




FORSCHUNGSARTIKEL OPEN ACCESS

# Stabilisierung von interstitiellen Platin-Atomen unterhalb der CeO<sub>2</sub>(111)- Oberfläche: Neue Ansätze für die Architektur von Einzelatom-Katalysatoren

 Shuang Chen<sup>1</sup> | Zairan Yu<sup>1</sup> | Junjun Wang<sup>2</sup> | Jelena Jelic<sup>3</sup> | Wangtao Li<sup>1</sup> | Felix Studt<sup>3,4</sup>  | Yuemin Wang<sup>1</sup>  | Christof Wöll<sup>1,5</sup> 

<sup>1</sup>Institut Für Funktionelle Grenzflächen (IFG), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Eggenstein-Leopoldshafen 76344, Deutschland | <sup>2</sup>Engineering Research Center of Environmental Materials and Membrane Technology of Hubei Province, School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China | <sup>3</sup>Institute of Catalysis Research and Technology (IKFT), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany | <sup>4</sup>Institute For Chemical Technology and Polymer Chemistry (ICTP), Karlsruhe Institute of Technology (KIT) 76131, Karlsruhe, Germany | <sup>5</sup>Ordos Laboratory, Ordos, Inner Mongolia 017010, China

**Korrespondenz:** Felix Studt ([felix.studt@kit.edu](mailto:felix.studt@kit.edu)) | Yuemin Wang ([yuemin.wang@kit.edu](mailto:yuemin.wang@kit.edu)) | Christof Wöll ([christof.woell@kit.edu](mailto:christof.woell@kit.edu))

**Erhalten:** 13 Oktober 2025 | **Überarbeitet:** 18 März 2026 | **Akzeptiert:** 24 März 2026

**Schlüsselwörter:** Ceroxid | Dichtefunktionaltheorie | Einzelatom-Katalysatoren | IRRAS | Oberflächenchemie

## ZUSAMMENFASSUNG

Einzelatom-Katalysatoren („Single-Atom Catalysts“, SACs) bieten durch die Stabilisierung isolierter Metallatome auf oxidischen Trägermaterialien maximale Effizienz. Platin auf Ceroxid (CeO<sub>2</sub>) ist ein wichtiges SAC-System, in dem adsorbiertes CO aufgrund der Rückdonation von Pt typischerweise rotverschobene Schwingungsmoden aufweist. Mithilfe der polarisationsaufgelösten IR-Spektroskopie an Pt-beschichteten CeO<sub>2</sub>(111)-Einkristalloberflächen beobachten wir bei niedriger Bedeckung keine CO-Schwingungsbanden unterhalb von 2140 cm<sup>-1</sup>, was darauf hindeutet, dass oberflächengebundene Pt-Atome nicht in nachweisbaren Mengen vorliegen. DFT-Berechnungen zeigen, dass diese unerwartete Beobachtung einen starken Hinweis darauf liefert, dass Pt-Atome vergrabene Zwischengitterplätze besetzen. Solche unter der Oberfläche liegenden Positionen, wurden in früheren Studien nicht berücksichtigt, sind aber bei niedriger Bedeckung thermodynamisch begünstigt, nehmen einen ungewöhnlichen Oxidationszustand an und sind für eine direkte CO-Bindung unzugänglich. Unsere Ergebnisse stellen die bislang vorherrschende Annahme, dass Einzelatome an der Oberfläche gebunden bleiben, infrage, und unterstreichen die entscheidende Rolle von Subsurface-Zwischengitterspezies. Dieser Befund erfordert ein Umdenken bei der Stabilisierung aktiver Zentren in Einzelatomkatalysatoren auf reduzierbaren Oxiden.

## 1 | Einleitung

Die Einzelatom-Katalyse („Single-Atom Catalysis“, SAC) hat sich zu einem leistungsstarken Paradigma in der heterogenen Katalyse entwickelt und bietet sowohl eine maximale Atomeffizienz als auch Zugang zu einzigartigen Reaktionswegen

über isolierte Metallzentren [1–8]. Diese Systeme übertreffen häufig herkömmliche, auf Nanopartikeln basierende Katalysatoren hinsichtlich der Aktivität, Selektivität und thermischen Stabilität. Damit stellt die SAC einen vielversprechenden Ansatz für effizientere und nachhaltigere katalytische Technologien dar.

Shuang Chen, Zairan Yu, Junjun Wang, und Jelena Jelic, Diese Autoren haben gleichermaßen zu dieser Arbeit beigetragen.

Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der [Creative Commons Attribution License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

© 2026 Die Autoren. *Angewandte Chemie* veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Für bestimmte Oxid-Substrate wie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wurde das Vorhandensein von einzelnen, oberflächengebundenen Metallatomen eindeutig nachgewiesen [2]. Bei vielen anderen Systemen, darunter Ceriumdioxid ( $\text{CeO}_2$ ), werden die Natur und Stabilität isolierter Metallstellen jedoch weiterhin kontrovers diskutiert. Platin auf  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Pt-CeO}_2$ ) zeichnet sich hierbei durch die starke elektronische und strukturelle Wechselwirkung zwischen Pt-Atomen und dem redoxaktiven Oxidträger aus [9–13].

In den letzten zehn Jahren standen Pt- $\text{CeO}_2$ -Einzelatom-Katalysatoren im Mittelpunkt intensiver Forschungsarbeiten, insbesondere bei Schlüsselreaktionen wie der CO-Oxidation, Wassergas-Shift-Reaktion und selektiven Hydrierungen [14–17]. Trotz dieser Fortschritte bleiben jedoch fundamentale Fragen hinsichtlich der strukturellen Dynamik und der Reaktionsmechanismen auf der atomaren Ebene weiterhin unbeantwortet. So ist insbesondere die Identität des aktiven Zentrums bei niedrigen Pt-Bedeckungen höchst umstritten: Während einige Studien die Aktivität auf isolierte Pt-Atome auf der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche zurückführen [9, 17–19], liefern andere Studien Belege, die dieser Ansicht widersprechen [20–24]. Zur Bewältigung dieser Herausforderungen hat sich die Infrarotspektroskopie (IR) unter Verwendung von Kohlenmonoxid (CO) als Schwingungssonde als besonders wertvoll erwiesen; sie liefert detaillierte Einblicke in die elektronische Struktur und die Koordinationsumgebung von Oberflächenspezies [25–31]. Unter den verfügbaren Techniken zur Überbrückung der Wissenslücken in Bezug auf Druck und Materialien in der Oberflächenwissenschaft ist die CO-basierte IR-Spektroskopie besonders vielseitig. Die unter operando-Bedingungen mithilfe der Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) an Pulvern beobachteten Schwingungsbanden lassen sich anhand von Daten, die aus der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) an Modellsubstraten gewonnen und durch theoretische Berechnungen validiert wurden, eindeutig zuordnen [32, 33].

Die Zuordnung der CO-Streckfrequenzen in Pt-Ceria-Katalysatoren ist nach wie vor umstritten, da sich rotverschobene Banden, die Pt-Einzelatomen zugeschrieben werden, häufig mit Signalen von Pt-Clustern überlappen. Die polarisationsaufgelöste IRRAS an Oxid-Einkristallen liefert die für den Vergleich mit theoretischen Vorhersagen notwendige spektrale Präzision [33, 34]. Ihre Anwendung ist jedoch durch die inhärent geringe Reflektivität dielektrischer Substrate eingeschränkt. Bislang wurden für Pt auf  $\text{CeO}_2$  keine derartigen Messungen veröffentlicht, sodass die Schwingungssignatur der Bindung von CO an isolierten Pt-Atomen noch nicht experimentell aufgelöst ist.

Wir stellen hier eine umfassende Analyse von CO-IRRAS-Daten für mit Pt beschichtete  $\text{CeO}_2(111)$  Einkristalloberflächen, aufgezeichnet mit p- und s-polarisiertem Licht, vor. Die Pt-Bedeckungen wurden mithilfe einer Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) und der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) präzise quantifiziert, während der Anteil an nicht bedecktem Cerdioxid über die für reines  $\text{CeO}_2(111)$  charakteristische CO-Schwingungsbande verfolgt wurde. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf den Pt-Einzelatomen, wobei die Interpretation der IRRAS-Daten durch CO-SLIR (Oberflächenliganden-IR)-Messungen [31, 32] und Berechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unterstützt wird.

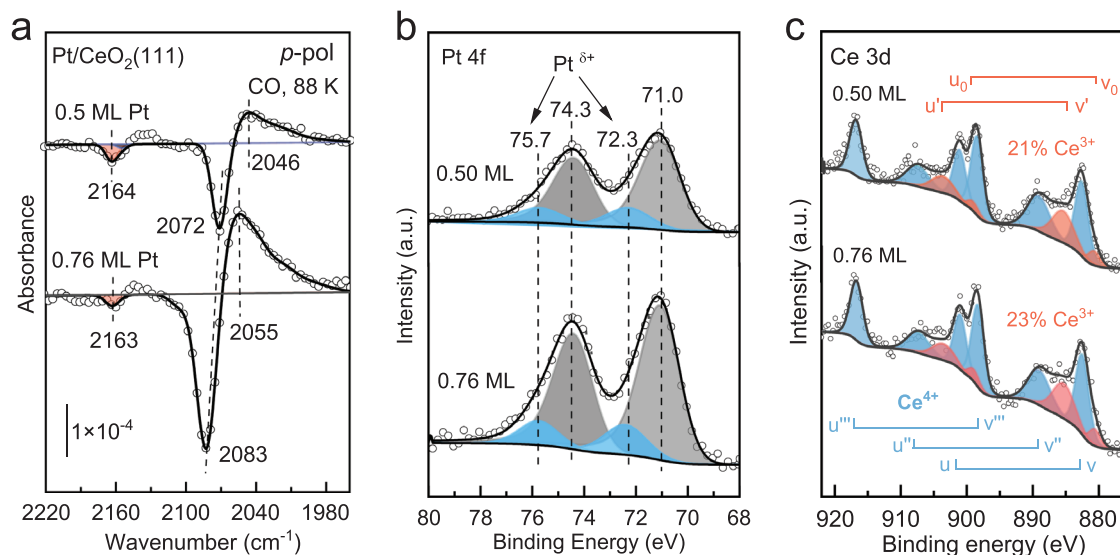
## 2 | Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 | Auf $\text{CeO}_2(111)$ abgeschiedene Pt-Cluster und -Partikel

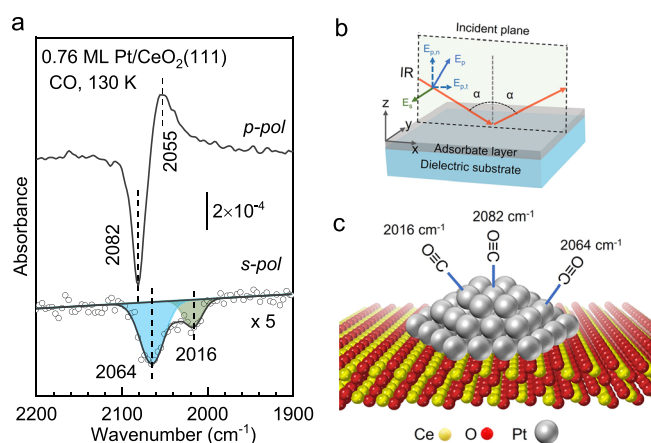
Abbildung 1a zeigt polarisationsaufgelöste IRRAS-Daten, die nach der CO-Sättigung bei 88 K an mit Pt beschichteten  $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen mit hohen Pt-Bedeckungen von 0,50- und 0,76 Monolagen (ML) aufgenommen wurden. Die Pt/ $\text{CeO}_2(111)$ -Proben wurden durch eine gut kontrollierte Pt-Abscheidung bei 300 K und anschließendes Tempern im Ultrahochvakuum (UHV) bei 700 K für 10 Minuten hergestellt (siehe Hintergrundinformationen für Details). Hier ist 1 ML Pt definiert als ein Pt-Atom pro Oberflächen-Einheitszelle von  $\text{CeO}_2(111)$ , was  $7,9 \times 10^{14}$  Atomen/ $\text{cm}^2$  entspricht. Die saubere  $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche zeigt eine scharfe Bande bei  $2154 \text{ cm}^{-1}$ , die gegenüber dem Gasphasenwert von CO bei  $2143 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben ist, und CO zugeordnet wird, das an siebenfach koordinierten  $\text{Ce}^{4+}$ -Oberflächenplätzen ( $\text{Ce}_{7c}^{4+}$ ) gebunden ist [35]. Nach der Pt-Abscheidung bei 0,50 und 0,76 ML treten breite, rotverschobene CO-Banden im Bereich von  $2100\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$  auf, die CO zugeordnet werden, das an Pt-Clustern oder -Partikeln gebunden ist, was mit früheren Berichten übereinstimmt [36–39]. Mit zunehmender Intensität der IR-Signale nimmt der Peak bei  $2154 \text{ cm}^{-1}$  auf der reinen  $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ab, was auf eine fortschreitende Pt-Clusterbildung und -Oberflächenbedeckung hinweist. Die XPS-Analyse (Abbildung 1b,c) bestätigt, dass Pt bei 0,75 ML überwiegend metallisch vorliegt ( $4f_{7/2}/4f_{5/2}$ -Dublett bei  $71,0/74,3 \text{ eV}$ ), mit lediglich einem geringen Anteil von positiv geladenen  $\text{Pt}^{\delta+}$ -Spezies ( $72,3/75,7 \text{ eV}$ ) (Abbildung 1b).

Interessanterweise zeigen die p-polarisierten IRRAS-Daten eine Aufspaltung der Pt-bezogenen CO-Banden mit einem ungewöhnlichen Vorzeichenwechsel (siehe Abbildungen 1a und 2a). Die negativen Signale bei  $2072\text{--}2083 \text{ cm}^{-1}$  sind auf aufrecht gebundenes CO an hochkoordinierten Pt-„on-top“-Plätzen auf den Terrassenebenen zurückzuführen, angeregt durch die normale Komponente der p-polarisierten IR-Strahlung ( $E_{p,n}$ , siehe Abbildung 2b, c). Im Gegensatz dazu sind die im Bereich von  $2048\text{--}2055 \text{ cm}^{-1}$  zentrierten positiven Banden, die zuvor nicht beschrieben wurden [29], charakteristisch für geneigt gebundenes CO auf unterkoordinierten Pt-„on-top“-Plätzen an Partikelkanten und -ecken, angeregt durch die tangentielle Komponente ( $E_{p,t}$ , siehe Abbildung 2b,c). Diese Zuordnungen werden durch zusätzliche, in der s-Polarisation aufgenommene IRRASpektren (siehe Abbildung 2a) weiter unterstützt – ein Ansatz, der bei oxidischen Dünnschichten auf metallischen Substraten aufgrund der Oberflächenauswahlregel nicht anwendbar ist [40, 41]. Das s-polarisierte Spektrum weist zwei gut aufgelöste negative Banden im Bereich von  $2064$  und  $2016 \text{ cm}^{-1}$  auf, die jeweils von an Kanten- bzw. Eck-Pt-Atome gebundenem CO stammen, wobei die molekulare Achse überwiegend parallel zum Substrat ausgerichtet ist, und die Bindungsstellen durch reduzierte Koordinationszahlen gekennzeichnet sind (Abbildung 2c).

Die temperaturabhängigen IRRAS-Messungen ermöglichten eine Schätzung der Bindungsenergie dieser rotverschobenen CO-Spezies, die etwa  $1,55 \text{ eV}$  beträgt (Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Die starke Wechselwirkung zwischen CO und Pt-Clustern/-Partikel beruht auf der signifikanten Rückdonation von Pt 5d-Zuständen in das antibindende  $\text{CO } 2\pi^*$ -Orbital, was mit



**ABBILDUNG 1** | Polarisationsaufgelöste IRRAS und Grazing-Emission-XPS-Charakterisierung von auf  $\text{CeO}_2(111)$ -Einkristalloberflächen abgeschiedenen Pt-Clustern und Partikeln. (a) p-polarisierte IRRAS-Daten, aufgenommen nach CO-Sättigungsadsorption bei 88 K auf den mit Pt beschichteten  $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen bei hohen Pt-Bedeckungen (0,50 und 0,76 ML); (b) entfaltete Pt 4f- und (c) Ce 3d-Spektren von 0,50 ML und 0,76 ML Pt/ $\text{CeO}_2(111)$ .



**ABBILDUNG 2** | Auf  $\text{CeO}_2(111)$ -Einkristalloberflächen abgeschiedene Pt-Cluster und -Partikel, charakterisiert durch polarisationsaufgelöste IRRAS. (a) p- und s-polarisierte IRRAS-Daten, aufgenommen nach CO-Sättigungsadsorption bei 130 K auf den mit Pt beschichteten  $\text{CeO}_2(111)$ -Oberflächen bei hohen Pt-Bedeckungen von 0,76 ML; (b) schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen einfallendem IR-Licht und molekularen Adsorbaten auf dielektrischen Substratoberflächen. (c) Schematische Darstellung verschiedener CO-Spezies, die zentrenspezifische Adsorptionsgeometrien einnehmen: aufrechte Adsorption an hochkoordinierten Pt-Terrassenstellen sowie geneigte Adsorption an niedrigkoordinierten Kanten- und Eckstellen.

der erheblichen Rotverschiebung der CO-Streckschwingungen übereinstimmt.

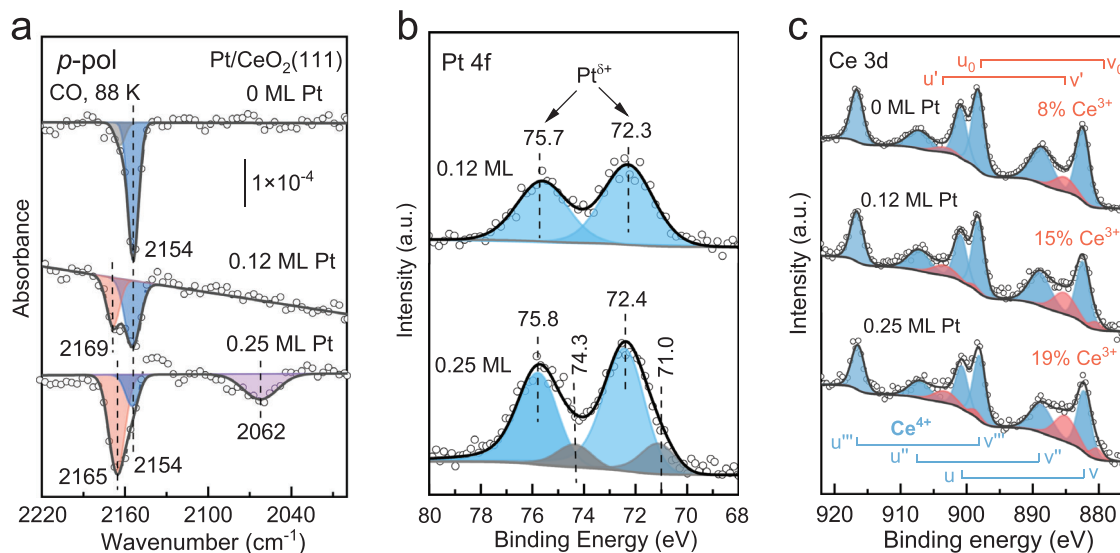
## 2.2 | Auf $\text{CeO}_2(111)$ abgeschiedene Pt-Einzelatome

Während die Ergebnisse bei höheren Bedeckungen ( $> 0,5$  ML) mit der zuvor berichteten Bildung von Pt-Clustern bzw. -Partikeln

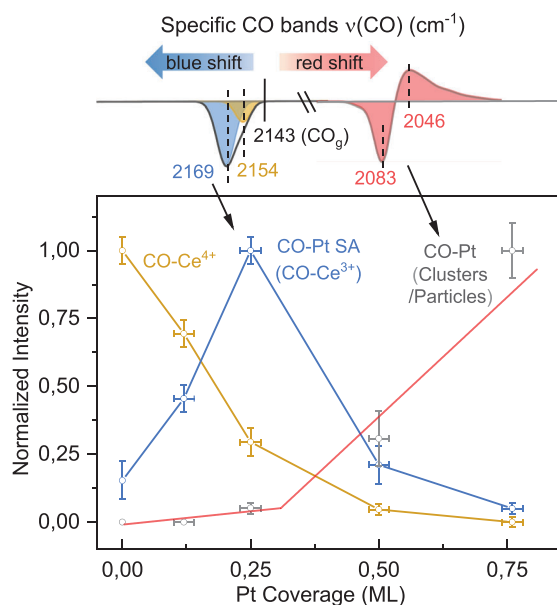
übereinstimmen, zeigt der Bereich niedriger Bedeckungen ein unerwartetes Verhalten. Wie in Abbildung 3a gezeigt, verschwinden die rotverschobenen Banden von Pt-gebundenem CO ( $2100\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ) bei Bedeckungen unterhalb von 0,12 ML vollständig, obwohl die QCM und XPS das Vorhandensein von Pt eindeutig bestätigen (Abbildung 3b). Der Effekt der Pt-Abscheidung wird durch die Abschwächung des ursprünglichen Peaks bei  $2154\text{ cm}^{-1}$  und das Auftreten einer bisher nicht beschriebenen Bande bei  $2169\text{ cm}^{-1}$  weiter verdeutlicht (Abbildung 3a). Die neue CO-Spezies im Bereich von  $2169\text{ cm}^{-1}$  ist nur schwach gebunden ( $< 0,3\text{ eV}$  aus der temperaturabhängigen IRRAS) und steht damit in deutlichem Kontrast zur CO-Adsorption an Pt-Clustern. Wichtig ist, dass keine zusätzlichen CO-Banden beobachtet werden, die auf Oberflächenfehlstellen hindeuten. Die XPS (Abbildung 3b,c) zeigt  $\text{Pt}^{\delta+}$ -Spezies ( $\delta < 2$ ) zusammen mit  $\sim 15\%$   $\text{Ce}^{3+}$ , was uns zu der Hypothese veranlasst, dass isolierte Pt-Atome in diesem Bereich einer niedrigen Bedeckung nicht an der Oberfläche bleiben, sondern in Subsurface-Stellen migrieren.

Bei Erhöhung der Pt-Bedeckung auf 0,25 ML (Abbildung 3a) verschiebt sich die Bande bei  $2169\text{ cm}^{-1}$  leicht in den Bereich von  $2165\text{ cm}^{-1}$  und wird dominant, während bei  $2062\text{ cm}^{-1}$  eine schwach rotverschobene, negative CO-Bande auftritt, die charakteristisch für CO ist, das an niedrig koordinierten Pt-Stellen in kleinen Clustern gebunden ist. Die entsprechenden XPS-Daten für Pt 4f (Abbildung 3b) und Ce 3d (Abbildung 3c) zeigen, dass Pt überwiegend im  $\text{Pt}^{\delta+}$ -Zustand bleibt, wobei der Anteil der reduzierten  $\text{Ce}^{3+}$ -Spezies leicht auf 19 % ansteigt.

Abbildung 4 fasst die Entwicklung der integrierten Intensität verschiedener CO-Banden in Abhängigkeit von der mittels QCM bestimmten Pt-Bedeckung zusammen. (i) Die Bande bei  $2154\text{ cm}^{-1}$ , die den Anteil der nicht von Pt bedeckten  $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche widerspiegelt, nimmt mit steigender Bedeckung rapide ab. (ii) CO-Banden, die Pt-Clustern und -Partikeln zugeordnet sind ( $2100\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ), verschwinden bei Bedeckungen



**ABBILDUNG 3** | Polarisationsaufgelöste IRRAS und Grazing-Emission-XPS-Charakterisierung von auf CeO<sub>2</sub>(111)-Einkristalloberflächen abgedehnten Pt-Einzelatomen und kleinen Clustern. (a) p-polarisierte IRRAS-Daten, aufgenommen nach CO-Sättigungsadsorption bei 88 K auf den mit Pt-beschichteten CeO<sub>2</sub>(111)-Oberflächen bei niedriger Pt-Bedeckungen (0,12 und 0,25 ML); (b) (c) entfaltete Pt 4f-Spektren von 0,12 und 0,25 ML Pt/CeO<sub>2</sub>(111); (c) entfaltete Ce 3d-Spektren von reinem sowie mit Pt (0,12, 0,25 ML) beschichtetem CeO<sub>2</sub>(111).



**ABBILDUNG 4** | Quantitative Analyse verschiedener CO-Schwingungen. Entwicklung der Intensitäten spezifischer CO-Banden in Abhängigkeit von der Pt-Bedeckung, charakteristisch für verschiedene Adsorptionsstellen: Pt-Einzelatome (CO-Pt SA, ~ 2169 cm<sup>-1</sup>); kleine Pt-Cluster und -Partikel (CO-Pt, 2100-2000 cm<sup>-1</sup>); Ce-Kationen an der Oberfläche (CO-Ce<sup>4+</sup>, 2154 cm<sup>-1</sup>). Die Pt-Bedeckung wurde mittels QCM und XPS bestimmt (siehe Text).

unter 0,25 ML nahezu vollständig. (iii) Die mit Pt-Einzelatomen assoziierte Bande bei 2169 cm<sup>-1</sup> erreicht ihre maximale Intensität bei 0,25 ML und nimmt dann bei höheren Bedeckungen stark ab. Die spektroskopische Analyse deutet auf die Koexistenz von einzelnen Pt-Atomen und kleinen Pt-Clustern bei mittleren Bedeckungsgraden hin. Da diese blauverschobene Frequenz bisher nicht beschrieben wurde, lässt sich die Position der abgedehnten

nen Pt-Atome nicht allein aus der Bandenlage ableiten, weshalb eine umfassende theoretische Analyse erforderlich ist.

### 2.3 | Theoretische Ergebnisse

Erste Berechnungen für eine unbedeckte (2×2)-CeO<sub>2</sub>(111)-Einheitszelle zeigen eine CO-Bindung an Ce<sub>7c</sub><sup>4+</sup>-Stellen mit E<sub>ads</sub>, CO = -0.21 eV und  $\nu(\text{CO}) = 2150$  cm<sup>-1</sup> (Abbildung S2), was mit früheren Berichten übereinstimmt [34]. Die Optimierung der Geometrie von einem oberflächengebundenen Pt-Atom an CeO<sub>2</sub>(111) bei einer Bedeckung von 0,25 ML (ein Pt pro (2×2)-Einheitszelle) identifiziert eine Brückstelle über zwei O-Oberflächenatomen als stabilste Konfiguration (Abbildungen S2, S3), was ebenfalls mit früheren Beschreibungen übereinstimmt [29]. In diesem Zustand trägt Pt eine Formalladung von +1,3 (Tabelle 1) und bindet CO mit E<sub>ads</sub>, CO = -2.28 eV und  $\nu(\text{CO}) = 2047$  cm<sup>-1</sup> (Tabelle 2). Diese Rotverschiebung stimmt zwar mit früheren experimentellen IR-Daten überein, erklärt jedoch nicht die neu beobachtete, blauverschobene, schwach gebundene CO-Spezies.

Um diese Diskrepanz zu den experimentellen Daten aufzuklären, wurden Pt-Konfigurationen in der Subsurface-Region untersucht. Da wir in einer früheren Arbeit [20] bereits gezeigt haben, dass der Ersatz von Ce-Atomen im CeO<sub>2</sub>-Volumen durch Pt mit einem hohen Energieverlust verbunden ist (1,62 eV, siehe auch Referenzen [11, 42, 43]), konzentrierten wir uns auf Zwischengitterstellen anstelle von Substitutionsstellen. Obwohl solche Konfigurationen in früheren theoretischen Arbeiten selten berücksichtigt wurden, stellten wir – überraschenderweise – fest, dass ein Pt-Atom, das den leeren Raum zwischen O<sup>2-</sup>-Ionen im Volumen-Zwischengitter besetzt, energetisch um -0,23 eV (siehe Tabelle 1) günstiger ist als auf Oberflächenstellen. Bei Verwendung einer größeren (3×3)-Einheitszelle (1/9 ML Bedeckung), die repräsentativ für den experimentellen Bereich (0,12 ML)

**TABELLE 1** | Berechnete Stabilitäten und Pt-Oxidationszustände verschiedener Pt/CeO<sub>2</sub>(111)-Strukturen, bezogen auf Pt<sub>bulk</sub> und CeO<sub>2</sub>(111) in eV.

	Pt-Bedeckung	ΔE	Pt-Oxidationszustand <sup>a</sup>
Pt@CeO <sub>2</sub> (111) in der Subsurface-Region	1/4 ML	+ 1.61	+ 1.9
Pt@CeO <sub>2</sub> (111) in der Subsurface-Region	1/9 ML	+ 1.23	+ 1.9
Pt@CeO <sub>2</sub> (111) auf der Oberfläche	1/4 ML	+ 1.84	+ 1.3
Pt@CeO <sub>2</sub> (111) auf der Oberfläche	1/9 ML	+ 1.77	+ 1.3

<sup>a</sup>Abgeleitet aus der Bader-Ladungsanalyse (Abbildung S4, Tabelle S1a, b).

**TABELLE 2** | Berechnete CO-Bindungsenergien (in eV), Schwingungsfrequenzen (skaliert und in cm<sup>-1</sup>) sowie Schwingungsintensitäten für Pt/CeO<sub>2</sub>(111) mit Pt-Einzelatomen auf der Oberfläche und in Subsurface-Zwischengitterstellen. CO wurde mit einem Faktor von 1,008 skaliert.

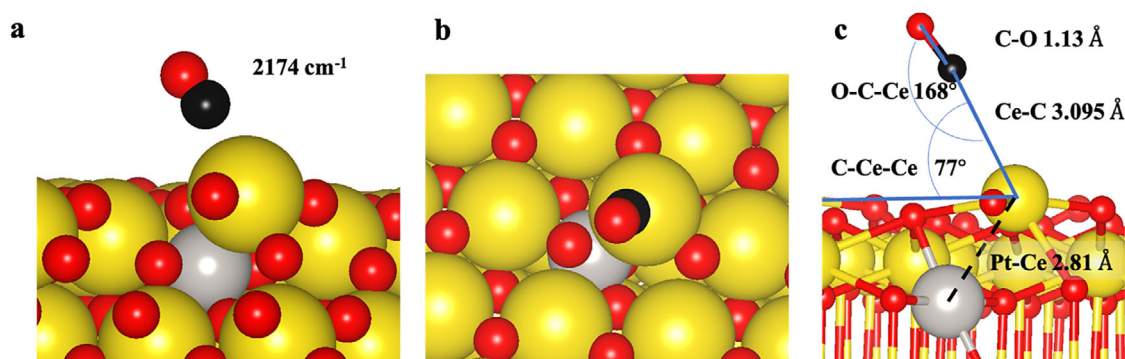
	ΔH <sub>CO</sub>	Schwingungsfrequenz (cm <sup>-1</sup> )	Intensität ((D/Å) <sup>2</sup> /amu)
1/4 ML Pt -- in der Subsurface-Region	-0,30	2156	3,6426
1/4 ML Pt – auf der Oberfläche	-2,28	2047	32,6469
1/4 ML Pt – auf der Oberfläche <sup>a</sup>	-1.46 <sup>b</sup>	2120/2050 <sup>c</sup>	19,6347/0,0764 <sup>a</sup>
1/9 ML Pt – in der Subsurface-Region	-0,29	2174	3,9740
1/9 ML Pt – auf der Oberfläche	-2,35	2031	38,0939
1/9 ML Pt – auf der Oberfläche <sup>a</sup>	-1.29 <sup>b</sup>	2118/2067 <sup>c</sup>	24,2305/0,0007 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Adsorption von 2 CO-Molekülen.

<sup>b</sup>Differentielle Adsorptionswärme des zweiten CO-Moleküls.

<sup>c</sup>Symmetrische und asymmetrische CO-Schwingungen.

<sup>d</sup>Intensitäten der symmetrischen und asymmetrischen CO-Schwingungsmoden.

**ABBILDUNG 5** | DFT-optimierte Struktur des Pt/CeO<sub>2</sub>(111)-Modellkatalysators mit Pt-Einzelatomen (a) Seitenansicht, (b) Draufsicht und (c) spezifische Bindungsabstände sowie -winkel der optimierten Geometrie von CO an Ce-Atomen auf interstitiellem Pt, stabilisiert in der Subsurface-Region von CeO<sub>2</sub>(111).

ist, erhöht sich diese Stabilisierung auf -0,54 eV, wobei Pt eine Formalladung von +1,9 annimmt (Abbildung S4, Tabelle S1a,b).

In dieser ungewöhnlichen Zwischengitter-Geometrie (siehe Abbildung 5) ist das Pt-Atom unter der CeO<sub>2</sub>(111)-Oberfläche in einer vierfachen Koordination mit den umgebenden O<sup>2-</sup>-Ionen eingebettet und damit für CO unzugänglich. Infolgedessen wird ein nahegelegenes Ce<sup>4+</sup>-Oberflächenkation um 1,3 Å nach oben verschoben (siehe Abbildung 5c) und zusammen mit einem benachbarten Ce-Atom auf Ce<sup>3+</sup> reduziert (Abbildung S5). Dieser Redoxprozess begünstigt die Oxidation von Pt<sup>0</sup> zu Pt<sup>1.8+</sup>. CO bindet mit einer leicht geneigten Geometrie (74°) an die hervor-

stehende Ce<sup>3+</sup>-Stelle, und weist eine Adsorptionsenergie von E<sub>ads, CO</sub> = -0,29 eV sowie eine Schwingungsfrequenz von ν(CO) = 2174 cm<sup>-1</sup> (Tabelle 2) auf, was gut mit unseren experimentellen Daten übereinstimmt.

Bemerkenswerterweise stimmt der berechnete Oxidationszustand des Subsurface-Pt gut mit den XPS-Messungen überein, während das oberflächengebundene Pt weniger oxidiert bleibt. Darüber hinaus stellen wir fest, dass die CO-Adsorption an bestimmten positiv geladenen Pt-Einzelatomstellen auf der Oberfläche bei Bedeckungen von 0,12 und 0,25 ML – einschließlich der Konfigurationen mit einem oder zwei CO-Molekülen

pro Pt-Stelle – zu einer Rotverschiebung der berechneten Streckfrequenzen führt, was in deutlichem Kontrast zu unseren experimentellen Beobachtungen steht (siehe Tabelle 2).

Der Unterschied von 0,38 eV in der Stabilität von interstitiellem Pt in der Subsurface-Region zwischen 1/4 und 1/9 ML (Tabelle 1) resultiert aus Dehnung und Relaxation. In der kleineren (2×2)-Zelle behindern überlappende Verschiebungsfelder die Einbettung in der Subsurface-Region, während die größere (3×3)-Zelle Gitterverzerrungen besser ausgleicht und das Subsurface-Pt bei geringer Bedeckung stabilisiert.

Um die thermische Stabilität von Pt-Einzelatomen an CeO<sub>2</sub> zu bewerten, ist es unerlässlich, ihre Energien mit denen von Pt im Volumen als Referenzzustand zu vergleichen (siehe Tabelle 1). Auf dieser Grundlage sind alle untersuchten Konfigurationen – sowohl Oberflächen- als auch Subsurface-Konfigurationen – gegenüber Pt im Volumen thermodynamisch instabil. Das Pt in der Subsurface-Region ist jedoch durchweg stabiler als oberflächengebundene Pt-Atome, und diese relative Stabilität nimmt bei geringeren Bedeckungen weiter zu.

Die berechnete Aktivierungsbarriere für die Pt-Diffusion in die Subsurface-Zwischengitterstelle (2,03 eV, siehe Hintergrundinformationen, Abbildungen S6, S7) steht im Einklang mit dem nach der Abscheidung durchgeführten, milden Tempern bei 700 K, das mit den bei Ceroxid-basierten Katalysatoren verwendeten Temperaturen vergleichbar ist. Unter Annahme einer Standard-Anregungsfrequenz von 10<sup>13</sup> s<sup>-1</sup> wird erwartet, dass die Pt-Einbettung bei 700 K innerhalb einer Minute erfolgt, was deutlich unter der experimentellen Temperdauer liegt.

### 3 | Fazit

Unsere kombinierte IR-spektroskopische und DFT-Studie zeigt, dass – entgegen gängiger Annahmen – Pt-Einzelatome, die auf CeO<sub>2</sub>(111)-Oberflächen abgeschieden werden, bei niedriger Bedeckung nicht in nachweisbaren Mengen an der Oberfläche vorhanden sind, was mit einer Migration in Subsurface-Stellen übereinstimmt. Diese bisher unbekannt Konfiguration führt zu einer ausgeprägten, blauverschobenen CO-Schwingungsbande, die auf eine schwach gebundene CO-Spezies und eine minimale Rückdonation durch das eingebettete Pt-Atom hinweist. Thermodynamisch betrachtet wird davon ausgegangen, dass in Zwischengitterstellen eingebettetes Pt stabiler ist als oberflächengebundenes Pt, insbesondere bei niedriger Bedeckung – ein Trend, der sowohl experimentell als auch theoretisch gestützt wird. Diese Erkenntnisse definieren die strukturelle Landschaft von Einzelatom-Katalysatoren auf reduzierbaren Oxiden neu und unterstreichen, wie wichtig es ist, die Subsurface-Einbettung, insbesondere in Zwischengitterstellen, als intrinsischen Designparameter zu berücksichtigen. Angesichts der allgemeinen Gültigkeit von Spannungs-, Redox- und Koordinationseffekten auf verschiedenen Oxidträgern könnte eine ähnliche Subsurface-Zwischengitter-Stabilisierung auch bei anderen Metall-Oxid-Kombinationen auftreten [44]. Dies legt nahe, dass die Annahmen zur Oberflächenbindung bei der Entwicklung von Einzelatom-Katalysatoren der nächsten Generation neu überdacht werden müssen. Die katalytische Aktivität solcher

Subsurface-Zwischengitterstellen wird in zukünftigen Arbeiten an Pulverproben untersucht, da direkte katalytische Messungen an Einkristall-Modellsystemen nicht möglich sind.

---

### Danksagungen

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. Die Autoren danken dem Bundesland Baden-Württemberg für die Unterstützung durch bwHPC und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung unter dem Förderkennzeichen INST40/575-1FUGG (JUS-TUS2 Cluster, RVs bw17D011). Die Unterstützung durch die Helmholtz-Gesellschaft wird ebenfalls dankend anerkannt.

### Interessenkonflikte

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

### Erklärung zur Datenverfügbarkeit

The data that support the findings of this study are available in the Supporting Information of this article.

### Referenzen

1. B. Qiao, A. Wang, X. Yang, et al., “Single-atom Catalysis of CO Oxidation Using Pt1/FeOx,” *Nature Chemistry* 3, no. 8 (2011): 634–641, <https://doi.org/10.1038/nchem.1095>.
2. J. Hulva, M. Meier, R. Bliem, et al., “Unraveling CO Adsorption on Model Single-atom Catalysts,” *Science* 371, no. 6527 (2021): 375–379, <https://doi.org/10.1126/science.abe5757>.
3. X. X. Shi, Z. L. Wen, Q. Q. Gu, et al., “Metal-Support Frontier Orbital Interactions in Single-Atom Catalysis,” *Nature* 640 (2025): 668–675, <https://doi.org/10.1038/s41586-025-08747-z>.
4. Y. Zhai, D. Pierre, R. Si, et al., “Alkali-stabilized Pt-OHx Species Catalyze Low-temperature Water-gas Shift Reactions,” *Science* 329, no. 5999 (2010): 1633–1636, <https://doi.org/10.1126/science.1192449>.
5. L. Liu, U. Díaz, R. Arenal, G. Agostini, P. Concepción, and A. Corma, “Generation of Subnanometric Platinum With High Stability During Transformation of a 2D Zeolite Into 3D,” *Nature Materials* 16, no. 1 (2017): 132–138, <https://doi.org/10.1038/nmat4757>.
6. X. Cui, W. Li, P. Ryabchuk, K. Junge, and M. Beller, “Bridging Homogeneous and Heterogeneous Catalysis by Heterogeneous Single-Metal-Site Catalysts,” *Nature Catalysis* 1, no. 6 (2018): 385–397, <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0090-9>.
7. V. Muravev, G. Spezzati, Y.-Q. Su, et al., “Interface dynamics of Pd-CeO<sub>2</sub> Single-Atom Catalysts During CO oxidation,” *Nature Catalysis* 4, no. 6 (2021): 469–478, <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00621-1>.
8. L. Kang, B. Zhu, Q. Gu, et al., “Light-Driven Propane Dehydrogenation by a Single-atom Catalyst Under near-ambient Conditions,” *Nature Chemistry* 17 (2025): 890–896, <https://doi.org/10.1038/s41557-025-01766-3>.
9. X. Li, X. I. Pereira-Hernández, Y. Chen, et al., “Functional CeOx Nanoglues for Robust Atomically Dispersed Catalysts,” *Nature* 611, no. 7935 (2022): 284–288, <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05251-6>.
10. J. Jones, H. Xiong, A. T. DeLaRiva, et al., “Thermally Stable Single-atom Platinum-on-Ceria Catalysts via Atom Trapping,” *Science* 353, no. 6295 (2016): 150–154, <https://doi.org/10.1126/science.aaf8800>.
11. N. Daelman, M. Capdevila-Cortada, and N. López, “Dynamic Charge and Oxidation state of Pt/CeO<sub>2</sub> Single-atom Catalysts,” *Nature Materials* 18, no. 11 (2019): 1215–1221, <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0444-y>.

12. Q. Fu, H. Saltsburg, and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-gas Shift Catalysts," *Science* 301, no. 5635 (2003): 935–938, <https://doi.org/10.1126/science.1085721>.
13. A. Trovarelli and J. Llorca, "Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?," *ACS Catalysis* 7, no. 7 (2017): 4716–4735, <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01246>.
14. K. Ding, A. Gulec, A. M. Johnson, et al., "Identification of Active Sites in CO Oxidation and Water-Gas Shift Over Supported Pt Catalysts," *Science* 350, no. 6257 (2015): 189–192, <https://doi.org/10.1126/science.aac6368>.
15. A. Wang, J. Li, and T. Zhang, "Heterogeneous Single-atom Catalysis," *Nature Reviews Chemistry* 2, no. 6 (2018): 65–81, <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0010-1>.
16. A. M. Gänzler, M. Casapu, P. Vernoux, et al., "Tuning the Structure of Platinum Particles on Ceria In Situ for Enhancing the Catalytic Performance of Exhaust Gas Catalysts," *Angewandte Chemie International Edition* 56, no. 42 (2017): 13078–13082, <https://doi.org/10.1002/anie.201707842>.
17. L. Nie, D. Mei, H. Xiong, et al., "Activation of Surface Lattice Oxygen in Single-atom Pt/CeO<sub>2</sub> for Low-temperature CO Oxidation," *Science* 358, no. 6369 (2017): 1419–1423, <https://doi.org/10.1126/science.aao2109>.
18. Z. Zhang, J. Tian, Y. Lu, et al., "Memory-Dictated Dynamics of Single-atom Pt on CeO<sub>2</sub> for CO Oxidation," *Nature Communications* 14, no. 1 (2023): 2664, <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37776-3>.
19. D. Jiang, Y. Yao, T. Li, et al., "Tailoring the Local Environment of Platinum in Single-Atom Pt 1/CeO<sub>2</sub> Catalysts for Robust Low-Temperature CO Oxidation," *Angewandte Chemie International Edition* 133, no. 50 (2021): 26258–26266, <https://doi.org/10.1002/ange.202108585>.
20. F. Maurer, J. Jelic, J. Wang, et al., "Tracking the Formation, Fate and Consequence for Catalytic Activity of Pt Single Sites on CeO<sub>2</sub>," *Nature Catalysis* 3, no. 10 (2020): 824–833, <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00508-7>.
21. H. Jeong, O. Kwon, B. S. Kim, et al., "Highly Durable Metal Ensemble Catalysts With Full Dispersion for Automotive Applications Beyond Single-atom Catalysts," *Nature Catalysis* 3, no. 4 (2020): 368–375, <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0427-z>.
22. H. Wang, J. X. Liu, L. F. Allard, et al., "Surpassing the Single-Atom Catalytic Activity Limit Through Paired Pt-O-Pt Ensemble Built From Isolated PtI Atoms," *Nature Communications* 10, no. 1 (2019): 3808, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11856-9>.
23. B. B. Sarma, F. Maurer, D. E. Doronkin, and J.-D. Grunwaldt, "Design of Single-atom Catalysts and Tracking Their Fate Using Operando and Advanced X-ray Spectroscopic Tools," *Chemical Review* 123, no. 1 (2022): 379–444, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00495>.
24. B. Bohigues, S. Rojas-Buzo, D. Salusso, et al., "Overcoming Activity/Stability Tradeoffs in CO Oxidation Catalysis by Pt/CeO<sub>2</sub>," *Nature Communications* 16, no. 1 (2025): 7451, <https://doi.org/10.1038/s41467-025-62726-6>.
25. X. I. Pereira-Hernández, A. DeLaRiva, V. Muravev, et al., "Tuning Pt-CeO<sub>2</sub> Interactions by High-temperature Vapor-phase Synthesis for Improved Reducibility of Lattice Oxygen," *Nature Communications* 10, no. 1 (2019): 1358, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09308-5>.
26. M. Kottwitz, Y. Li, R. M. Palomino, et al., "Local Structure and Electronic state of Atomically Dispersed Pt Supported on Nanosized CeO<sub>2</sub>," *ACS Catalysis* 9, no. 9 (2019): 8738–8748, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02083>.
27. X. Tang, S. Ge, Y. Lv, et al., "Blocking the Operando Formation of Single-Atom Spectators by Interfacial Engineering," *Angewandte Chemie International Edition* 64 (2025): e202505507, <https://doi.org/10.1002/anie.202505507>.
28. H. Lei, N. Zhang, S. Hu, et al., "Thermally Triggered Redox Flexibility of Pt/CeO<sub>2</sub> Cluster Catalyst Against In-Situ Atomic Redispersion," *Angewandte Chemie International Edition* 64 (2025): e202509239, <https://doi.org/10.1002/anie.202509239>.
29. W. Wan, J. Geiger, N. Berdunov, et al., "Highly Stable and Reactive Platinum Single Atoms on Oxygen Plasma-Functionalized CeO<sub>2</sub> Surfaces: Nanostructuring and Peroxo Effects," *Angewandte Chemie International Edition* 61, no. 20 (2022): e202112640, <https://doi.org/10.1002/anie.202112640>.
30. D. Zhou, J. Wang, M. Jian, et al., "Fine-tuned Coordination Environment of Pt-Fe-Pt Active Site for Selective Heterogeneous Hydrogenation of Crotonaldehyde," *Chemistry* 11, no. 5 (2025): 102380, <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2024.11.018>.
31. C. Wöll, "Structure and Chemical Properties of Oxide Nanoparticles Determined by Surface-ligand IR Spectroscopy," *ACS Catalysis* 10, no. 1 (2019): 168–176, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04016>.
32. C. Yang, H. Idriss, Y. Wang, and C. Wöll, "Surface Structure and Chemistry of CeO<sub>2</sub> Powder Catalysts Determined by Surface-ligand Infrared Spectroscopy (SLIR)," *Accounts of Chemical Research* 57, no. 22 (2024): 3316–3326, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00529>.
33. P. G. Lustemberg, C. Yang, Y. Wang, C. Wöll, and M. V. Ganduglia-Pirovano, "Vibrational Frequencies of CO Bound to all Three Low-index Cerium Oxide Surfaces: A Consistent Theoretical Description of Vacancy-induced Changes Using Density Functional Theory," *Journal of Chemical Physics* 159, no. 3 (2023): 034704, <https://doi.org/10.1063/5.0153745>.
34. P. G. Lustemberg, P. N. Plessow, Y. Wang, et al., "Vibrational Frequencies of Cerium-oxide-bound CO: A Challenge for Conventional DFT Methods," *Physical Review Letter* 125, no. 25 (2020): 256101, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.256101>.
35. C. Yang, X. Yu, S. Heißler, et al., "Surface Faceting and Reconstruction of Ceria Nanoparticles," *Angewandte Chemie International Edition* 56 (2017): 375–379, <https://doi.org/10.1002/anie.201609179>.
36. C. Klücker, M. Balden, S. Lehwald, and W. Daum, "CO Stretching Vibrations on Pt (111) and Pt (110) Studied by Sumfrequency Generation," *Surface Science* 360, no. 1-3 (1996): 104–111.
37. A. Bourane, "Heats of Adsorption of the Linear CO Species on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Infrared Spectroscopy: Impact of the Pt Dispersion," *Journal of Catalysis* 218, no. 2 (2003): 447–452, [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00183-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00183-5).
38. J. Wang, E. Sauter, A. Nefedov, et al., "Dynamic Structural Evolution of Ceria-Supported Pt Particles: A Thorough Spectroscopic Study," *Journal of Physical Chemistry C* 126 (2022): 9051–9058, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02420>.
39. H. A. Aleksandrov, K. M. Neyman, K. I. Hadjiivanov, and G. N. Vayssilov, "Can the State of Platinum Species be Unambiguously Determined by the Stretching Frequency of an Adsorbed CO Probe Molecule?," *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, no. 32 (2016): 22108–22121, <https://doi.org/10.1039/C6CP03988J>.
40. C. Yang and C. Wöll, "Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy (IRRAS) Applied to Oxides: Ceria as a Case Study," *Surface Science* 749 (2024): 122550, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2024.122550>.
41. Y. Wang and C. Wöll, "IR Spectroscopic Investigations of Chemical and Photochemical Reactions on Metal Oxides: Bridging the Materials Gap," *Chemical Society Reviews* 46, no. 7 (2017): 1875–1932, <https://doi.org/10.1039/C6CS00914J>.
42. Y. Q. Su, Y. F. Wang, J. X. Liu, et al., "Theoretical Approach to Predict the Stability of Supported Single-Atom Catalysts," *ACS Catalysis* 9, no. 4 (2019): 3289–3297, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00252>.
43. D. Kunwar, S. L. Zhou, A. DeLaRiva, et al., "Stabilizing High Metal Loadings of Thermally Stable Platinum Single Atoms on an Industrial Catalyst Support," *ACS Catalysis* 9, no. 5 (2019): 3978–3990, <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04885>.
44. H. Qiu, F. Gallino, C. Di Valentin, and Y. Wang, "Shallow Donor States Induced by In-Diffused Cu in ZnO: A Combined HREELS and Hybrid

DFT Study,” *Physical Review Letter* 106, no. 6 (2011): 066401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.066401>.

### **Unterstützende Informationen**

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section.

**Unterstützende Datei 1:** ange72230-sup-0001-SuppMat.pdf.