

CO₂-Aktivierung durch ZnO unter Bildung eines ungewöhnlichen dreizähligen Oberflächencarbonats**

Yuemin Wang,* Roman Kováčik, Bernd Meyer,* Konstantinos Kotsis, Dorothee Stodt, Volker Staemmler, Hengshan Qiu, Franziska Traeger, Deler Langenberg, Martin Muhler und Christof Wöll*

Die Aktivierung von CO₂ ist eines der wichtigsten Themen in der Katalyse.^[1] So wurden zum Beispiel zur Hydratation von CO₂ durch Carboanhydrase, einem der einfachen durch Zinkenzyme katalysierten Prozesse, umfangreiche mechanistische und theoretische Studien durchgeführt, speziell zur Wechselwirkung von CO₂ mit Zn–OH.^[2–5] Auch in der heterogenen Katalyse ist ein grundlegendes Verständnis der Oberflächenchemie von CO₂ von großer Bedeutung; das Interesse reicht von der Entwicklung neuer Prozesse für eine Einlagerung dieses Treibhausgases bis zur Methanolsynthese aus Synthesegas (CO/CO₂/H₂) über Cu/ZnO-Katalysatoren.^[6] Frühere Untersuchungen zur CO₂-Adsorption konzentrierten sich auf saubere Metalloberflächen, auf denen in der Regel eine CO₂-Aktivierung über die Bildung einer gewinkelten CO₂^{δ-}-Spezies erfolgt.^[7–9] Für oxidische Oberflächen stehen deutlich weniger Informationen zur Verfügung. Dieses Defizit ist zu einem großen Teil auf die geringe elektrische Leitfähigkeit vieler Oxide zurückzuführen, die die Anwendung elektronenspektroskopischer Methoden erheblich erschwert. Besonders schwerwiegend ist hierbei das Fehlen von Informationen zu Molekülschwingungen aus der hochauflösenden

Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS). Die Anwendung der HREELS-Methode an Oxidoberflächen ist – außer durch die mangelnde elektrische Leitfähigkeit – stark durch die sehr intensiven Substratanregungen (Fuchs-Kliever-Phononen^[10]) in den experimentellen Spektren eingeschränkt, die die Beobachtung der relativ schwachen Schwingungsmoden adsorbierter Spezies erheblich erschweren.

Hier stellen wir die Ergebnisse einer systematischen experimentellen und theoretischen Studie zur Wechselwirkung von CO₂ mit der gemischt-terminierten ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche vor. Im Unterschied zu anderen Oxiden ist ZnO ausreichend leitfähig, sodass elektronenbasierte Methoden ohne signifikante Aufladungsprobleme angewendet werden können. Die Resultate verschiedener experimenteller Techniken, darunter HREELS, thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Heliumatomstreuung (HAS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), belegen ein komplexes Szenario für die CO₂-Adsorption, das zwei unterschiedliche geordnete Adsorbatphasen einschließt. Mithilfe zweier verschiedener theoretischer Methoden – der auf periodische Systeme angewendeten Dichtefunktionaltheorie (DFT) und wellenfunktionsbasierten quantenchemischen Rechnungen für Cluster – konnte gezeigt werden, dass das früher vorgeschlagene Modell einer zweizähligen Bindung von CO₂ an diese ZnO-Oberfläche^[11] revidiert werden muss. Die Ergebnisse unserer Studie belegen, dass die Adsorption von CO₂ sogar unterhalb von 100 K zur Bildung einer außergewöhnlichen dreizähligen Carbonatspezies führt, bei der die beiden O-Atome des CO₂-Moleküls fast äquivalent an zwei verschiedene Zn-Oberflächenatome gebunden sind.

In einer ersten Serie von Experimenten wurde das Phasendiagramm der CO₂-Adsorbatlagen auf diesem ZnO-Substrat mithilfe von HAS untersucht. Bei dieser Technik werden neutrale He-Atome mit thermischer Energie verwendet, sodass grundsätzlich keine Aufladungsprobleme auftreten. Diese außerordentlich empfindliche Oberflächenanalysemethode^[12–14] wurde bereits erfolgreich in früheren Untersuchungen zur Bestimmung des Phasendiagramms von H₂O auf derselben Oberfläche eingesetzt.^[15] Die HAS-Daten zeigen, dass sich nach Belegen der Probe mit einer sehr kleinen CO₂-Menge in zwei Schritten (zuerst mit 4 L bei 260 K und dann 8 L bei 120 K) eine gut geordnete (2 × 1)-Phase bildet (Abbildung 1, Kurve b). Nach Sättigung der Oberfläche mit CO₂ verschwindet diese (2 × 1)-Struktur, und eine (1 × 1)-Phase entsteht. Die in Abbildung 1 c gezeigten Daten stammen von

[*] Dr. Y. Wang
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I und
Lehrstuhl für Technische Chemie
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14182
E-Mail: wang@pc.ruhr-uni-bochum.de
R. Kováčik, Dr. B. Meyer, Dr. K. Kotsis, D. Stodt,
Prof. Dr. V. Staemmler
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14045
E-Mail: bernd.meyer@theochem.ruhr-uni-bochum.de
H. Qiu, Dr. F. Traeger, D. Langenberg, Prof. Dr. C. Wöll
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14182
E-Mail: woell@pc.ruhr-uni-bochum.de
Prof. Dr. M. Muhler
Lehrstuhl für Technische Chemie
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse“ durchgeführt. Rechenzeiten wurden vom HLRS (Stuttgart) und von Bovilab@RUB (Bochum) zur Verfügung gestellt. H.Q. dankt dem IMPRS von SurMat für ein Forschungsstipendium.

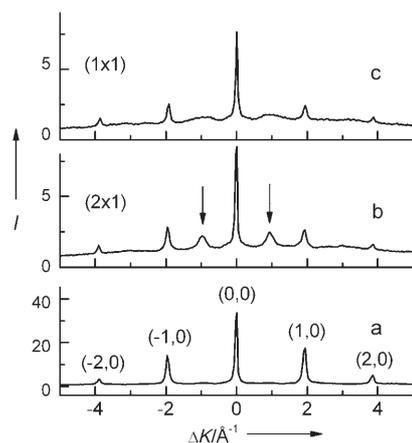


Abbildung 1. He-Atom-Winkelverteilungen in Richtung des $[1\bar{2}10]$ -Azimuts mit einem Einfallswellenvektor von 7.8 \AA^{-1} , gemessen an der sauberen $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche (Kurve a), nach Dosierung einer kleinen CO_2 -Menge (Kurve b, siehe Text) und nach Sättigung mit CO_2 (Kurve c).

einer fast gesättigten (1×1) -Phase, wobei durch kleine verbliebene Bereiche mit (2×1) -Periodizität noch schwache und sehr breite halbzahlige Beugungsreflexe zu erkennen sind. Die (2×1) -Periodizität wurde auch in LEED-Daten beobachtet, wogegen sich das LEED-Beugungsbild der gesättigten (1×1) -Phase aufgrund ähnlicher Wirkungsquerschnitte nicht von dem der sauberen Oberfläche unterscheidet. Ein vereinfachtes Phasendiagramm von CO_2 auf dieser gemischt-terminierten ZnO -Oberfläche ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

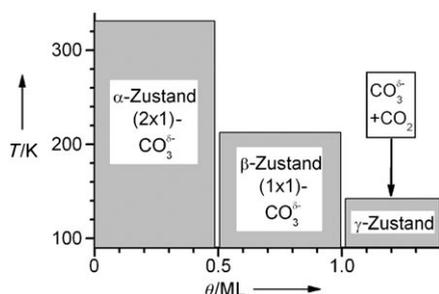


Abbildung 2. Schematisches Phasendiagramm von CO_2 auf der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche.

In TDS-Messungen werden drei Desorptionsmaxima bei 325, 200 und 125 K beobachtet, die auf das Vorhandensein von drei verschiedenen Adsorbatzuständen – α , β und γ – schließen lassen (Abbildung 3). Darüber hinaus zeigen die TDS-Daten, dass bei der Umwandlung der β - in die α -Phase etwa 0.5 Monolagen (ML) CO_2 desorbiert werden, da die Flächen unter den β - und α -Desorptionspeaks fast identisch sind. Gleichzeitig belegen die parallel durchgeführten LEED-Messungen, dass die Desorption des β -Zustandes mit einer Änderung der Oberflächenstruktur von einer (1×1) - zu einer (2×1) -Phase einhergeht. Die schwachen TDS-Peaks bei 240 und 295 K werden auf die Wechselwirkung von CO_2 mit Oberflächendefekten zurückgeführt.

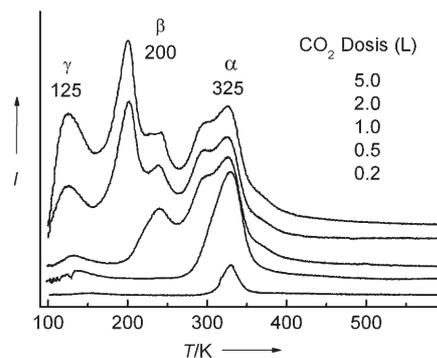


Abbildung 3. TDS-Daten zu CO_2 für unterschiedliche CO_2 -Belegungen auf $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ bei 95 K. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 1 K s^{-1} .

Mithilfe der Schwingungsspektroskopie konnte die CO_2 -haltige Spezies eindeutig identifiziert werden. Ein typischer Satz von HREELS-Daten der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche nach unterschiedlicher Dosierung von CO_2 bei 95 K ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Rohdaten des Spek-

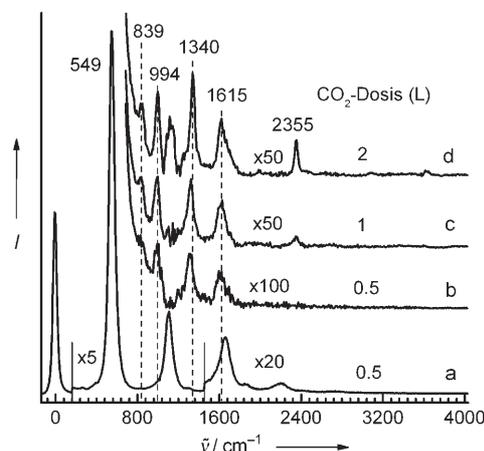


Abbildung 4. HREELS-Daten nach CO_2 -Adsorption auf $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ bei 95 K. Die in Kurve a dargestellten Rohdaten werden durch intensive Fuchs-Kliewer-Phononen dominiert. Die entfaltenen Spektren sind in den Kurven b–d gezeigt. In Kurve d ist das Fuchs-Kliewer-Phonon bei 1113 cm^{-1} trotz Entfaltung nicht vollständig entfernt. Alle Spektren wurden in spekularer Geometrie bei einem Einfallswinkel von 55° , einer Primärenergie von 10 eV und einer Oberflächentemperatur von 95 K gemessen.

trums (Abbildung 4 a) werden durch eine intensive Phononanregung bei 549 cm^{-1} und durch die entsprechenden Oberschwingungen dominiert.^[16–19] Durch einen Fourier-Entfaltungsprozess lassen sich die Oberschwingungen fast vollständig aus dem Spektrum entfernen, wodurch die Banden der CO_2 -Adsorption sichtbar werden (Abbildung 4 b–d). Interessanterweise werden für die α - und die β -Phase sehr ähnliche Schwingungsspektren gemessen. Die HREELS-Daten in Abbildung 4 zeigen die für Carbonatspezies typischen Frequenzen:^[20,21] eine „Out-of-plane“-Biegemode $\pi(\text{CO}_3)$ bei 839 cm^{-1} und drei C-O-Streckmoden bei 994 , 1340 und 1615 cm^{-1} . Um die Schwingungen der $\text{CO}_3^{\delta-}$ -

Spezies eindeutig zu identifizieren, wurden auch Experimente mit dem Isotopologen $C^{18}O_2$ durchgeführt. HREELS-Daten für eine Beladung mit 5 L bei 95 K zeigen Banden bei 831, 976, 1311 und 1601 cm^{-1} , die genau die für eine $C^{18}O_2^{16}O^{\delta-}$ -Carbonatspezies erwarteten Isotopenverschiebungen aufweisen.

Nach Belegen der $ZnO(10\bar{1}0)$ -Oberfläche mit $C^{18}O_2$ bei 95 K wird in den TDS-Messungen eine $C^{18}O^{16}O$ -Desorption aus den α - und β -Zuständen, aber nicht aus dem γ -Zustand beobachtet. Dieser Befund belegt einen Isotopenaustausch mit dem Substrat, was eindeutig auf eine sehr starke Bindung zwischen CO_2 und ZnO -Oberfläche hinweist. Nach Sättigung der α - und β -Zustände bildet sich eine neue Phase (γ -Zustand, siehe Abbildung 3), die nur schwach gebundene CO_2 -Moleküle enthält. Ein Desorptionsmaximum bei 125 K im TDS und das Auftreten einer neuen Bande bei 2355 cm^{-1} in den HREELS-Daten (Abbildung 4) sind charakteristisch für zusätzliches, nur schwach physisorbiertes, lineares CO_2 .

Das Vorliegen einer α - und einer β -Phase mit unterschiedlicher Periodizität scheint zunächst auf eine thermisch aktivierte Chemisorbatbildung hinzuweisen. Diese Erklärung ist jedoch im Widerspruch zu den schwingungsspektroskopischen Daten, denn nach dem Tempern der Probe werden keine neuen Banden beobachtet. Die molekularen Spezies in den beiden verschiedenen Phasen müssen somit identisch oder mindestens sehr ähnlich sein.

Um die Atompositionen in den adsorbierten CO_2 -Moleküle zu bestimmen, wurden periodische Ab-initio-DFT-Rechnungen durchgeführt (für Details siehe Lit. [22]). Verschiedene CO_2 -Bindungsgeometrien und CO_2 -Bedeckungen, die von isolierten Molekülen bis hin zur vollen Monoschicht reichen, wurden systematisch betrachtet. Bemerkenswerterweise ergaben diese Untersuchungen, dass nur eine einzige stabile CO_2 -Adsorptionsgeometrie existiert, die für alle CO_2 -Bedeckungen nahezu identisch ist. Bei dieser CO_2 -Struktur handelt es sich nicht, wie von Davis et al.^[11] vorgeschlagen, um eine zweizählige Spezies, sondern um ein dreizähliges Oberflächencarbonat, bei dem das C-Atom direkt an ein Oberflächen-O-Atom bindet und die beiden O-Atome des CO_2 -Moleküls mit den benachbarten Zn-Atomen kovalente Bindungen bilden. Die Zn-O-Bindungslängen sind dabei nur geringfügig größer als im ZnO -Kristall (Abbildung 5a und b). Die Ergebnisse der Rechnungen für die Bindungslängen und -winkel dieses Oberflächencarbonats sind in Abbildung 5b dargestellt. Durch die Carbonatbildung wird die Zn-O-Bindung des Oberflächendimers unter dem Carbonat-Ion relativ zur nichtbelegten Oberfläche von 1.98 auf 2.15 Å gedehnt, und die Positionen der O- und Zn-Oberflächenatome relaxieren relativ stark. Die für diese Verzerrung des ZnO -Gitters benötigte Energie kompensiert die durch Bildung zweier zusätzlicher Zn-O-Bindungen gewonnene Bindungsenergie zu einem großen Teil, sodass die Gesamtbindungsenergie der dreizähligen Spezies mit derjenigen einzähliger Carbonatspezies vergleichbar ist, wie sie z. B. auf $RuO_2(110)$ vorliegen.^[20,21]

Diese dreizählige CO_2 -Adsorption wird auch in quantenchemischen Clusterrechnungen gefunden. Eine genaue Analyse der Ladungsverteilung und der Position der O1s-Rumpfniveaus deutet auf eine signifikante Ladungsübertra-

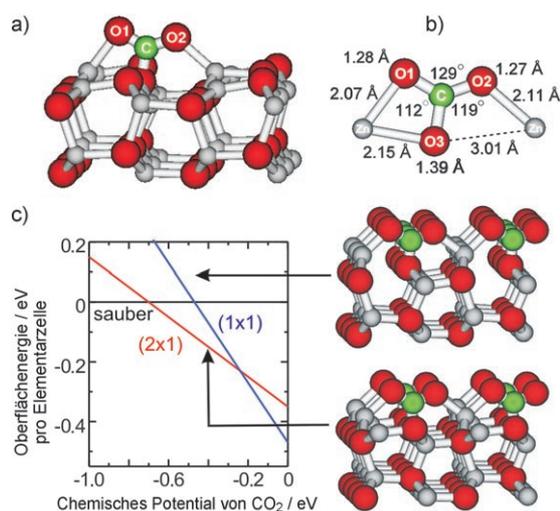


Abbildung 5. a,b) Seitenansicht der Struktur eines durch CO_2 -Adsorption gebildeten isolierten Carbonat-Ions auf der $ZnO(10\bar{1}0)$ -Oberfläche; c) relative thermodynamische Stabilität der beiden CO_2 -Adsorbatphasen (halbe und ganze Monoschicht).

gung auf die O-Atome des adsorbierten CO_2 -Moleküls hin und belegt dadurch, dass die Adsorption von CO_2 zur Bildung eines negativ geladenen Carbonat-Ions führt. Diese Ladungsübertragung und die weitgehende Äquivalenz der O-Atome im Adsorbatkomplex werden auch durch die XPS-Daten bestätigt, die eine einheitliche Verschiebung des O1s-Rumpfniveaus gegenüber dem des Substrat-Sauerstoffatoms um 1.8 eV zeigen.

Um Aussagen über die thermodynamische Stabilität der Adsorbatphasen zu erhalten, wurden die berechneten Bindungsenergien für die CO_2 -Moleküle bei unterschiedlichen Bedeckungen in die entsprechenden Änderungen der ZnO -Oberflächenenergien umgerechnet (für Details siehe Lit. [23]). Temperatur- und Druckbedingungen werden dabei durch das chemische Potential der CO_2 -Moleküle repräsentiert. Die Ergebnisse dieser thermodynamischen Analyse sind in Abbildung 5c dargestellt: Bei hohem chemischem Potential für CO_2 (niedrige Temperatur, hoher Druck) ist die gesättigte (1x1)-Monoschicht mit einer Bindungsenergie von 0.47 eV pro CO_2 -Molekül die thermodynamisch stabilste Phase. Mit abnehmendem chemischem Potential (steigende Temperatur, geringerer Druck) gewinnt jedoch die halbe Monoschicht mit einer (2x1)-Periodizität, die eine deutlich höhere Bindungsenergie von 0.70 eV pro Molekül aufweist. Die (in harmonischer Näherung) berechneten Schwingungsfrequenzen für diese beiden Phasen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Insgesamt ergibt sich eine gute Übereinstimmung

Tabelle 1: Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] des auf $ZnO(10\bar{1}0)$ gebildeten dreizähligen Carbonat-Ions.

		$\pi(CO_3)$	$\nu(CO)$	$\nu_s(OCO)$	$\nu_{as}(OCO)$
Experiment	0.5 ML	839	994	1323	1609
	1 ML	839	994	1340	1617
Rechnung	0.5 ML	795	953	1291	1562
	1 ML	802	932	1299	1624

mit den experimentellen Beobachtungen, die die Gegenwart dieser ungewöhnlichen dreizähligen Carbonatspezies auf der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche und die Bildung zweier unterschiedlicher geordneter Phasen abhängig von Temperatur und Druck bestätigt.

Auf der Grundlage der experimentellen und theoretischen Untersuchungen können wir somit folgern, dass die spezielle Anordnung der Zn-Kationen und O-Anionen auf der gemischt-terminierten ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche zur Aktivierung von CO₂ schon bei 90 K führt. Die Wechselwirkung von CO₂ mit der Oberfläche resultiert in einer ungewöhnlichen dreizähligen Carbonatspezies, bei der alle drei Atome des CO₂-Moleküls durch starke, kovalente Bindungen mit den Atomen der Substratoberfläche verbunden sind. Zusätzlich zu einer dicht gepackten (1 × 1)-Phase mit einer beträchtlichen Abstoßung zwischen den Carbonatspezies tritt auch eine weniger dicht gepackte (2 × 1)-Struktur auf, bei der die Bindungsenergie wegen der geringeren Abstoßung deutlich größer ist. Es wird interessant sein zu untersuchen, ob chemische Reaktionen zwischen dem so aktivierten CO₂ – dem wichtigsten Treibhausgas und der Kohlenstoffquelle für die Methanolsynthese an Cu/ZnO-Katalysatoren – und anderen kleinen Molekülen, die auf den freien Plätzen zwischen den Carbonatspezies adsorbieren, induziert werden können.

Experimentelles

Die HREELS-, TDS- und LEED-Experimente wurden in einer aus zwei Kammern bestehenden Ultrahochvakuum(UHV)-Apparatur durchgeführt. Beide Kammern können durch ein Ventil voneinander getrennt werden. Der Basisdruck betrug 2 × 10⁻¹¹ mbar. Die obere Kammer ist mit einer Sputterkanone (Ar-Ionen), einer LEED-Optik und einem Quadrupol-Massenspektrometer zur Messung von TD-Spektren ausgestattet. In der unteren Kammer befindet sich ein HREEL-Spektrometer (Delta 0.5, SPECS, Deutschland) mit einer Energieauflösung im direkten Strahl von 1 meV. HAS-Experimente wurden mit einem UHV-Molekularstrahlensystem durchgeführt, das im Detail in Lit. [14] beschrieben ist.

In allen Experimenten wurde das ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Substrat durch wiederholte Zyklen von Sputtern (1 keV Ar⁺, 30 min) und Tempern in Sauerstoff (1 × 10⁻⁶ mbar, 850 K, 2 min) und anschließendem Heizen im UHV (850 K, 5 min) gereinigt. Typischerweise folgte auf jeweils zwei Sputterzyklen mit Tempern im UHV ein Zyklus mit Tempern in Sauerstoff. Nach etwa 20 Präparationszyklen wiesen die XP-Spektren keine kohlenstoffhaltigen Spezies (Konzentrationen < 0.05 ML) auf. Die sauberen Substrate zeigten ein typisches (1 × 1)-Beugungsbild, wie schon in früheren Arbeiten berichtet.^[15,18] Die Begasung der Oberfläche erfolgte durch Einlassen von CO₂ in die

UHV-Kammer über ein Dosierventil. Alle CO₂-Dosierungen sind in Langmuir (L) angegeben (1 L = 1.33 × 10⁻⁶ mbars).

Eingegangen am 7. Februar 2007,
veränderte Fassung am 23. April 2007
Online veröffentlicht am 20. Juni 2007

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Kohlendioxid · Oberflächenchemie · Schwingungsspektroskopie · Zinkoxid

- [1] S. Schenk, J. Notni, U. Köhn, K. Wermann, E. Anders, *Dalton Trans.* **2006**, 4191–4206.
- [2] M. Rombach, H. Brombacher, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 153–159.
- [3] D. Schröder, H. Schwarz, S. Schenk, E. Anders, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5241–5244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5087–5090.
- [4] M. J. Loferer, C. S. Tautermann, H. H. Loeffler, K. R. Liedl, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8921–8927.
- [5] A. Bottoni, C. Z. Lanza, G. P. Miscione, D. Spinelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1542–1550.
- [6] a) J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**; b) C. Wöll, *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 55–120.
- [7] F. Solymosi, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 337–358.
- [8] H.-J. Freund, M. W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *25*, 225–273.
- [9] G. Heß, C. Baumgartner, H. Froitzheim, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 165416.
- [10] R. Fuchs, K. L. Kliewer, *Phys. Rev. [Sect.] A* **1965**, *140*, 2076–2088.
- [11] R. Davis, J. F. Walsh, C. A. Muryn, G. Thornton, V. R. Dhanak, K. C. Prince, *Surf. Sci. Lett.* **1993**, *298*, L196 L202.
- [12] C. Wöll, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 2981–2994.
- [13] F. Traeger, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1006–1013.
- [14] T. Becker, M. Kunat, C. Boas, U. Burghaus, C. Wöll, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6334–6343.
- [15] B. Meyer, D. Marx, O. Dulub, U. Diebold, M. Kunat, D. Langenberg, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6809–6814; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6641–6645.
- [16] H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 1416–1419.
- [17] S. Crook, H. Dhariwal, G. Thornton, *Surf. Sci.* **1997**, *382*, 19–25.
- [18] Y. Wang, B. Meyer, X. Yin, M. Kunat, D. Langenberg, F. Traeger, A. Birkner, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 266104.
- [19] Y. Wang, M. Muhler, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1521–1524.
- [20] A. Lafosse, Y. Wang, K. Jacobi, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2823–2831.
- [21] Y. Wang, A. Lafosse, K. Jacobi, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5476–5482.
- [22] B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 035403.
- [23] B. Meyer, H. Rabaa, D. Marx, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1513–1520.