

# Diffusion von Wasserstoff in Palladium-Nanopartikeln: entscheidende Begünstigung durch Kohlenstoff\*\*

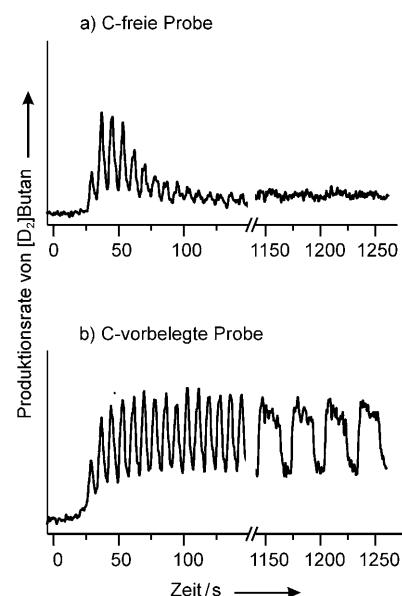
Konstantin M. Neyman\* und Swetlana Schauermann\*

Aktivierte Wasserstoffdiffusion unter die Oberfläche von Metallnanopartikeln ist der zentrale Elementarschritt in vielen wichtigen Prozessen, z.B. bei Wasserstoffspeicherung, -trennung und -detektion, oder bei der Entwicklung von schaltbaren Spiegeln und Brennstoffzellen. Im Bereich der heterogenkatalytischen Hydrierung von olefinischen C=C-Bindungen wird seit langer Zeit die Beteiligung von Wasserstoffspezies ( $H_{uo}$ ) diskutiert, die unter der Oberfläche von Metallpartikeln absorbiert sind.<sup>[1-3]</sup> Durch Kombination von Wasserstofftiefenprofilen mithilfe von NRA („Nuclear Reaction Analysis“) und transienten Molekularstrahlexperimenten an Pd-Nanopartikeln auf einem Träger als Modellkatalysatoren konnten wir kürzlich zeigen, dass die Anwesenheit von  $H_{uo}$  entscheidend für die Hydrierung von 2-Buten ist.<sup>[4]</sup> Erstaunlicherweise blieb dabei die Hydrierungsaktivität nur dann über längere Zeit erhalten, wenn kleine Mengen an Kohlenstoffablagerungen vorhanden waren.<sup>[4,5]</sup> Der Mechanismus dieses bemerkenswerten Phänomens ist bisher noch nicht bekannt. Es wurde vermutet, dass die C-Ablagerungen die H-Diffusion in den Zustand unter der Oberfläche, der die Hydrierungsaktivität maßgeblich bestimmt, erleichtern.<sup>[4]</sup> Zwei unterschiedliche mikroskopische Mechanismen wurden vorgeschlagen, um eine deutliche Verringerung der Aktivierungsbarriere für H-Diffusion unter die Oberfläche durch abgelagertes C zu erklären: 1) eine Schwächung der Bindungsstärke von Oberflächenwasserstoff und 2) eine lokale Aufweitung der Pd-Pd-Bindungen, die die Oberfläche für H durchlässiger macht.

Hier untersuchen wir den mikroskopischen Ursprung der C-induzierten Diffusion von H-Atomen unter die Oberfläche auf Pd(111)-Terrassen mithilfe von theoretischen Berechnungen. Wir haben insbesondere die Rolle der C-induzierten Aufweitung des Pd-Gitters in Bezug auf die H-Diffusion unter die Oberfläche erforscht, indem wir auf der Ebene

einzelner Atome flexible (111)-Flächen von Pd-Nanopartikeln mit einer ausgedehnten, lateral starren Pd(111)-Oberfläche verglichen. Unsere Rechnungen haben ergeben, dass C-Ablagerungen die H-Diffusion in die Region unter der Oberfläche von Pd-Nanopartikeln drastisch beschleunigen können, was hauptsächlich auf eine lokale Aufweitung der Pd-Pd-Bindungen und die damit verbundene Verringerung der Diffusionsbarriere zurückzuführen ist. Diese Effekte können die ungewöhnliche Förderung einer anhaltenden Hydrierung erklären, die experimentell beobachtet wurde. Dagegen sagen unsere Berechnungen für eine ausgedehnte Pd(111)-Oberfläche vorher, dass die H-Diffusion unter die Oberfläche durch C-Ablagerungen in diesem Fall wegen der lateralen Starrheit kaum erleichtert wird.

Abbildung 1 zeigt die Bildungsraten von  $[D_2]Butan$  aus der Reaktion von *cis*-2-Buten mit  $D_2$  auf einem ursprünglich C-freien (a) und einem C-bedeckten Modellkatalysator (b).



**Abbildung 1.** Die Geschwindigkeit der Hydrierung von *cis*-2-Buten bei 260 K auf den anfänglich mit  $D_2$  gesättigten sauberen (a) und C-vorbelegten (b)  $Pd/Fe_3O_4/Pt(111)$ -Modellkatalysatoren.

[\*] Prof. Dr. K. M. Neyman  
Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA)  
Pg. Lluís Companys, 23, 08010 Barcelona (Spanien)  
und  
Departament de Química Física i Institut de Química Teòrica i  
Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona  
c/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona (Spanien)  
E-Mail: konstantin.neymann@icrea.es

Dr. S. Schauermann  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: schauermann@fhi-berlin.mpg.de

[\*\*] Wir danken dem spanischen MICINN (Projekte FIS2008-02238, HA2006-0102) und der EU (COST-D41) für Unterstützung sowie Prof. H.-J. Freund und Dr. M. Wilde für wertvolle Diskussionen und Dipl.-Chem. W. Ludwig für die Übersetzung.

Etwa 7 nm große Pd-Nanopartikel wurden auf einem flachen  $Fe_3O_4/Pt(111)$ -Film nach einer etablierten Methode präpariert.<sup>[6]</sup> Die Kohlenstoffablagerungen auf den Pd-Partikeln wurden durch Heizen der mit *cis*-2-Buten und Deuterium bedeckten Probe auf 485 K<sup>[5]</sup> präpariert. Bei dieser Temperatur wurde – sowohl mit thermischer Desorptionsspektroskopie (TPD) also auch mit Infrarot-Reflektions-Absorpti-

onsspektroskopie (IRAS) – eine nahezu vollständige Dehydrierung des Olefins festgestellt. Für Reaktivitätsmessungen wurde der Katalysator zunächst einem dauerhaften D<sub>2</sub>-Fluss ausgesetzt, um die Partikel mit D zu sättigen. Anschließend wurde eine Sequenz von *cis*-2-Buten-Pulsen aus einer unabhängigen Strahlquelle gestartet, während die D<sub>2</sub>-Exposition aufrechterhalten wurde. Auf den C-freien Pd-Partikeln (Abbildung 1a) folgt nach einer anfänglichen Periode hoher Hydrierungsaktivität auf dem D-gestättigten Katalysator eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf Null unter stationären Bedingungen. Erstaunlicherweise verhindert die Ablagerung von Kohlenstoff die Unterdrückung der Hydrierung unter stationären Bedingungen und ermöglicht eine anhaltende Hydrierungsaktivität auf dem anfänglich hohen Niveau (Abbildung 1b). Es ist zu beachten, dass die Kohlenstoffablagerungen nur einen kleinen Teil der Oberfläche modifizieren und dass spektroskopische Beobachtungen<sup>[5]</sup> und Rechnungen<sup>[7]</sup> zeigen, dass hauptsächlich Kantenplätze der Pd-Nanopartikel besetzt werden, wo eine nahezu aktivierungslose Diffusion von C-Atomen unter die Oberfläche theoretisch vorhergesagt wurde.<sup>[8]</sup>

Die mikroskopischen Gründe für die abnehmende Hydrierungsaktivität auf dem sauberen Katalysator konnten durch eine Kombination von H-Tiefenprofilen mithilfe von NRA und transientes Molekularstrahlexperimenten bei unterschiedlichen H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Drücken ermittelt werden.<sup>[4]</sup> Die anfänglich hohe Hydierungsgeschwindigkeit auf sauberen Partikeln wurde durch die Gegenwart von D-Atomen im Partikelvolumen erklärt, die direkt nach der Sättigung durch den D<sub>2</sub>-Strahl verfügbar sind, deren Konzentration aber unter stationären Bedingungen nicht auf dem hohen Anfangsniveau gehalten werden kann. Wahrscheinlich ist dies eine Konsequenz aus der Konkurrenz zwischen dem aktivierte Prozess der H(D)-Diffusion unter die Oberfläche und dem H(D)-Verbrauch in der konkurrierenden H-D-Austauschreaktion von *cis*-2-Buten. Ein denkbarer Grund für die anhaltende Hydrierungsaktivität auf C-modifizierten Pd-Partikeln ist eine erleichterte H-Diffusion, die die Regeneration des H-Reservoirs im Volumen des Partikels unter stationären Bedingungen ermöglicht. Es wurde angenommen, dass Kohlenstoff die Aktivierungsbarriere für die H(D)-Diffusion unter die Oberfläche verringert und somit eine dauerhafte Hydrierung gewährleistet.<sup>[4]</sup>

Um diese Hypothese zu untersuchen, haben wir Dichtefunktionalrechnungen an kuboktaedrischen Pd<sub>79</sub>-Modellnanopartikeln durchgeführt, die eine realistische Beschreibung von Oberflächenwechselwirkungen größerer experimentell untersuchter Pd-Partikel auf Modellkatalysatoren ermöglichen.<sup>[9,10]</sup> Dies gilt insbesondere für Plätze nahe den Partikelkanten. Der Vergleich mit Pd(111)-„Slab“-Modellen (Ausschnitte eines ausgedehnten Pd-Festkörpers) aus einer (3 × 3)-Oberflächen-Elementarzelle und sechs Schichten (L)

von Pd-Atomen – Pd(111)9 × 6 L – wurde unternommen, um die Bedeutung der Beweglichkeit von Pd-Oberflächenatomen in Bezug auf die Diffusion von adsorbiertem H unter die Oberfläche aufzuklären.

Für eine niedrige Bedeckung  $\theta_H \rightarrow 0$ , bei der ein H-Atom mit der zentralen fcc-Position einer (111)-Fläche des Pd<sub>79</sub>-Partikels wechselwirkt, haben wir berechnet, dass H in der oktaedrischen Position (oss, H<sup>oss</sup>) – direkt unter der fcc-Position – um etwa 30 kJ mol<sup>-1</sup> weniger stabil ist als H<sup>fcc</sup> auf der Oberfläche (Tabelle 1). Auf Pd(111) sind die H<sup>fcc</sup>-Spezies noch stärker stabilisiert als H<sup>oss</sup>-Spezies, zudem ist die Bar-

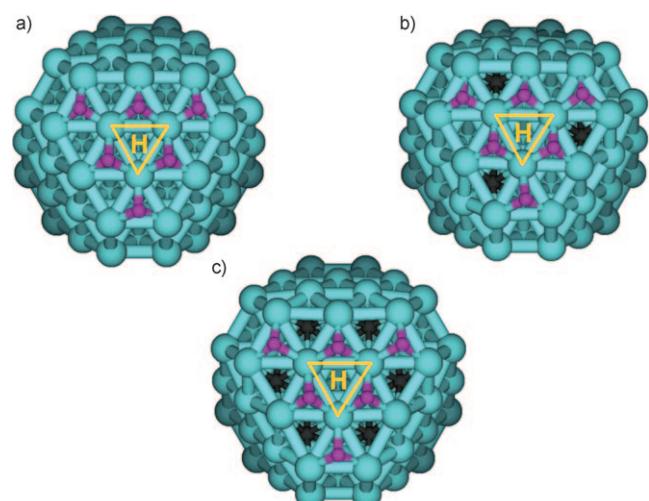
**Tabelle 1:** Energien von adsorbiertem H auf und unter der Oberfläche in Pd<sub>79</sub> sowie Aktivierungsbarrieren für die Diffusion unter die Oberfläche durch die zentrale Pd<sub>3</sub>-Einheit (siehe Abbildung 2).<sup>[a]</sup>

|  | Pd <sub>79</sub> | H <sup>hcp</sup> <sub>6</sub> Pd <sub>79</sub> | H <sup>hcp</sup> <sub>6</sub> Pd <sub>79</sub> C <sub>3</sub> | H <sup>hcp</sup> <sub>6</sub> Pd <sub>79</sub> C <sub>6</sub> |
|--|------------------|--|---|---|
| E <sub>ads</sub> (H <sup>fcc</sup> ) [kJ mol <sup>-1</sup> ] | -238 (-243)      | -201 (-155)                                    | -185 (-136)   | instabil  |
| ΔE <sup>#</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]                      | 29 (46)          | 17 (20)  | 2 (11)  | –   |
| E <sub>abs</sub> (H <sup>oss</sup> ) [kJ mol <sup>-1</sup> ] | -209 (-202)      | -206 (-199)                                    | -204 (-174)   | -187  |
| d <sub>bare</sub> [pm] <sup>[b,c]</sup>                      | 263 (275)        | 271 (275)                                      | 282 (275)   | 295   |
| d <sub>ads</sub> [pm] <sup>[b]</sup>                         | 269 (280)        | 275 (277)                                      | 288 (277)   | instabil  |
| d <sup>#</sup> [pm] <sup>[b]</sup>                           | 286 (291)        | 289 (288)                                      | 296 (288)   | –   |
| d <sub>ads</sub> [pm] <sup>[b]</sup>                         | 268 (285)        | 272 (277)                                      | 285 (277)   | 299   |

[a] In Klammern sind die Werte für die jeweiligen „Slab“-Modelle Pd(111)9 × 6 L angegeben; dabei wurde eine Monolagenbedeckung von 9 H<sup>hcp</sup>-Atomen pro Elementarzelle angenommen (anstelle von 6 H<sup>hcp</sup>-Atomen auf der (111)-Fläche eines Pd<sub>79</sub>-Partikels). [b] Pd-Pd-Abstände in der Pd<sub>3</sub>-Einheit. [c] Modelle ohne zentrale H<sup>fcc</sup>/H<sup>oss</sup>-Atome.

riere für die Diffusion unter die Oberfläche im Vergleich zu Pd<sub>79</sub> deutlich erhöht (um 17 kJ mol<sup>-1</sup>).

Abbildung 2 zeigt Pd<sub>79</sub>-Modelle, die einen realistischen Fall für eine H-Diffusion unter die Oberfläche auf der H-gesättigten Oberfläche ( $\theta_H \approx 1$  ML) beschreiben. In diesem Fall wurden 6 H<sup>hcp</sup>-Atome auf der (111)-Fläche platziert, und ein zusätzliches H-Atom wurde in die zentrale fcc-Position gesetzt. Für dieses H<sup>fcc</sup>-Atom wurden die Bindungsenergien



**Abbildung 2:** Pd<sub>79</sub>-Nanopartikel mit 6 H<sup>hcp</sup>-Atomen (a) sowie mit unter der Partikeloberfläche adsorbierten C-Atomen, Pd<sub>79</sub>C<sub>3</sub> (b) und Pd<sub>79</sub>C<sub>6</sub> (c). Die Dreiecke markieren die Pd<sub>3</sub>-Einheit, durch die die Diffusion des zentralen H<sup>fcc</sup>-Atoms unter die Oberfläche untersucht wurde. Pd türkis, C schwarz, H<sup>hcp</sup> pink, H<sup>fcc</sup>/H<sup>oss</sup> gelb.

und die Aktivierungsbarrieren für die Diffusion in die oss-Position direkt unter dem Oberflächenadsorptionsplatz sowohl auf C-freiem als auch auf C-bedecktem Pd<sub>79</sub> berechnet. Auf dem C-freien Nanopartikel H<sup>hcp</sup><sub>6</sub>Pd<sub>79</sub> (Abbildung 2a) ist das H<sup>oss</sup>-Atom unter der Oberfläche fast isoenergetisch mit dem Oberflächen-H<sup>fcc</sup>-Atom ( $E_{\text{abs}}(\text{H}^{\text{oss}}) = -206 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{\text{ads}}(\text{H}^{\text{fcc}}) = -201 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Für die H-Diffusion unter die Oberfläche wurde eine Aktivierungsbarriere von 17 kJ mol<sup>-1</sup> berechnet. Mit drei zusätzlichen C-Atomen im Bereich direkt unter der Partikeloberfläche (Abbildung 2b) wurde die H<sup>oss</sup>-Position eindeutig energetisch gegenüber der Oberflächenposition bevorzugt ( $E_{\text{abs}}(\text{H}^{\text{oss}}) = -204 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_{\text{ads}}(\text{H}^{\text{fcc}}) = -185 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), sodass die thermodynamische Triebkraft für die H-Diffusion unter die Oberfläche identifiziert werden konnte, die hauptsächlich durch die schwächere Adsorption der Oberflächen-H-Atome entsteht. Des Weiteren ist die Aktivierungsbarriere für diesen Prozess, ungefähr 2 kJ mol<sup>-1</sup>, nahezu verschwunden. Bei einer typischen Reaktionstemperatur von 250–260 K resultiert eine solche Verringerung der Aktivierungsbarriere in einer um drei Größenordnungen schnellere H-Diffusion unter die Oberfläche als bei C-freien Partikeln. Die Begünstigung von H<sub>uo</sub> ist auf dem Pd<sub>79</sub> mit 6 C-Atomen noch deutlicher (Abbildung 2c). In diesem Fall war es nicht möglich, ein H-Atom auf der fcc-Oberflächenposition zu stabilisieren, statt dessen wurde spontan die oss-Position besetzt.

Diese Tendenz kann durch eine C-induzierte Verzerrung des Pd-Clusters erklärt werden, die die H-Diffusion unter die Oberfläche begünstigt. Hierzu haben wir die mittlere Pd-Pd-Bindungslänge  $d$  der zentralen Pd<sub>3</sub>-Einheit nahe der Diffusionsstelle analysiert (gelbes Dreieck in Abbildung 2, siehe Tabelle 1). Auf C-freiem Pd<sub>79</sub> verlängert die H<sup>hcp</sup><sub>6</sub>-Adsorptionslage die Pd-Pd-Bindung  $d_{\text{bare}}$  um 8 pm. 3 und 6 C-Atome auf H<sup>hcp</sup><sub>6</sub>Pd<sub>79</sub> führen zu einer weiteren Vergrößerung von  $d_{\text{bare}}$  um 11 bzw. 24 pm, was darauf hindeutet, dass die Einlagerung von C das Pd-Gitter beträchtlich aufweiten kann.

Zwischen der Aktivierungsbarriere  $\Delta E^\ddagger$  für die H-Diffusion unter die Oberfläche und der Pd-Pd-Bindungslänge im Übergangszustand (ÜZ)  $d^\ddagger$  besteht eine deutliche Korrelation: Die Pd<sub>3</sub>-Einheit mit der größten Ausdehnung im C-beckten H<sup>hcp</sup><sub>6</sub>Pd<sub>79</sub>C<sub>3</sub>-Cluster mit  $d^\ddagger = 296 \text{ pm}$  entspricht der niedrigsten Aktivierungsenergie (quasi null). Für weniger ausgedehnte Konfigurationen ohne C ( $\Delta E^\ddagger = 17 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d^\ddagger = 289 \text{ pm}$ ) und ohne H<sup>hcp</sup><sub>6</sub> ( $\Delta E^\ddagger = 29 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d^\ddagger = 286 \text{ pm}$ ) steigt  $\Delta E^\ddagger$  deutlich an. Diese Korrelation zeigt, dass für einen ÜZ niedriger Energie Platz in Form einer großen Pd<sub>3</sub>-Öffnung benötigt wird und dass C-Atome in der nahen Umgebung effektiv zur Aufweitung der Pd-Pd-Bindungen beitragen; die H-Adsorptionslage führt zu einem ähnlichen Effekt, der jedoch weniger stark ausgeprägt ist. In dem H<sup>hcp</sup><sub>6</sub>Pd<sub>79</sub>C<sub>6</sub>-Modell mit sechs Kohlenstoffatomen ist die ursprüngliche Pd<sub>3</sub>-Öffnung mit  $d_{\text{bare}} = 295 \text{ pm}$  schon fast so groß wie  $d^\ddagger$  für den niedrigstliegenden ÜZ. Somit erfolgt die H-Diffusion unter die Oberfläche spontan. Dieses Ergebnis stützt unsere Hypothese, dass eine C-induzierte lokale Aufweitung des Gitters von Pd-Nanopartikeln mit relativ flexiblen Pd-Pd-Bindungen eine wichtige Rolle bei der H-Diffusion unter die Oberfläche spielt.

Unsere analogen Daten für den „Slab“ (Tabelle 1) zeigen, dass die C-induzierte Begünstigung der H-Diffusion unter die Oberfläche auf der ausgedehnten, lateral starren Pd(111)-Oberfläche deutlich schwächer ausgeprägt ist. Wegen höherer Barrieren für die C-Diffusion unter die Oberfläche auf Pd(111)-Flächen als an kantennahen Plätzen auf Pd-Partikeln<sup>[8]</sup> ist für die ausgedehnte Pd(111)-Oberfläche – im Vergleich zu Pd-Nanopartikeln – nur eine begrenzte Begünstigung der H-Diffusion unter die Oberfläche durch coadsorbiertes C zu erwarten. C unter der Oberfläche in Pd<sub>79</sub> verändert nach unseren Rechnungen die Positionen der Pd-Atome in der zweiten Koordinationssphäre deutlich, was zu einer Vergrößerung einiger Pd-Pd-Abstände, die die übernächsten Nachbarn der C-Atome involviert, um bis zu 10 pm führt. Somit werden nicht nur die Pd-Oberflächenlagen von (111)-Flächen durch C unter der Oberfläche deutlich durchlässiger für H, sondern dieser Effekt betrifft auch in einem erkennbaren Maß die zweite Pd-Lage, und vermutlich auch die nächsttiefere, was die H-Diffusion in das Partikelvolumen erleichtert.

Wir haben gezeigt, dass Kohlenstoffspezies die H-Diffusion unter die Oberfläche drastisch beschleunigen können, indem sie die Aktivierungsbarriere für diesen Prozess herabsetzen, was somit die ungewöhnliche Begünstigung einer anhaltenden Hydrierungsaktivität erklären kann, die experimentell beobachtet wurde. Unsere Rechnungen deuten darauf hin, dass diese Begünstigung teilweise von einer merklichen Destabilisierung von oberflächengebundenen H-Atomen auf Pd-Nanopartikeln in Gegenwart von C herröhrt. Der weit wichtigere Effekt ist aber, dass eine C-induzierte Aufweitung der Oberflächenöffnungen für das Eindringen von H in die darunterliegende Region stattfindet, was zu einer starken Verringerung bis hin zum Verschwinden der Aktivierungsbarrieren führt. Somit belegen unsere Daten die Flexibilität von Atomen in der Nähe von Partikelkanten, die – im Unterschied zu intrinsisch starren regulären Plätzen auf Einkristalloberflächen – eine wichtige Rolle in der H-Diffusion unter die Partikeloberfläche spielen.

## Methoden

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Ebene-Wellen-VASP<sup>[11]</sup>-Programm unter Nutzung von lokaler (LDA; VWN-Austausch-Korrelations-Dichtefunktional<sup>[12]</sup>) und generalisierter Gradientennährungen (GGA; RPBE-Dichtefunktional<sup>[13]</sup>) durchgeführt. Die Basissätze mit einer kinetischen Energie der ebenen Welle bis 415 eV wurden verwendet. Der Einfluss der Pd1s<sup>2</sup>-4p<sup>6</sup>- und der C1s<sup>2</sup>-Rumpfelektronen auf die Valenzelektronendichte wurde durch die „Projector-augmented wave“(PAW)-Methode berücksichtigt.<sup>[14]</sup> Ein 5 × 5 × 1-k-Punkt-Gitter wurde für die sechslagigen Pd(111)-„Slab“-Modelle mit einer 3 × 3-Oberflächen-Elementarzelle verwendet; Rechnungen für die Pd<sub>79</sub>-Nanopartikeln und für Komplexe mit H und C auf dem Cluster wurden am  $\Gamma$ -Punkt durchgeführt. Wechselwirkungen von H-Atomen mit sauberen und C-beckten Pd<sub>79</sub>-Clustern wurden für die vollständig optimierten Strukturen berechnet, nur für die „Slab“-Modelle wurden die zwei tiefsten Atomlagen an den experimentell bestimmten Positionen fixiert. Die geometrische Relaxation wurde beendet, wenn alle auf die Atome wirkenden verbleibenden Kräfte weniger als 0.015 eV Å<sup>-1</sup> betragen. Die ÜZ wurden durch Prüfung einzelner Punkte entlang des Pfades, der Adsorptions- und Absorptionskonfigurationen verbindet, gesucht, wobei die Höhe des H-Atoms über der Pd<sub>3</sub>-Oberflächeneinheit konstant gehalten wurde.

Die Strukturen nahe des ÜZ wurden mit einer Quasi-Newton-Methode weiter verfeinert. Der maßgebende Charakter der Adsorptions- und Absorptionsminima und der ÜZ wurde durch Analyse der Schwingungsfrequenzen der H-Atome bestimmt. Alle Bindungs- und Aktivierungsenergien, die um die Nullpunktsenergie von H korrigiert wurden, wurden anhand einzelner Punkte für die optimierten Strukturen auf dem VWN-Niveau mit dem RPBE-Funktional berechnet.<sup>[13]</sup> Auf diese Weise wurde einer erkennbaren Überschätzung der Pd-Pd-Bindungslänge bei einer GGA-Strukturoptimierung<sup>[9,15]</sup> und der damit einhergehenden künstlich erhöhten Durchlässigkeit von Pd für H-Atome entgegengewirkt. Unsere Referenzrechnungen mit dem RPBE-Funktional auch für die Strukturoptimierung bestätigten eine etwas höhere Durchlässigkeit der Pd-Substrate für H. Allerdings blieben alle unsere Beobachtungen bezüglich der H-Diffusion unter die Oberfläche in Anwesenheit von C die gleichen, wie die durch die kombinierte RPBE/VWN-Beschreibung erhaltenen.

Die Molekularstrahlexperimente wurden am Fritz-Haber-Institut (Berlin) in einem UHV-Aufbau durchgeführt, der bereits zuvor im Detail beschrieben wurde.<sup>[16]</sup> Eine zweifach-differentiell gepumpte Effusivquelle mit Mehrkanalplatte wurde für die D<sub>2</sub>-Zufuhr verwendet. Ein Überschallstrahl, der durch die Überschallexpansion in einer dreifach-differentiell gepumpten Quelle entsteht und mit einem magnetisch geschalteten Nadelventil sowie einem vollautomatischen Verschluss moduliert werden kann, wurde für die Exposition mit *cis*-2-Buten (Aldrich, >99 %) verwendet. Mithilfe eines vollautomatisierten Quadrupolmassenspektrometers (ABB Extrel) wurden kontinuierlich die Partialdrücke der Reaktanten (*cis*-2-Buten, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-Fragment detektiert bei 41 a.m.u.) und der Produkte ([D<sub>2</sub>]Butan, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>D<sub>2</sub>-Fragment bei 45 a.m.u.) verfolgt. Diese Daten wurden um den natürlichen <sup>13</sup>C-Anteil korrigiert.

Der ca. 100 Å dünne Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Film wurde auf einem Pt(111)-Einkristall durch wiederholtes Verdampfen von Fe (>99.99 %, Goodfellow) und anschließende Oxidation präpariert (siehe Lit. [6,17] für Details). Die Pd-Partikel (>99.9 %, Goodfellow) wurden durch UHV-Deposition mit einem kommerziellen Verdampfer (Focus, EFM 3, Fluss wurde mit Quarzmikrowaage kalibriert) bei einer Probentemperatur von 115 K präpariert. Die Pd-Bedeckung betrug 2.7 × 10<sup>15</sup> Atome cm<sup>-2</sup> und die daraus resultierende Oberfläche wurde durch einige Zyklen von Sauerstoff- (8 × 10<sup>-7</sup> mbar für 1000 s) und CO-Exposition (8 × 10<sup>-7</sup> mbar für 3000 s) bei 500 K stabilisiert.<sup>[6]</sup> Für die Präparation von Kohlenstoff wurden 2 Langmuir (1 L = 10<sup>-6</sup> Torrs) *cis*-2-Buten auf den mit H (oder D) gesättigten Pd-Clustern bei 100 K adsorbiert und zur Zersetzung auf 485 K geheizt (siehe Lit. [4,5] für Details).

Eingegangen am 23. August 2009,  
veränderte Fassung am 17. November 2009  
Online veröffentlicht am 20. Mai 2010

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Hydrierungen · Kohlenstoff · Metallnanopartikel · Oberflächenchemie

- [1] G. C. Bond, *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*, Springer, New York, **2005**.
- [2] A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Angew. Chem. 2005*, **117**, 635–637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, **44**, 629–631.
- [3] D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **2008**, **320**, 86–89.
- [4] M. Wilde, K. Fukutani, W. Ludwig, B. Brandt, J.-H. Fischer, S. Schauermann, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2008**, **120**, 9430–9434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, **47**, 9289–9293.
- [5] B. Brandt, J.-H. Fischer, W. Ludwig, J. Libuda, F. Zaera, S. Schauermann, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2008**, **112**, 11408–11420.
- [6] T. Schalow, B. Brandt, D. E. Starr, M. Laurin, S. Schauermann, S. K. Shaikhutdinov, J. Libuda, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2006**, **107**, 189–196.
- [7] I. V. Yudanov, A. V. Matveev, K. M. Neyman, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, **130**, 9342–9352.
- [8] F. Viñes, C. Loschen, F. Illas, K. M. Neyman, *J. Catal.* **2009**, **266**, 59–63.
- [9] I. V. Yudanov, R. Sahnoun, K. M. Neyman, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **2002**, **117**, 9887–9896.
- [10] F. Viñes, A. Desikumastuti, T. Staudt, A. Görling, J. Libuda, K. M. Neyman, *J. Phys. Chem. C* **2008**, **112**, 16539–16549.
- [11] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, **54**, 11169–11186.
- [12] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, **58**, 1200–1211.
- [13] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **1999**, **59**, 7413–7421.
- [14] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, **50**, 17953–17979.
- [15] F. Viñes, F. Illas, K. M. Neyman, *Angew. Chem.* **2007**, **119**, 7224–7227; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, **46**, 7094–7097.
- [16] J. Libuda, I. Meusel, J. Hartmann, H.-J. Freund, *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, **71**, 4395–4408.
- [17] C. Lemire, R. Meyer, V. Henrich, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2004**, **572**, 103–114.