

Formaldehydbildung auf den Vanadiumoxidoberflächen $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ und $\text{V}_2\text{O}_5(001)$: Wie bildet sich der stabile Methoxy-Zwischenzustand?**

Daniel Göbke, Yuriy Romanyshyn, Sébastien Guimond, Jacobus Marinus Sturm, Helmut Kuhlenbeck,* Jens Döbler, Ulrike Reinhardt, Maria Veronica Ganduglia-Pirovano, Joachim Sauer und Hans-Joachim Freund

Professor Helmut Schwarz zum 65. Geburtstag gewidmet

Die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) ist eine häufig untersuchte Reaktion mit hoher technischer Bedeutung. In der vorliegenden Studie steht nicht die Formaldehydbildung (hierfür siehe Lit. [1,2]) im Fokus, sondern eine Zwischenstufe der Formaldehydbildung, die Methoxygruppen.^[3] Methoxygruppen bilden sich an Oberflächendefekten auf $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ und $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ schon unterhalb von Raumtemperatur durch Spaltung der O-H-Bindung der Methanolmoleküle. Die dabei entstehenden Wasserstoffatome reagieren mit der Oxidoberfläche unter Bildung von Hydroxygruppen, die bei Erwärmung unter Abstraktion von Sauerstoffatomen des Substrats als Wasser desorbieren. Dadurch resultieren zusätzliche Sauerstoff-Fehlstellen, die weitere Methoxygruppen binden können. Weiterhin kann durch Rekombination von Hydroxy- mit Methoxygruppen zusätzlich Methanol entstehen, wobei Wasser- und Methanolbildung um die Hydroxygruppen konkurrieren. Wir diskutieren diese Prozesse für die Adsorption

von Methanol auf $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ und $\text{V}_2\text{O}_5(001)$. Beide Oxide wurden als dünne Filme auf $\text{Au}(111)$ ^[4,5] präpariert, mit Schichtdicken von 100 Å für die $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ - und 50 Å für die $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ -Fläche. Vorhergehende Untersuchungen^[6-8] an Vanadiumoxidfilmen auf verschiedenen Substraten konnten zeigen, dass diese ebenfalls aktiv für die Formaldehydbildung sind.

Nach der Präparation befinden sich Vanadylgruppen an der Oberflächen beider Oxidfilme,^[4,5] was die Bildung von Methoxygruppen verhindert. Durch Entfernen von Vanadylsauerstoffatomen erzeugte Punktdefekte sind hingegen aktiv.^[6] (Die Oberflächenstrukturen sind in Abbildung 4 und als Einschub in Abbildung 5 dargestellt. Eine Diskussion der Natur der Punktdefekte auf $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ findet sich in den Hintergrundinformationen.) DFT-Rechnungen zufolge beträgt die Energie (relativ zu $\frac{1}{2}\text{O}_2$) für die Entfernung des Vanadylsauerstoffatoms 3.56 eV für $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ und 1.84 eV für $\text{V}_2\text{O}_5(001)$. Die signifikant kleinere Energie für $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ ist auf eine Gitterrelaxation zurückzuführen, bei der sich das reduzierte Vanadiumatom von der Oberfläche zurückzieht und an ein Vanadylsauerstoffatom in der zweiten Lage bindet.^[9,10] Dabei wird ein $\text{V}^{3+}/\text{V}^{5+}$ -Paar in ein $\text{V}^{4+}/\text{V}^{4+}$ -Paar umgewandelt, was die Fehlstellenbildungsenergie reduziert. Im Fall von $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ sind die Vanadiumatome im Volumen im Oxidationszustand + III, sodass diese Art der Stabilisierung nicht möglich ist.

Die hohen Energien verhindern die thermische Erzeugung von Vanadylsauerstoff-Fehlstellen für beide Oxidoberflächen, weswegen statt dessen mit Elektronen bestrahlt wurde. Im Rahmen dieser Studie kamen Rastertunnelmikroskopie (STM), temperaturprogrammierte Desorption (TPD), Infrarotspektroskopie (IRAS) und Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Anwendung.

In Abbildung 1 ist die Dichte der Methoxygruppen und der Vanadylsauerstoff-Fehlstellen auf $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ als Funktion der Dosis Q der zur Oberflächenreduktion eingesetzten Elektronen dargestellt. Für die relativ geringen verwendeten Elektronendosen ist die Defektdichte proportional zur Dosis, was ebenfalls für die Methoxygruppen der Fall ist. Allerdings ist die Dichte der Methoxygruppen doppelt so hoch, was bedeutet, dass ein Defekt zwei Methoxygruppen erzeugt.

Die Intensität der IR-Absorptionsbande der C-O-Schwingung der Methoxygruppen um $1030\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ verdoppelt sich bei 270 K (siehe Abbildung 2; eine detaillierte

[*] D. Göbke, Y. Romanyshyn, S. Guimond,^[+] Dr. J. M. Sturm,^[§]

Dr. H. Kuhlenbeck, Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Chemische Physik
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4307
E-Mail: kuhlenbeck@fhi-berlin.mpg.de

Dr. J. Döbler,^[#] U. Reinhardt, Dr. M. V. Ganduglia-Pirovano,
Prof. Dr. J. Sauer
Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)

[+] Gegenwärtige Adresse: Empa, Swiss Federal Laboratories
for Materials Testing and Research
Lerchenfeldstrasse 5, 9014 St. Gallen (Schweiz)

[§] Gegenwärtige Adresse:
FOM Institute for Plasma Physics Rijnhuizen
Postbus 1207, 3430 BE Nieuwegein (Niederlande)

[#] Gegenwärtige Adresse:
Humboldt-Universität zu Berlin, Computer-Medienservice
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 546, „Übergangsmetallocidaggregate“), dem Fonds der Chemischen Industrie und durch eine Rechenzeitzuweisung des Norddeutschen Verbunds für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) gefördert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805618> zu finden.

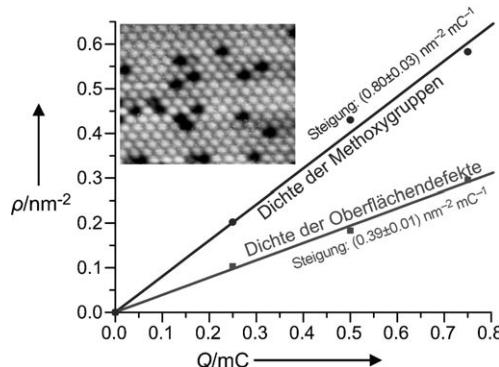


Abbildung 1. Anhand von STM-Bildern ermittelte Defekt- und Methoxydichte als Funktion der Elektronendosis ($E_{\text{kin}} = 500$ eV) nach Methanoldosierung bei 90 K mit nachfolgendem kurzem Erwärmen auf 400 K. Der Einschub zeigt ein STM-Bild (7.0×5.7 nm 2) von vanadylterminiertem V₂O₃(0001) mit einigen Punktdefekten.

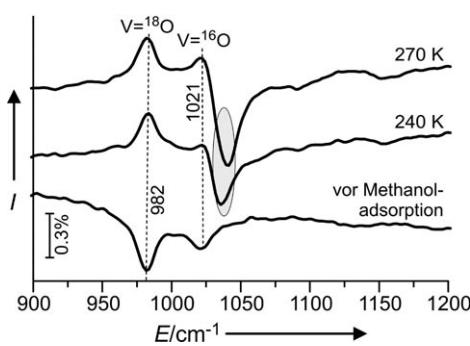


Abbildung 2. Infrarotspektren von schwach reduziertem V₂O₃(0001) (enthalt ¹⁸O und ¹⁶O) nach Methanoldosierung bei 90 K und Erwärmen auf 240 und 270 K. Zum Vergleich ist ein Spektrum der Oberfläche vor der Methanoladsorption dargestellt. Dieses Spektrum wurde auf das Spektrum einer Oberfläche ohne Vanadylsauerstoffatome referenziert, die anderen auf das Spektrum der Oberfläche vor Methanoldosierung.

Diskussion der Infrarotdaten findet sich in den Hintergrundinformationen), und die TPD-Daten zeigen Wasserdesorption bei 270 K (Abbildung 3; der Peak bei 288 K im Spektrum der Masse 18 beruht auf der Bildung von Wasser durch Reaktion von Methanol an den Wänden des Massenspektrometergehäuses). Hieraus schließen wir, dass unterhalb von 270 K eine Methoxygruppe pro Defekt gebildet wird und die Bildung der zweiten Methoxygruppe mit der Wasserde-

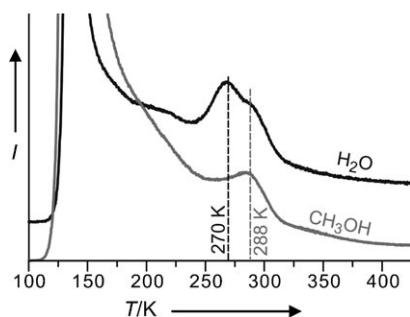


Abbildung 3. TPD-Spektren (Heizgeschwindigkeit: 1 K s $^{-1}$; Masse 18: H₂O und Masse 31: CH₃OH) von Methanol, das bei 90 K auf schwach reduziertem V₂O₃(0001) adsorbiert wurde.

sorption in Zusammenhang steht. Abu Hajja et al. haben gezeigt, dass Wasserbildung durch adsorbierte Hydroxygruppen bei 266 K^[11] beginnt, was nahe bei den hier gefundenen 270 K liegt.

Die Wasserstoffatome, die bei der Bildung der Methoxygruppen entstehen, reagieren mit den Sauerstoffatomen der Vanadylgruppen, wodurch die Zahl an Vanadylgruppen verringert wird, was die positiven Intensitäten der Vanadylschwingungen in den oberen beiden Spektren in Abbildung 2 erklärt. Bei 270 K verlässt ein Vanadylsauerstoffatom mit jedem Wassermolekül die Oberfläche. Dadurch entstehen zusätzliche Defekte, an denen Methanol in Methoxy und Wasserstoff zerlegt wird.

In Schritt (1) der Oberflächenreaktion bilden sich bei 90 K zunächst Methoxy- und Hydroxygruppen nach Dissoziation von Methanol an Oberflächendefekten.



Hierbei ist n die Zahl der Sauerstoff-Fehlstellen V. VO, CH₃OV und VOH stehen für Vanadyl-, Methoxy- bzw. Hydroxygruppen. DFT-Rechnungen für eine (2 \times 2)-Zelle mit zwei Defekten ergaben 0.94 eV für die Adsorption eines Methanolmoleküls pro Defekt (Abbildung 4 a). Zusätzliche

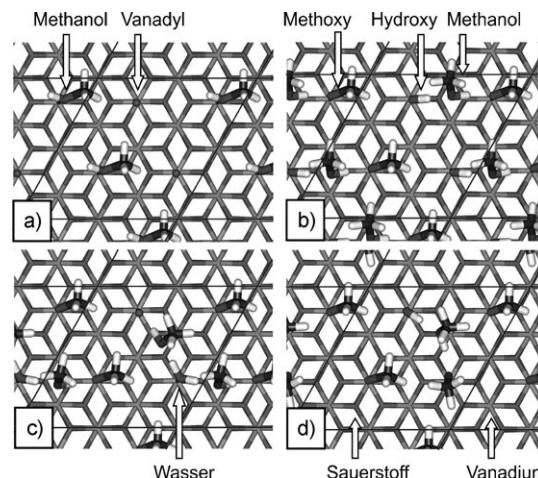


Abbildung 4. DFT-Ergebnisse für die Reaktion von Methanol auf partiell reduziertem V₂O₃(0001) (2 \times 2-Zelle).

Methanolmoleküle können zwischen bereits gebundenem molekularem Methanol und benachbarten Vanadylgruppen adsorbieren, wo sie die Dissoziation von Methanol in Methoxy und Hydroxy durch Transfer des Wasserstoffatoms unterstützen (Abbildung 4b). Die Energie des dissozierten Zustands beträgt 2.00 eV pro Molekül, und die Methanolmoleküle auf den Brückenplätzen sind mit 0.58 eV gebunden. Nach Methanoldissoziation können die verbrückt gebundenen Methanolmoleküle eine Position zwischen zwei Hydroxygruppen einnehmen, wo sie die Wasserbildung durch den Transfer von Wasserstoff unterstützen [Schritt (2), Abbildung 4c].



Die Wassermoleküle werden durch einen Teil der verbrückt gebundenen Methanolmoleküle verschoben. Ein weiterer Teil unterstützt die Dissoziation dieser Methanolmoleküle in Methoxy und Wasserstoff [Schritt (3)] durch Transfer von Wasserstoff zu den im vorherigen Schritt (2) gebildeten Vanadylgruppen. Hierbei desorbieren die Wassermoleküle (Abbildung 4d).



Die aus der Energiedifferenz der Strukturen in Abbildung 4b und 4d berechnete Wasserdesorptionsenergie von 0.69 eV stimmt gut mit dem experimentellen Wert von 0.74 eV überein, der unter Verwendung der Redhead-Formel^[12] aus der Wasserdesorptionstemperatur von 270 K ermittelt wurde. Die Desorptionsenergie eines Methanolmoleküls aus der in Abbildung 4c dargestellten Struktur ist höher (0.93 eV), was bedeutet, dass es bei der Wasserdesorptionstemperatur noch nicht desorbiert ist. Das ist eine Voraussetzung für die Reaktion (3); in diesem Schritt gebildete Hydroxygruppen reagieren wieder zu Wasser, und die entstehenden Defekte können wieder Methoxygruppen aus Methanol bilden. Die Gesamtzahl der in diesen Schritten erzeugten Methoxygruppen ergibt sich aus Gleichung (4).



Damit ist die Zahl der Methoxygruppen doppelt so groß wie die Zahl der ursprünglichen Defekte, was in voller Übereinstimmung mit den Daten in Abbildung 1 ist. Diese Reaktion läuft auch bei Raumtemperatur ab, wenn die Methanoldosierungszeit nicht zu kurz gewählt wird.^[1]

Im Fall von $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ ist nicht die Bildung von zusätzlichen Defekten, sondern die Konzentration von Hydroxygruppen der kritische Parameter. Abbildung 5 zeigt, dass die Methoxybedeckung (bestimmt als integrierte Intensität eines

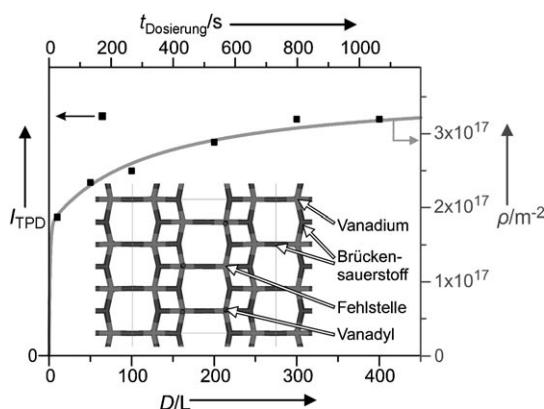


Abbildung 5. Ein Vergleich der Methoxydichte auf schwach reduziertem $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ (Elektronendosis zur Reduktion: 1 mC), die durch Auswertung von TPD-Daten erhalten wurde (■ zeigt Werte für die Peakfläche, siehe die Hintergrundinformationen), mit dem Ergebnis der Simulation (durchgezogene Linie). Die Daten sind als Funktion der Methanoldosis bei Raumtemperatur (untere Skala) und der Dosierzeit (obere Skala) dargestellt. Der Einschub zeigt ein Modell einer $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ -Oberfläche mit einigen Vanadylsauerstoff-Fehlstellen.

TPD-Spektrums der Masse 29) in einer ungewöhnlichen Weise von der Methanoldosis abhängt: Schon bei sehr kleinen Dosen wird eine sehr hohe Methoxybedeckung erreicht, die bei weiterer Dosierung nur noch sehr langsam ansteigt. Zusätzliche XPS- und TPD-Daten weisen auf eine Abnahme der Methoxybedeckung zusammen mit Methanoldesorption zwischen 230 und 280 K hin. Methoxygruppen und Wasserstoffatome rekombinieren demnach innerhalb dieses Temperaturbereichs zu Methanol. (Solch eine Rekombination mit anschließender Wasserbildung wird auch für sauerstoffbeladenes Cu(110) gefunden.^[13]) Es scheint aber einen Faktor zu geben, der diese Rekombinationsreaktion begrenzt, da sich bei Raumtemperatur immer noch Methoxygruppen auf der Oberfläche befinden und sich deren Konzentration mit steigender Methanoldosis sogar noch erhöht (Abbildung 5).

In diesem Fall ist die Wasserbildung erneut der kritische Parameter. Die Rekombination von Methoxy- und Hydroxygruppen zu Methanol kann nur ablaufen, wenn Hydroxygruppen vorhanden sind. Wenn diese teilweise durch Wasserbildung entfernt werden, verbleiben Methoxygruppen wegen Wasserstoffmangels auf der Oberfläche. Um diese Hypothese zu bestätigen, haben wir ein kinetisches Modell für die Methoxy- und Hydroxybedeckung an der Oberfläche entwickelt [Gleichung (5) und (6)].

$$\frac{d\Theta_M}{dt} = S(\Theta_M)\Phi_M - \Theta_M \Theta_{OH} \nu_M e^{-E_M/kT} \quad (5)$$

$$\frac{d\Theta_M}{dt} = \underbrace{S(\Theta_M)\Phi_M}_{\text{Adsorption}} - \underbrace{\Theta_M \Theta_{OH} \nu_M e^{-E_M/kT}}_{\text{Methanbildung}} - \underbrace{2\Theta_{OH}^2 \nu_{OH} e^{-E_{OH}/kT}}_{\text{Wasserbildung}} \quad (6)$$

Θ_M und Θ_{OH} sind die zeitabhängigen Methoxy- und Hydroxybedeckungsgrade. $S(\Theta_M) = R - \Theta_M/N_{tot}$ ist ein zur Dichte der unbelegten Defekte proportionaler Haftkoeffizient. Hierbei ist $N_{tot} = 4.8 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ die Dichte der Vanadylgruppen und $R = 0.075$ der durch STM bestimmte Grad der Oberflächenreduktion. Anzumerken ist hier, dass die Wahl des Haftkoeffizienten nicht allzu kritisch ist, solange die Adsorptionsrate hoch genug ist, um eine fast vollständige Oberflächenbedeckung zu gewährleisten. $\Phi_M = 1.35 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($\hat{=} 0.38 \text{ L s}^{-1}$) ist der Methanolfluss zur Oberfläche. ν_M , ν_{OH} , E_M und E_{OH} sind Anpassungsparameter und stellen die Frequenzfaktoren und die Aktivierungsenergien für die Bildung von Methanol bzw. Wasser dar; k , t und T sind Boltzmann-Konstante, Zeit bzw. Temperatur (298 K).

Zu Beginn der Rechnungen wurden die Bedeckungsgrade auf Null gesetzt und die Oxidoberfläche wurde dem angegebenen Methanolfluss ausgesetzt, bis die gewünschte Dosis erreicht war. Dann wurde der Methanolfluss gestoppt. Die Rechnungen wurden fortgesetzt, bis die Hydroxybedeckung wegen Wasser- und Methanolbildung vernachlässigbar klein geworden war und die Reaktionen stoppten.

Die beste Anpassung an die experimentellen Daten ergab sich für $\nu_M = \nu_{OH} = 2.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ und $E_M = E_{OH} = 0.85 \text{ eV}$ (durchgezogene Linie in Abbildung 5). Die Belegung der vorhandenen Defekte mit Methoxygruppen verursacht den anfänglichen starken Anstieg des Bedeckungsgrads. Der dann folgende langsamere Anstieg beruht auf der Bildung von Methoxygruppen an Defekten, die durch Methanoldesorpti-

on frei wurden, wobei die gebildeten Hydroxygruppen in diesem Fall Wasser bilden. Dies führt letztlich dazu, dass alle Defekte mit Methoxygruppen belegt sind, die wegen Wasserstoffmangels nicht desorbieren können. Auch in diesem Fall führt die Wasserdesorption zur Erzeugung zusätzlicher Defekte, was im Modell aber nicht berücksichtigt wurde. Aus STM-Bildern schließen wir, dass die Wasserbildung Defektpaare senkrecht zu den Vanadyldoppelreihen erzeugt und dass diese Defekte vermutlich wenig oder nicht aktiv sind.

DFT-Rechnungen ergaben für die molekulare und dissoziative Adsorption von Methanol auf einer Vanadylsauerstoff-Fehlstelle auf $V_2O_5(001)$ Energien von 0.64 bzw. 0.67 eV. Im Fall von Wasser ist der dissozierte Zustand (0.43 eV) energetisch ungünstiger als der molekulare (0.64 eV). (Für eine Diskussion der Energetik der Wasser- und OH-Desorption von $V_2O_5(001)$ sowie der Sauerstoffdefektbildung siehe Lit. [14].) Demzufolge würden die im Rahmen der Methanoldissoziation entstandenen Hydroxygruppen sofort Wasser bilden, und es wären keine Hydroxygruppen vorhanden, die mit Methoxygruppen Methanol bilden könnten. Die experimentellen Ergebnisse zeigen aber, dass Methanol entsteht. Dieses könnte die Konsequenz einer Energiebarriere für die Wasserbildung sein, die auch erklären würde, warum die experimentellen Aktivierungsenergien für Methanol- und Wasserdesorption (0.85 eV) deutlich von den berechneten Energiedifferenzen der molekularen und dissozierten Zuständen abweichen. Die Gleichheit der experimentellen Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für Wasser- und Methanolbildung ist ein Hinweis darauf, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für beide Reaktionen dieselbe ist. In Anbetracht der geringen Bedeckungsgrade könnte es sich hierbei um die Diffusion von Hydroxygruppen auf der Oberfläche handeln, da diese für beide Reaktionen eine Rolle spielen.

Die vorliegende Studie diskutiert die Rolle von Hydroxygruppen, die bei der Methanoldissoziation an Oberflächendefekten von $V_2O_3(0001)$ und $V_2O_5(001)$ entstehen, für die Bildung der Methoxyschichten. Im Fall von $V_2O_3(0001)$ werden durch die Wasserbildung Defekte erzeugt, die zusätzliche reaktive Zentren für die Methanoldissoziation darstellen, was effektiv den Methoxybedeckungsgrad verdoppelt. Im Fall von $V_2O_5(001)$ hingegen konkurrieren Methanol- und Wasserbildung aus Hydroxy- und Methoxygruppen um die Hydroxygruppen, was Methoxygruppen durch Erzeugung eines Hydroxymangels auf der Oberfläche stabilisiert. Auf der Grundlage von DFT-Rechnungen schlagen wir

für $V_2O_3(0001)$ einen methanolunterstützten Wasserstofftransfer vor, der sowohl für die Wasserbildung aus Hydroxygruppen als auch für die dissoziative Methanoladsorption wirksam ist. Wir glauben, dass die hier diskutierten Mechanismen von grundlegender Bedeutung für die reaktive Methanoladsorption auf Oxidoberflächen sind.

Experimentelles

Eine Beschreibung der Experimente und der theoretischen Methoden ist Bestandteil der Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 17. November 2008
Online veröffentlicht am 16. April 2009

Stichwörter: Alkohole · Dehydrierungen · Dichtefunktionalrechnungen · Oberflächenchemie · Vanadiumoxide

- [1] Y. Romanyshyn, S. Guimond, D. Göbke, J. M. Sturm, H. Kuhlenbeck, J. Döbler, U. Reinhardt, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, H.-J. Freund, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [2] J. M. Sturm, D. Göbke, H. Kuhlenbeck, J. Döbler, U. Reinhardt, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, H.-J. Freund, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, DOI: 10.1039/B822384J.
- [3] X. Liu, R. J. Madix, C. M. Friend, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2243.
- [4] A.-C. Dupuis, M. Abu Haija, B. Richter, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2003**, 539, 99.
- [5] S. Guimond, J. M. Sturm, D. Göbke, Y. Romanyshyn, M. Naschitzki, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11835.
- [6] Y. Romanyshyn, S. Guimond, H. Kuhlenbeck, S. Kaya, R. P. Blum, H. Niehus, S. Shaikhutdinov, V. Simic-Milosevic, N. Nilius, H.-J. Freund, M. V. Ganduglia-Pirovano, R. Fortrie, J. Döbler, J. Sauer, *Top. Catal.* **2008**, 50, 106.
- [7] L. J. Burcham, G. Deo, X. Gao, I. E. Wachs, *Top. Catal.* **2000**, 11/12, 85.
- [8] I. E. Wachs, *Catal. Today* **2005**, 100, 79.
- [9] M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 045422.
- [10] J. Sauer, J. Döbler, *Dalton Trans.* **2004**, 3116.
- [11] M. Abu Haija, S. Guimond, A. Uhl, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2006**, 600, 1040.
- [12] P. A. Redhead, *Vacuum* **1962**, 12, 203.
- [13] E. Demirci, J. Stettner, M. Kratzer, R. Schennach, A. Winkler, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 164710.
- [14] K. Hermann, M. Witko, R. Družinic, R. Tokarz, *Top. Catal.* **2000**, 11/12, 67.