 K. Bei Temperaturen über 2650 K entsteht kubisches (c)  $\text{ZrO}_2$ . Unter diesen Phasen ist das Hochtemperatur-c- $\text{ZrO}_2$  aufgrund seiner zahlreichen tech-

nologischen Anwendungen im Vergleich zu m- und t- $\text{ZrO}_2$ ,<sup>[5]</sup> besonders wertvoll. Reines c- $\text{ZrO}_2$  weist bei Raumtemperatur Instabilität auf, kann aber durch Dotierung mit Seltenerdoxiden, typischerweise  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,<sup>[6]</sup> stabil gemacht werden.

Die Oberflächenstruktur von Yttrium-stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) spielt eine entscheidende Rolle, insbesondere bei katalytischen Anwendungen. Eine der wichtigsten Reaktionen ist die Wassergas-Shift (WGS)-Reaktion, bei der dieses Oxid auch ohne die Zugabe von Co-Katalysatoren wie Übergangsmetallen Aktivität zeigt.<sup>[7]</sup> In früheren theoretischen Arbeiten wurde ein Mechanismus für die WGS-Reaktion an Zirkoniumdioxid-Oberflächen vorgeschlagen, wobei die entscheidende Bedeutung von Hydroxylgruppen und der Wasserdissoziation hervorgehoben wurde.<sup>[8]</sup> Allerdings fehlen experimentelle Referenzdaten an Einkristallen, um diese theoretischen Ergebnisse zu validieren. Es ist nicht

[\*] Dr. S. Chen, Z. Yu, Dr. E. Sauter, L. Caulfield, Dr. A. Nefedov, Dr. Y. Wang, Prof. Dr. C. Wöll  
Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG)  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)  
E-mail: yuemin.wang@kit.edu  
christof.woell@kit.edu

Dr. P. N. Pleßow, Prof. Dr. F. Studt  
Institut für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT)  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)

Prof. Dr. F. Studt  
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ICTP)  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Engesserstraße 18, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. 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.

ganz klar, wie Hydroxylgruppen gebildet werden; Zirkoniumdioxid gilt im Allgemeinen als eher inert gegenüber Wasser, wie Studien an Zirkoniumdioxid-Dünnschichten zeigen.<sup>[9]</sup>

Wir stellen hier eine Untersuchung mithilfe der polarisationsaufgelösten Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) an verschiedenen YSZ (9,5 Mol-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ )-Einkristalloberflächen unter Verwendung des CO-Oberflächenliganden-IR (CO-SLIR)-Ansatzes vor.<sup>[10]</sup> Da keine anderen IRRAS-Studien von CO an Zirkoniumdioxid-Einkristallen berichtet worden sind, wurde die Zuordnung der CO-Schwingungen durch Berechnungen gemäß der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unterstützt. Für die polare YSZ(100)-Oberfläche wurde eine ungewöhnliche niedrig liegende Bande bei  $2132\text{ cm}^{-1}$  identifiziert und den niedrig-kooordinierten  $\text{Zr}^{4+}$ -Oberflächenstellen in der Nähe von durch die Dotierung induzierten O-Fehlstellen zugeordnet. Diese speziellen  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen-Stellen, gekennzeichnet durch eine rotverschobene CO-Schwingung, sind entscheidend für die chemische Reaktivität dieser polaren Oberfläche bei der Niedertemperatur-Wasserdissoziation. Für CO an YSZ(111) adsorbiertes CO wurde nur eine einzige CO-Bande bei  $2169\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen, die eine für Oxidoberflächen typische Blauverschiebung aufweist.<sup>[11]</sup> In Anlehnung an frühere Arbeiten an  $\text{ZrO}_2$ -Pulvern wird diese Bande dem an  $\text{Zr}^{4+}$ -Stellen gebundenen CO zugeschrieben.<sup>[12]</sup>

Die Adsorption von Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) an der einkristallinen YSZ(111)-Oberfläche bei 75 K führte zur Bildung von Mono- und Multischichten von intaktem Wasser; es wurden keine Hydroxyspezies beobachtet. Im deutlichen Gegensatz dazu führte das Tempern von YSZ(100) zum Auftreten von zwei unterschiedlichen OD-Spezies bei  $2723$  und  $2706\text{ cm}^{-1}$ , was auf eine erhebliche chemische Aktivität an dieser polaren Zirkoniumdioxid-Oberfläche hindeutet.

Die genauen Referenzdaten, die für unterschiedlich orientierte YSZ-Substrate erhalten wurden, ermöglichen eine eindeutige Identifizierung von adsorbierten Spezies an YSZ-Pulvern mithilfe der Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transform-Spektroskopie (DRIFTS). Die DRIFTS-Daten zeigen, dass die (100)-Facetten von YSZ-Partikeln bei atmosphärischem CO-Druck unerwarteter Weise sogar bei Raumtemperatur reduziert werden.

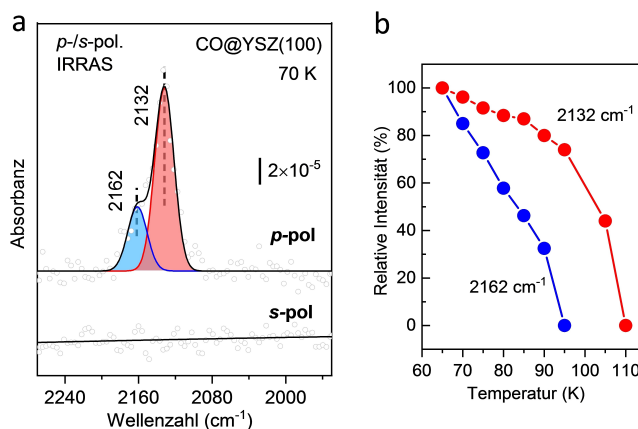
## Ergebnisse und Diskussion

### Studien an YSZ-Einkristallen

Die polarisationsaufgelöste IRRAS, bei der CO als Sondenmolekül verwendet wird, ermöglicht eine geeignete Beobachtung der atomaren Struktur von Oxidoberflächen. Es ist bekannt, dass die Wechselwirkung von dielektrischen Materialien mit IR-Strahlung deutlich komplexer ist als im Falle von Metallen. Die sogenannte „Oberflächenauswahlregel“<sup>[13]</sup> gilt nicht für oxidische Substrate.<sup>[11]</sup> Wie in Abbildung S1 dargestellt, hängen Vorzeichen und Intensität der Schwingungsbanden von Adsorbaten stark von der Wechselwirkung zwischen dem Übergangsdipolmoment (TDM) und dem einfallenden IR-Licht ab, wobei verschiedene Kompo-

nenten beteiligt sind: p-polarisiertes Licht parallel ( $E_{p,i}$ ) und senkrecht ( $E_{p,n}$ ) zur Substratoberfläche sowie eine s-polarisierte Komponente ( $E_s$ ).<sup>[11]</sup> Abbildung 1a zeigt die Ergebnisse der polarisationsaufgelösten IRRAS, die nach der Sättigungsadsorption von CO an YSZ(100) bei 70 K erhalten wurden. Das p-polarisierte Spektrum wird von einer intensiven IR-Bande bei  $2132\text{ cm}^{-1}$  dominiert, die mit dem an der Oberflächen- $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen adsorbierten CO zusammenhängen muss. Das zweite, schwächere Signal bei  $2162\text{ cm}^{-1}$  wird versuchsweise dem an der Oberflächen- $\text{Y}^{3+}$ -Spezies gebundenen CO zugeordnet. Diese Zuordnung steht in vollem Einklang mit den Ergebnissen aus den DFT-Berechnungen (siehe unten) und mit Referenzdaten, die unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen in der IR-Transmission für auf  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Pulvern adsorbiertes CO (Abbildung S2) aufgenommen wurden, wo die  $\text{Y}^{3+}$ -bezogene CO-Schwingung bei  $2166\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird. In den mit s-polarisiertem Licht aufgezeichneten IRRAS-Daten (Abbildung 1a) wurden keine Schwingungssignale festgestellt, was darauf hindeutet, dass alle CO-Spezies eine nahezu aufrechte Adsorptionsgeometrie annehmen. Für reduzierte YSZ(100)-Oberflächen, die durch Tempern im UHV bei 770 K hergestellt wurden, trat ein neues IR-Signal bei etwa  $2085\text{ cm}^{-1}$  auf (Abbildung S3). Diese Rotverschiebung von CO-Banden nach der Reduktion wurde auch für andere Oxide beobachtet und wird durch eine verstärkte  $\pi$ -Rückbindung von reduzierten  $\text{Zr}^{\delta+}$ -Stellen an adsorbiertes CO erklärt.<sup>[14]</sup>

Wichtig ist, dass die  $\text{Zr}^{4+}$ -bezogene CO-Bande für YSZ-(100) eine niedrigere Frequenz ( $2132\text{ cm}^{-1}$ ) aufweist, die im Vergleich zum Gasphasenwert von  $2143\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben ist. Diese Beobachtung steht im deutlichen Gegensatz zu anderen oxidischen Substraten, bei denen vollständig oxidierte Oberflächen typischerweise eine Blauverschiebung in den CO-Adsorbat-Schwingungsfrequenzen aufweisen (z.B.,  $\text{CeO}_2$ ,<sup>[15]</sup>  $\text{ZnO}$ ,<sup>[16]</sup>  $\text{TiO}_2$ ,<sup>[17]</sup> und  $\text{ZrO}_2$ ,<sup>[12]</sup>). Wir bringen die unerwartete Rotverschiebung der CO-Schwingung an der polaren YSZ(100)-Oberfläche mit den spezifischen chemi-



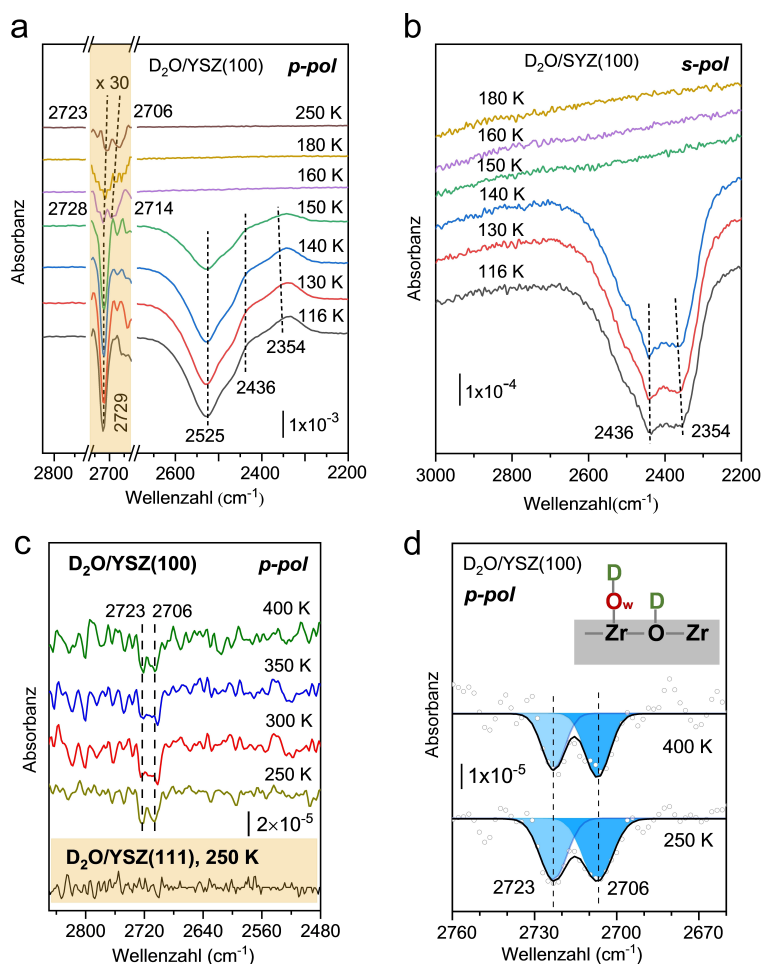
**Abbildung 1.** Polarisation aufgelöste IRRAS-Charakterisierung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von YSZ-Einkristalloberflächen. a) p- und s-polarisierte IRRAS-Spektren, aufgenommen nach CO-Adsorption (10 L) an YSZ(100) bei 70 K mit einem streifenden Einfall von  $80^\circ$ . b) Relative Intensität (Peakfläche) der an YSZ(100) adsorbierten CO-Spezies als Funktion der Temperatur.

schen Umgebungen von  $\text{Zr}^{4+}$ -Kationen an der Oberfläche in Verbindung. Im Vergleich zum achtfach koordinierten  $\text{Zr}^{4+}$  im  $\text{ZrO}_2$ -Volumen, ist das Oberflächen- $\text{Zr}^{4+}$  an YSZ-(100) deutlich unterkoordiniert. Darüber hinaus wird erwartet, dass das Vorhandensein von O-Fehlstellen (aufgrund der Dotierung mit  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen) weitere Veränderungen in der chemischen Aktivität verursachen wird. Diese Hypothesen werden durch die DFT-Berechnungen vollständig bestätigt, wie nachstehend gezeigt.

Wir möchten darauf hinweisen, dass die einzigartigen strukturellen und elektronischen Eigenschaften von YSZ-(100) zu einer unerwarteten Vorzeichenumkehrung der CO-Schwingungsbanden führen (Abbildung 1a, Abbildung S3). Im Gegensatz zur an YSZ(111) beobachteten negativen CO-Bande (Abbildung S1) und allen zuvor berichteten IRRAS-Daten für CO an Oxid-Einkristalloberflächen,<sup>[11,15–17]</sup> erscheinen die Schwingungsbanden hier als positive Signale in den Absorptionsspektren. Eine vergleichbare Vorzeichenumkehrung wurde für NO beobachtet, das an  $\text{TiO}_2(110)$  bei der Reduktion des Substrats adsorbiert wird.<sup>[18]</sup> Eine Analyse

unter Verwendung des klassischen Dreiphasenmodus für dielektrische Materialien (Abbildung S4),<sup>[19]</sup> zeigt, dass das positive Vorzeichen, das für an YSZ(100) gebundenes CO beobachtet wird, direkt mit einer Änderung des Brechungsindex  $n$  (Abbildung S4a) verbunden ist, die auf die durch die O-Leerstellendotierung induzierte Oberflächenreduktion zurückgeführt werden kann.

Die chemische Reaktivität der YSZ(100)-Oberfläche wurde mithilfe der IRRAS für die Wasserdissoziationsreaktion bewertet. Bemerkenswert ist, dass das Übergangsdipolmoment (TDM) von O-H(D)-Streckschwingungen auf Oxid-Einkristalloberflächen extrem schwach ist, was die IRRAS-Beobachtung zu einer herausfordernden und komplexen Aufgabe macht.<sup>[20]</sup> Abbildung 2a und b zeigen die p- und s-polarisierten IRRAS-Daten, die aufgenommen wurden, nachdem die YSZ(100)-Oberfläche mit 5 L  $\text{D}_2\text{O}$  bei 116 K belegt wurde und anschließend auf die angegebenen Temperaturen erhitzt wurde. Die p-polarisierten Spektren sind von einer breiten negativen Bande dominiert, die bei  $2525\text{ cm}^{-1}$  zentriert ist und den intermolekularen H-Brü-



**Abbildung 2.** Chemische Reaktivität der YSZ(100)-Oberfläche gegenüber der Niedertemperatur-Wasserdissoziation, verfolgt mithilfe der IRRAS. a) p-polarisierte und b) s-polarisierte IRRAS-Daten, die nach der Adsorption von 5 L  $\text{D}_2\text{O}$  an der YSZ(100)-Oberfläche bei 116 K und schrittweisem Erhitzen auf 250 K erhalten wurden. c) p-polarisierte IRRAS-Daten, die nach der Adsorption von 5 L  $\text{D}_2\text{O}$  an der YSZ(100)-Oberfläche bei 116 K und anschließendem Erhitzen auf 250, 300, 350 und 400 K erhalten wurden. d) Dekonvolutierte IRRAS-Spektren bei 250 und 400 K. Zum Vergleich ist das entsprechende IRRAS-Spektrum von  $\text{D}_2\text{O}$  an YSZ(111) bei 250 K in c) dargestellt.

ckenbindungen zugeordnet wird, die senkrecht zur Oberfläche orientiert sind und mit  $p_{nz}$ -polarisiertem Licht (senkrecht zur Oberfläche, siehe Abbildung S1) koppeln. Dies deutet auf die Bildung von H-gebundenen 3D-Wasser-Multilagenstrukturen hin. Die scharfe OD-Schwingung bei  $2729\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für nichtwasserstoffbrücken-gebundene („hängende“) OD-Gruppen der  $\text{D}_2\text{O}$ -Endmoleküle.<sup>[20]</sup> Starke H-Brücken-Wechselwirkungen innerhalb der  $\text{D}_2\text{O}$ -Multilagen werden außerdem durch das Vorhandensein von zwei niedrig liegenden IR-Banden bei  $2436$  und  $2354\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen, die sowohl bei der  $p$ -polarisierten (positives Vorzeichen) als auch bei der  $s$ -polarisierten IRRAS (negatives Vorzeichen) beobachtet wurden. Diese breiten OD-Schwingungen, die durch eine polarisationsabhängige Vorzeichenumkehrung gekennzeichnet sind, entstehen durch intermolekulare, parallel zur Oberfläche ausgerichtete H-Brückenbindungen. Sie interagieren sowohl mit  $p_{tx}$ -polarisiertem als auch mit  $s$ -polarisiertem Licht und führen so zu positiven bzw. negativen OD-Banden.

Die temperaturabhängigen IRRAS-Daten in Abbildung 2a,b zeigen eine vollständige Desorption von Multilagen-Wasser beim Tempern auf  $160\text{ K}$ . Wichtig ist, dass die Desorption von  $\text{D}_2\text{O}$ -Molekülen mit dem Auftreten zweier scharfer OD-Schwingungen bei  $2706$  und  $2723\text{ cm}^{-1}$  in der  $p$ -polarisierten IRRAS einhergeht (Abbildung 2c). Beide Signale sind thermisch stabil und bleiben nach dem Tempern im UHV auf  $400\text{ K}$  nahezu unverändert (Abbildung 2d), was auf die Bildung von zwei verschiedenen Hydroxylspezies über die Wasserdissoziation hindeutet. Die Intensität beider Banden nimmt deutlich ab, wenn die Probertemperatur auf  $450\text{ K}$  steigt. Die beiden Peaks werden jeweils einer  $\text{O}_s\text{D}$ -Spezies zugeordnet, die durch den Wasserstofftransfer an einem Substrat-O-Atom ( $\text{O}_s$ ) gebildet wird, und einer  $\text{O}_w\text{D}$ -Gruppe, die an einem Substrat- $\text{Zr}^{4+}$ -Kation gebunden ist, wie in der Einfügung zu Abbildung 2d gezeigt. Bemerkenswerterweise wurden diese OD-Schwingungssignale in der  $s$ -polarisierten IRRAS nicht erkannt, was darauf hindeutet, dass das TDM für beide OD-Gruppen hauptsächlich senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist.

Im deutlichen Gegensatz dazu zeigte die  $\text{YSZ}(111)$ -Oberfläche bei niedrigen Temperaturen nur eine molekulare Adsorption von Wasser, ohne dass beim Tempern eine OD-Spezies auftrat (siehe Abbildung 2c). Diese Beobachtung steht im Einklang mit früheren Studien zur temperaturprogrammierten Desorption (TPD) an  $\text{ZrO}_2(111)$ -Dünnschichten.<sup>[9]</sup>

### Studien an Pulvern

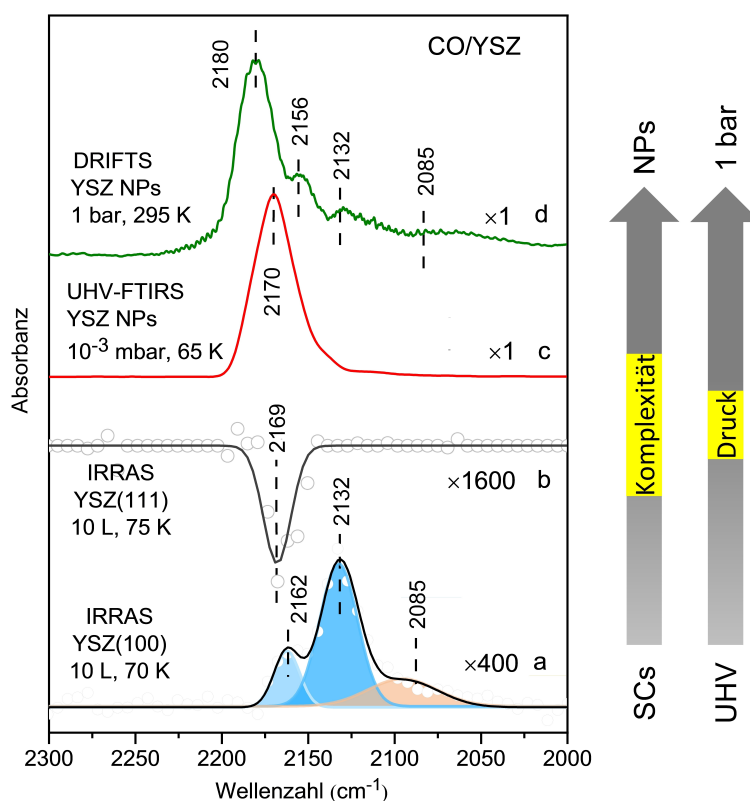
Aufbauend auf den Referenzdaten für CO-Adsorbatfrequenzen, die für  $\text{YSZ}$ -Einkristalloberflächen gewonnen wurden, haben wir die Untersuchungen auf kommerzielle  $\text{YSZ}$ -Pulver ( $8\text{ Mol-\% Y}_2\text{O}_3$ , Alfa Aesar) unter Verwendung der in situ UHV-FTIRS (IR-Transmission) und Hochdruck-DRIFTS ausgedehnt.

Die kubische fluoritartige Struktur von  $\text{YSZ}$ -Pulvern wurde durch das in Abbildung S6 beobachtete, charakteristische Röntgenbeugungsmuster (XRD) bestätigt. Rasterelek-

tronenmikroskopie (REM)-Bilder (Abbildung S7) zeigten Partikelgrößen, die von einigen zehn bis einhundert nm reichen, wobei die Partikel Facetten mit unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen aufwiesen. Abbildung 3 und Abbildung S8 fassen die IR-Ergebnisse zusammen, die mithilfe der drei verschiedenen IR-Methoden an  $\text{YSZ}$  gewonnen wurden, die sowohl genau-definierte Einkristalle als auch Nanopartikel über einen breiten Bereich von CO-Drücken (von  $10^{-10}\text{ mbar}$  bis  $1\text{ bar}$ ) und Temperaturen ( $65\text{ K}$  bis  $295\text{ K}$ ) umfassen. Die Ergebnisse aus der in situ UHV-FTIRS ( $10^{-3}\text{ mbar}$  bei  $65\text{ K}$ , Abbildung 3c) und der DRIFTS ( $1\text{ bar}$  bei  $295\text{ K}$ , Abbildung 3d) zeigen konsistent eine vorherrschende blauverschobene Bande bei  $2170$ – $2180\text{ cm}^{-1}$ , die von  $\text{CO-Zr}^{4+}$  Spezies stammt, die sich hauptsächlich an den energetisch günstigsten  $(111)$ -Facetten befinden. Darüber hinaus wird bei  $2132\text{ cm}^{-1}$  ein schwaches Signal festgestellt, das von an  $(100)$ -Facetten gebundenem CO herrührt. Die  $2170\text{ cm}^{-1}$ -Bande stimmt mit der ( $2169\text{ cm}^{-1}$ ) von an der  $\text{YSZ}(111)$ -Oberfläche adsorbiertem CO überein (Abbildung 3b), während die bei der DRIFTS ( $2180\text{ cm}^{-1}$ , Abbildung 3d) beobachtete, leichte Abweichung der durch die Bedeckung induzierten Frequenzverschiebung zugeordnet wird. Letzteres zeigte sich auch in den temperaturabhängigen IR-Daten (Abbildung S9), wo sich die CO-Schwingungsfrequenz während der CO-Desorption bei höheren Temperaturen von  $2170$  auf  $2198\text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Die schwache Bande bei  $2156\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für CO, das über Wasserstoffbrückenbindung an saure Hydroxylgruppen gebunden ist.<sup>[21]</sup>

Es ist allgemein anerkannt, dass die in situ/operando DRIFT-Spektren von CO hauptsächlich intensive und breite Gasphasen-Rotationsschwingungssignale aufweisen, die bei etwa  $2170\text{ cm}^{-1}$  (R-Zweig) und  $2120\text{ cm}^{-1}$  (P-Zweig) zentriert sind, was eine Herausforderung bei der zuverlässigen Beobachtung und Identifizierung von CO-Schwingungen auf Katalysatoroberflächen darstellt.<sup>[22]</sup> In dieser Arbeit haben wir den CO-Gasphasenbeitrag mithilfe eines neuartigen Normalisierungs-/Subtraktionsschemas<sup>[23]</sup> wirksam eliminiert, wobei die DRIFT-Spektren sowohl der Referenz (KBr)- als auch der  $\text{YSZ}$ -Pulver mit einer hohen Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet wurden (Abbildung S10). Kurz: Zunächst wurden die  $\text{YSZ}$ - und KBr-Spektren normalisiert, und anschließend die KBr-Referenzdaten von den  $\text{YSZ}$ -Daten subtrahiert. Noch wichtiger ist, dass die hochwertigen DRIFTS-Daten eindeutig ein neues IR-Signal bei etwa  $2085\text{ cm}^{-1}$  zeigen, das bei längerer Exposition gegenüber CO mit einem Druck von  $1\text{ bar}$  bei  $295\text{ K}$  an Intensität zunimmt (siehe Abbildung S8). Auf der Grundlage der IRRAS-Daten, die für die  $\text{YSZ}(100)$ -Oberfläche erhalten wurden (Abbildung 3a), wird diese Bande dem an den Oberflächen- $\text{Zr}^{4+}$ -Stellen adsorbierten CO zugeordnet. Diese Ergebnisse belegen, dass die CO-induzierte Reduktion von  $\text{Zr}^{4+}$ -Kationen an der Oberfläche auch bei niedrigen Temperaturen ( $295\text{ K}$ ) erfolgt.





**Abbildung 3.** IR-Untersuchungen (polarisationsaufgelöste IRRAS, in situ UHV-FTIRS, Hochdruck-DRIFTS) an YSZ-Einkristallen und -Pulvern über einen breiten Druck- und Temperaturbereich. (a,b) p-polarisierte IRRAS-Daten der CO-Sättigungsadsorption: a) an der reduzierten YSZ(100)-Einkristalloberfläche bei 70 K; b) an der YSZ(111)-Einkristalloberfläche bei 75 K. c) In situ IR-Transmissionsspektren (UHV-FTIRS) der CO-Adsorption an YSZ-Pulvern bei einem CO-Druck von  $10^{-3}$  mbar bei 65 K. d) In situ Differenz-DRIFTS-Daten der CO-Adsorption an YSZ-Pulvern bei einem CO-Druck von 1 bar bei 295 K. SCs: Einkristalle; NPs: Nanopartikel; UHV: Ultrahochvakuum.

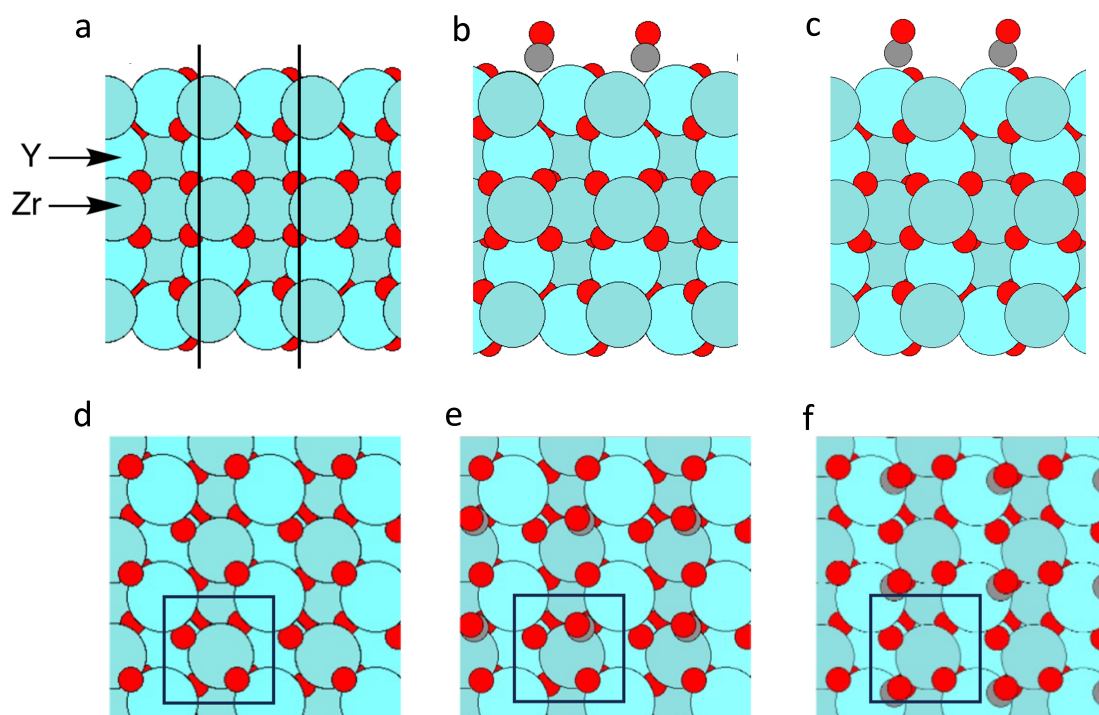
### Theoretische Ergebnisse

Die Adsorption und die Schwingungsfrequenzen von CO an YSZ(100) wurden unter Verwendung der DFT auf dem Theorieniveau PBE–D3<sup>[24]</sup> mithilfe der in VASP 5.4.1,<sup>[25]</sup> implementierten PAW-Methode untersucht, bei der symmetrische Slab-Modelle mit unterschiedlichen Konzentrationen an Yttrium und entsprechenden Mengen an Sauerstoff-Fehlstellen konstruiert wurden (allgemeine Formel  $\text{Zr}_n\text{Y}_{2m}\text{O}_{2n+3m}$ ). Geringe Dotierungsmengen führen im Allgemeinen zu einer erheblichen Rekonstruktion der Oberfläche. Stabile Oberflächen wurden mit 50 % Yttrium in den ersten beiden Schichten erzielt, wobei (1x1x5)-Slabs verwendet wurden, siehe Abbildung 4a, d. Die Verteilung von Yttrium in den oberen beiden Lagen ist auch die stabilste Anordnung für diese Y:Zr-Zusammensetzung. Die O-Fehlstellen werden in der ersten und zweiten Lage positioniert. Die verbleibenden Sauerstoffionen nehmen manchmal eine Zwischenposition zwischen den erwarteten Volumenpositionen in der ersten und zweiten Schicht ein.

Die Adsorption von CO an YSZ(100) wurde für  $\theta = 1/2$  und  $\theta = 1/8$  Monolagen untersucht (1 ML entspricht einem CO pro Oberflächenmetallatom, siehe Abbildung 4b,c,e,f). Die Adsorptionsenergien an Zr (Y) sind mit  $-0,54$  ( $-0,59$ ) eV bei  $\theta = 1/2$  ML und  $-0,83$  ( $-0,83$ ) eV bei  $\theta = 1/8$  ML vergleichbar. Für CO-Zr<sup>4+</sup> beträgt die berechnete Frequenz-

verschiebung relativ zu freiem CO  $\Delta\nu = -14$  cm<sup>-1</sup> (2129 cm<sup>-1</sup>) bei  $\theta = 1/2$  ML (Abbildung 4b,e) und  $\Delta\nu = -11$  cm<sup>-1</sup> (2132 cm<sup>-1</sup>) bei  $\theta = 1/8$  ML, wohingegen für CO-Y<sup>3+</sup> eine Blauverschiebung der Frequenz mit  $\Delta\nu = +17$  cm<sup>-1</sup> (2160 cm<sup>-1</sup>) bei  $\theta = 1/2$  ML (Abbildung 4c,f) und  $\Delta\nu = +20$  cm<sup>-1</sup> (2163 cm<sup>-1</sup>) bei  $\theta = 1/8$  ML beobachtet wurde. Die berechneten Frequenzen und die entsprechenden durch die Bedeckung induzierten Verschiebungen für beide CO-Spezies stimmen gut mit der experimentellen Zuordnung überein. Für CO/YSZ(111) erhalten wir eine Blauverschiebung von  $\Delta\nu = +12$  cm<sup>-1</sup> (2155 cm<sup>-1</sup>) für an der Oberflächen-Zr<sup>4+</sup> von undotiertem ZrO<sub>2</sub>(111) adsorbiertes CO bei  $\theta = 1/4$  ML und eine größere Verbreiterung, aber überwiegend Blauverschiebungen für Y<sup>3+</sup>-dotierte Oberflächen (siehe Abbildung S11).

Da in neueren Arbeiten festgestellt worden ist, dass Frequenzberechnungen für an Oxiden adsorbiertes CO unter Verwendung von PBE-Funktionalen möglicherweise ungenau sein können,<sup>[15d,26]</sup> haben wir zusätzliche Berechnungen unter Verwendung des Hybridfunktionals HSE06 durchgeführt (siehe Abbildung S11). Die Ergebnisse zeigen, dass die Frequenzunterschiede bei den hier untersuchten Zirkoniumdioxidsubstraten so gering sind, dass sie vernachlässigt werden können.



**Abbildung 4.** DFT-optimierte Strukturen von reinen und CO-adsorbierten YSZ(100)-Oberflächen. (a–c) Seitenansichten von (a) reinem YSZ(100), (b) CO, adsorbiert an der Oberflächen- $\text{Zr}^{4+}$  und (c) CO, adsorbiert an der Oberflächen- $\text{Y}^{3+}$ ; (d–f) Draufsichten von (d) reinem YSZ(100), (e) CO, adsorbiert an der Oberflächen- $\text{Zr}^{4+}$  und (f) CO, adsorbiert an der Oberflächen- $\text{Y}^{3+}$ . Die Einheitszellen der Oberfläche sind angegeben.

## Fazit

Zusammenfassend haben wir die erste polarisationsaufgelöste IRRAS-Studie vorgestellt, die die Oberflächenstruktur und chemische Reaktivität von YSZ-Einkristalloberflächen erläutert. Während die Ergebnisse für YSZ(111) im Wesentlichen mit früheren Arbeiten an Zirkoniumdioxid-Dünnschichten übereinstimmen,<sup>[9]</sup> wurden für CO und  $\text{D}_2\text{O}$  in der Wechselwirkung mit der polaren YSZ(100)-Oberfläche eine Reihe von unerwarteten Beobachtungen gemacht. Diese polare YSZ(100)-Oberfläche unterzieht sich einer Rekonstruktion und zeigt unterkoordinierte  $\text{Zr}^{4+}$ -Kationen, die durch benachbarte O-Fehlstellen stabilisiert werden. Diese Oberflächen- $\text{Zr}^{4+}$ -Spezies sind durch eine ungewöhnliche rotverschobene CO-Streckschwingung bei  $2132\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet. Darüber hinaus zeigt die YSZ(100)-Oberfläche eine hohe Aktivität bei der Niedertemperatur-Wasserdissoziation. Es wurde festgestellt, dass die CO-induzierte Reduktion an (100)-Facetten von YSZ-Pulvern auch bei Raumtemperatur unter Umgebungsdruck von CO (1 bar) erfolgt. Diese Erkenntnisse geben Aufschluss über die einzigartigen Oberflächeneigenschaften von YSZ(100) und haben eine signifikante Auswirkung auf das Verständnis der Oberflächenstruktur und der aktiven Stellen von YSZ-basierten Katalysatoren, insbesondere im Kontext der CO-Oxidation und der WGS-Reaktionen bei niedrigen Temperaturen.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) – Projekt-ID 426888090 – SFB 1441 gefördert. S.C. bedankt sich für das Postdoc-Stipendium, das von der Helmholtz-Gemeinschaft und dem China Postdoctoral Council (OCPC) gestiftet wurde. P.N.P. und F.S. danken dem Bundesland Baden-Württemberg für die Unterstützung durch bwHPC (bwUniCluster und JUSTUS, RV bw17D011) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung über INST 40/575-1 FUGG (JUSTUS 2 Cluster). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

## Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

**Stichwörter:** Dichtefunktionaltheorie · IRRAS · Oberflächenchemie · YSZ ·  $\text{ZrO}_2$

- [1] a) E. Aneggi, V. Rico-Perez, C. Leitenburg, S. Maschio, L. Soler, J. Llorca, A. Trovarelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14040–14043; b) X. Zhang, H. Shi, B. Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7132–7135; c) X. Chen, H. Y. Zhu, J. C. Zhao, Z. F. Zheng, X. P. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5453–5456; d) M. Allan, D. Grinter, S. Dhaliwal, C. Muryn, T. Forrest, F. Maccherozzi, S. S. Dhesi, G. Thornton, *Surf. Sci.* **2019**, *682*, 8–13; e) Y. Wang, G. Wang, L. I. van der Wal, K. Cheng, Q. Zhang, K. P. de Jong, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17735–17743.
- [2] a) B. Stoltzen, B. Emonds, *Fuel Cell Science and Engineering*, Wiley-VCH: Weinheim, **2012**; b) K. T. Lee, A. A. Lidie, H. S. Yoon, E. D. Wachsmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13463–13467; c) S. Volkov, V. Vonk, N. Khorshidi, D. Franz, M. Kubicek, V. Kilic, R. Felici, T. M. Huber, E. Navickas, G. M. Rupp, J. Fleig, A. Stierle, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3727–3733; d) Y. Song, S. Zhou, Q. Dong, Y. Li, X. Zhang, N. Ta, Z. Liu, J. Zhao, F. Yang, G. Wang, X. Bao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4617–4621.
- [3] C. Piconi, G. Maccauro, *Biomaterials* **1999**, *20*, 1–25.
- [4] C. Lopez-Gandara, F. M. Ramos, A. Cirera, A. Cornet, *Sens. Actuators B* **2009**, *140*, 432–438.
- [5] a) E. D. Wachsmann, K. T. Lee, *Science* **2011**, *334*, 935–939; b) G. Korotcenkov, S. D. Han, J. R. Stetter, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1402–1433; c) Y. Han, J. F. Zhu, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1525–1541; d) M. Richard, F. Can, D. Duprez, S. Gil, A. Giroir-Fendler, N. Bion, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11342–11345; e) M. N. Tsampas, F. M. Sapountzib, P. Vernoux, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4884–4900.
- [6] a) P. Duwez, F. H. Brown, F. Odell, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 356; b) E. V. Stefanovich, A. L. Shluger, C. R. A. Catlow, *Phys. Rev. B* **1994**, *11560*–11571.
- [7] a) C. Ratnasamy, J. P. Wagner, *Catal. Rev.* **2009**, *51*, 325–440; b) J. H. Carter, X. Liu, Q. He, S. Althahban, E. Nowicka, S. J. Freakley, L. Niu, D. J. Morgan, Y. Li, J. W. Niemantsverdriet, S. Golunski, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16037–16041.
- [8] a) M. L. Cerón, B. Herrera, P. Araya, F. Gracia, A. Toro-Labbé, *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2885–2891; b) S. Kouva, J. Andersin, K. Honkala, J. Lehtonen, L. Lefferts, J. Kanervo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20650–20664; c) D. T. Chaopradith, D. O. Scanlon, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 22526–22533.
- [9] P. Lackner, J. Hulva, E. M. Köck, W. Mayr-Schmölzer, J. I. J. Choi, S. Penner, U. Diebold, F. Mittendorfer, J. Redinger, B. Klötzer, G. S. Parkinson, M. Schmid, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 17587–17601.
- [10] C. Wöll, *ACS Catal.* **2019**, *10*, 168–176.
- [11] Y. Wang, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1875–1932.
- [12] S. Kouva, K. Honkala, L. Lefferts, J. Kanervo, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3473–3490.
- [13] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310–315.
- [14] a) C. Morterra, E. Giamello, L. Orto, M. Volante, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3111–3116; b) J. P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M. T. Hutchings, K. N. Clausen, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 14202–14219; c) J. Zhu, S. Albertsma, J. G. V. Ommen, L. Lefferts, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9550–9555.
- [15] a) C. Yang, L. L. Yin, F. Bebensee, M. Buchholz, H. Sezen, S. Heissler, J. Chen, A. Nefedov, H. Idriss, X. Q. Gong, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 24165–24168; b) 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; c) C. Yang, M. Capdevila-Cortada, C. Dong, Y. Zhou, J. Wang, X. Yu, A. Nefedov, S. Heissler, N. Lopez, W. Shen, C. Wöll, Y. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 7925–7931; d) G. Lustemberg, P. N. Plessow, Y. Wang, C. Yang, A. Nefedov, F. Studt, C. Wöll, M. V. Ganduglia-Pirovano, *Phys. Rev. Lett.* **2020**, *125*, 256101.
- [16] a) Y. Wang, X. Y. Xia, A. Urban, H. S. Qiu, J. Strunk, B. Meyer, M. Muhler, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7315–7318; b) M. Buchholz, X. Yu, C. Yang, S. Heissler, A. Nefedov, Y. Wang, C. Wöll, *Surf. Sci.* **2016**, *652*, 247–252.
- [17] a) M. C. Xu, Y. K. Gao, E. M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 138302; b) M. C. Xu, H. Noei, K. Fink, M. Muhler, Y. Wang, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4731–4734; c) M. Setvin, M. Buchholz, W. Y. Hou, C. Zhang, B. Stoger, J. Hulva, T. Simschitz, X. Shi, J. Pavelec, G. S. Parkinson, M. C. Xu, Y. Wang, M. Schmid, C. Wöll, A. Selloni, U. Diebold, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21044–21052.
- [18] M. C. Xu, Y. K. Gao, Y. Wang, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3649–3652.
- [19] a) W. N. Hansen, *J. Opt. Soc. Am.* **1968**, *58*, 380–390; b) W. N. Hansen, *Symp. Faraday Soc.* **1970**, *4*, 27–35; c) J. A. Mielczarski, R. H. Yoon, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2034–2038.
- [20] a) L. Schöttner, R. Ovcharenko, A. Nefedov, E. Voloshina, Y. Wang, J. Sauer, C. Wöll, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 8324–8335; b) X. Yu, P. Schwarz, A. Nefedov, B. Meyer, Y. Wang, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *131*, 17915–17921.
- [21] a) K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov, *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307–511; b) A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey, N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3218–3227; c) J. Wang, W. Wang, Z. Fan, S. Chen, A. Nefedov, S. Heißler, R. A. Fischer, C. Wöll, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 593–601.
- [22] a) A. Paredes-Nunez, I. Jbir, D. Bianchi, F. C. Meunier, *Appl. Catal. A* **2015**, *495*, 17–22; b) C. Meunier, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 21810–21823.
- [23] L. Caulfield, E. Sauter, H. Idriss, Y. Wang, C. Wöll, *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 14023–14029.
- [24] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–386; b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [25] a) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979; b) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186; c) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [26] P. Lustemberg, C. Yang, Y. Wang, C. Wöll, V. Ganduglia-Pirovano, *J. Chem. Phys.* **2023**, *159*, 034704.

Manuskript erhalten: 11. März 2024  
Akzeptierte Fassung online: 17. Mai 2024  
Endgültige Fassung online: 28. Mai 2024