



Bindung, Aktivierung und Dissoziation von Sauerstoff an dotierten Oxiden**

Yi Cui, , Xiang Shao, Matthias Baldofski, Joachim Sauer, Niklas Nilius* und Hans-Joachim Freund

Professor Helmut Schwarz zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von kleinen Molekülen ist ein Schlüsselaspekt der heterogenen Katalyse.^[1] Einfache zweiatomige Moleküle, wie O₂, H₂ und N₂, sind chemisch inert und benötigen hohe Temperaturen und Drücke für die Aktivierung. Die Aktivierungsbarrieren können durch katalytisch aktive Metalle gesenkt werden, da diese durch einen Elektronentransfer in die antibindenden Orbitale die intramolekularen Bindungen schwächen. Sauerstofffehlstellen in redoxaktiven Oxiden eignen sich ebenso zur Aktivierung von Molekülen.^[2] Materialien mit großer Bandlücke binden kleine Moleküle hingegen nur schlecht, da ihre Oberfläche in hohem Maße gesättigt ist. Allerdings kann auch in diesem Fall katalytische Aktivität durch eine geeignete Dotierung der Oxide erreicht werden.^[3] Die Dotierung mit niedervalenten Fremdatomen setzt die Bildungsenergie von Sauerstofffehlstellen herab,^[4,5] die ihrerseits Adsorptionsplätze für Moleküle bereitstellen.^[6–9] Demgegenüber ermöglichen höhervalente Dotanden über Elektronentransfer in die Adsorbate eine direkte Aktivierung.^[10] Entgegen der landläufigen Meinung erfordert die Aktivierung von Molekülen mithilfe dotierter Oxide keine Strukturdefekte. Diese Eigenschaft ist besonders für Hochtemperaturprozesse wichtig, bei denen morphologische Oberflächendefekte schnell ausheilen. Eine entsprechende Modellreaktion ist die oxidative Kupplung von Methan, die ausschließlich bei Temperaturen oberhalb 1000 K durchge-

führt wird und bei der Dotanden eine Schlüsselrolle für die Molekülaktivierung spielen.^[11,12]

Der Einfluss elektronenreicher Dotanden wurde kürzlich am Beispiel Mo-dotierter CaO-Filme gezeigt.^[13] Bei der Abscheidung von Gold auf derartige Filme bildeten sich ausschließlich zweidimensionale Metallinseln. Zurückgeführt wurde dieses unübliche Wachstumsverhalten auf einen Elektronentransfer aus dem Molybdän in das adsorbierte Gold, wodurch es zu einem erheblichen Anstieg der Bindungsenergie zwischen den Goldatomen und der Oberfläche kommt.^[14] Hier wird nun gezeigt, dass Ladungstransferprozesse in Gegenwart von Dotanden auch für die Adsorption und Aktivierung kleiner Moleküle, wie O₂, relevant sind. Mithilfe von Rastertunnelmikroskopie (STM) und Dichtefunktionaltheorie liefern wir direkte Hinweise auf die Bildung stark gebundener O₂[–]-Spezies auf der Oberfläche chemisch inerten, Mo-dotierter CaO-Filme. Diese Sauerstoff-Oberflächenspezies zeigt eine starke Tendenz zur Dissoziation.

Abbildung 1 zeigt STM-Bilder von atomar-flachen, dotierten CaO(001)-Oberflächen vor und nach Kontakt mit Sauerstoff. Bei positiver Spannung (Tunneln in unbesetzte Probenzustände) erscheinen die Adsorbate als runde Vertiefung von 0.6 Å Tiefe und 10 Å Durchmesser. Die adsorbierte Spezies hat molekularen Charakter, da sie durch Injektion von Elektronen aus der STM-Spitze in jeweils zwei identische Minima gespalten werden kann, d. h. in zwei Sauerstoffatome (Abbildung 2).^[15]

Dabei wird direkt nach der Dissoziation ein typischer O-O-Abstand von 10–15 Å beobachtet, der sich jedoch wegen der abstoßenden O-O-Wechselwirkung auf der Oberfläche mit der Zeit vergrößert. Molekularer und atomarer Sauerstoff lassen sich auch mithilfe spannungsabhängiger STM-Bilder unterscheiden (Abbildung 2c). Während die molekularen

[*] Dr. Y. Cui,^[+] Dr. X. Shao,^{[++][+]} Dr. N. Nilius, Prof. H.-J. Freund
Abteilung Chemische Physik
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: nilius@fhi-berlin.mpg.de

Dr. N. Nilius
Institut für Physik
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
26111 Oldenburg (Deutschland)

Dipl.-Chem. M. Baldofski, Prof. J. Sauer
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)

[++] Aktuelle Adresse: Department of Chemical Physics
University of Science & Technology
Hefei 230026 (China)

[+] Beide Autoren trugen in gleichem Anteil zu dieser Arbeit bei.

[**] Wir danken für finanzielle Förderung durch die DFG innerhalb des Exzellenzclusters „UniCat“. Y.C. wurde durch ein Stipendium der Alexander von Humboldt-Stiftung unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305119> zu finden.

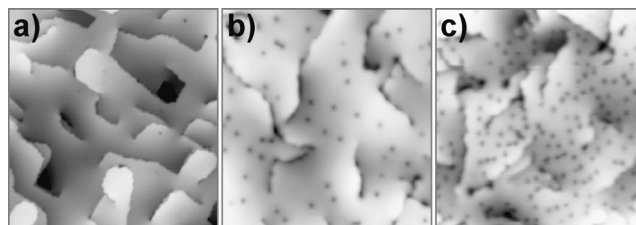


Abbildung 1. STM-Bilder a) einer reinen, 25 Monolagen dicken CaO(001)-Schicht (4.0 V, 80×80 nm²) sowie identischer Schichten nach Begasung mit b) 5 Langmuir (L) Sauerstoff bei 20 K und c) 200 L bei 300 K (40×40 nm²).

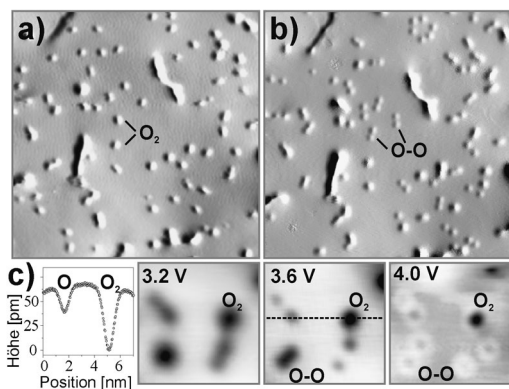


Abbildung 2. a) Erstes und b) letztes Bild einer langen Messreihe an einer sauerstoffbedeckten CaO(001)-Schicht, aufgenommen mit 4.0 V Probenspannung (3.3 V , $40 \times 40 \text{ nm}^2$). Durch die Wechselwirkung mit Spitzenelektronen wurde die Mehrzahl der Sauerstoffmoleküle zu atomaren Spezies dissoziiert. c) Höhenprofil und spannungsabhängige STM-Messungen an Sauerstoffmolekülen und -atomen. Während sich die Atome durch ausgeprägte helle Ringe auszeichnen, erscheinen die Moleküle als tiefe Minima in der Oberfläche.

Spezies als tiefe Minima in der Oberfläche erscheinen, sind die einzelnen Sauerstoffatome von charakteristischen hellen Ringen umgeben.

Der Adsorptionsquerschnitt des Sauerstoffs hängt stark von der CaO-Präparation ab, genauer gesagt von der Konzentration der Mo-Dotanden im Film. Dies ist in Abbildung 3 zu sehen, die schwach und stark dotierte CaO-Filme nach

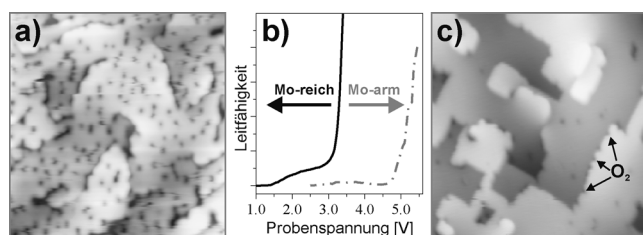


Abbildung 3. a, c) STM-Bilder einer stark und schwach dotierten CaO-Schicht nach Begasung mit 5 L O_2 bei 20 K ($40 \times 40 \text{ nm}^2$). Die Adsorptionswahrscheinlichkeit des Sauerstoffs korreliert direkt mit der Position des CaO-Leitungsbandes, bestimmt mithilfe der STM-Leitfähigkeitsspektroskopie (b). In schwach dotierten CaO-Filmen bilden Stufenkanten die einzig zugänglichen Adsorptionsplätze für Sauerstoff (siehe Pfeile in c).

Begasung mit $5 \text{ Langmuir (L) O}_2$ bei 20 K zeigt. Während Mo-arme Filme nur kleine Mengen Sauerstoff binden können, wird auf Mo-reichen Schichten eine Sättigungskonzentration der Sauerstoffmoleküle von ca. 10^{17} m^{-2} erreicht. Dieser Unterschied verdeutlicht die entscheidende Rolle der Dotanden beim Adsorptionsprozess. Um die Mo-Konzentration direkt mit dem Adsorptionsverhalten von O_2 verknüpfen zu können, nutzen wir die Position des CaO-Leitungsbandes bezüglich des Fermi-Niveaus als experimentellen Parameter. Mit steigender Mo-Konzentration verschiebt sich der Bandansatz zu immer kleineren Energien, da Elektronen aus grenzflächennahen Mo-Atomen auf das Metallsubstrat

übertragen werden.^[16] Dieser Ladungstransfer generiert einen positiven Grenzflächendipol zwischen Oxidfilm und Metallunterlage, der die Position des Vakuumniveaus und nachfolgend das Leitungsband im Oxid zu kleineren Werten verschiebt (Abbildung 3 b).

Wir beobachten einen starken Anstieg im Adsorptionsquerschnitt von Sauerstoff, wenn die Bandkante dichter als 3.0 eV an das Fermi-Niveau heranrückt, während Filme mit einem Leitungsbandansatz oberhalb von 4.0 eV keinen Sauerstoff binden.

Unsere Messungen lassen darauf schließen, dass die Wechselwirkung zwischen den Mo-Ionen und den O_2 -Molekülen direkter Natur ist und nicht durch einen delokalisierten Ladungshintergrund vermittelt wird, auch wenn die Bandposition per se ein nicht-lokaler Parameter ist. Die Lokalität der Wechselwirkung wird aus O_2 -Desorptionsexperimenten abgeleitet, in denen wir mithilfe definierter Spannungspulse einzelne Moleküle von der Oberfläche entfernen (Abbildung 4). In 50% dieser Experimente konnten wir ein Mo-Fremdatom unterhalb des Sauerstoffmoleküls nachweisen.

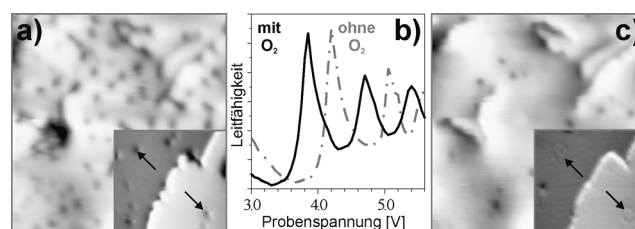


Abbildung 4. a, c) Identische CaO-Fläche vor und nach Desorption von Sauerstoffmolekülen mit der STM-Spitze (3.3 V , $27 \times 27 \text{ nm}^2$). Die Einschübe zeigen ausgewählte Gebiete auf dem Oxidfilm mit höherer Vergrößerung (4.0 V , $17 \times 17 \text{ nm}^2$). Nach Entfernung der O_2 -Moleküle erscheint in vielen Fällen eine Ringstruktur, die auf das Vorliegen eines Mo-Dotanden unterhalb der Oberfläche hinweist (siehe Pfeile).^[17] b) Verschiebung der CaO-Vakuumniveaus zu tieferen Energien nach Entfernung von molekularem Sauerstoff mit der STM-Spitze, gemessen mithilfe der Leitfähigkeitsspektroskopie.

Überraschenderweise besetzen die Dotanden niemals Positionen direkt in der Oberfläche, sondern befinden sich in tieferliegenden Atomlagen, wie sich aus dem Durchmesser charakteristischer Mo-induzierter Ladungsringe in den STM-Bildern ableiten lässt (siehe Hintergrundinformationen und Lit. [17]). Daraus schlussfolgern wir, dass Mo-Ionen in der CaO-Matrix und Sauerstoffmoleküle an der Oberfläche Ladungen austauschen, wobei ein Elektrontransfer z.B. durch quantenmechanisches Tunneln über Entfernungen von bis zu 1 nm möglich ist.

Die Bildung von Superoxo(O_2^-)-Spezies auf der Oberfläche von Mo-dotierten CaO-Filmen wird durch spektroskopische Daten gestützt. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zeigt eine reproduzierbare Verschiebung der Ca(2p)- und O(1s)-Bänder um etwa 0.2 eV zu kleineren Bindungsenergien, nachdem die CaO-Oberfläche Sauerstoff ausgesetzt wurde. Vergleichbare Resultate liefert die STM-Leitfähigkeitsspektroskopie, bei der eine Blauverschiebung des CaO-Leitungsbandes nach Sauerstoffadsorption beobachtet wird (siehe Hintergrundinformationen). Beide experimentellen

Befunde sprechen für einen Elektronentransfer aus dem CaO-Film in die O_2 -Spezies, was zu einer Vergrößerung der Austrittsarbeit führt. Diese Austrittsarbeitsänderung $\Delta\varphi$ lässt sich sogar quantifizieren, indem man die Vakuumenergie oberhalb der CaO-Oberfläche mit STM-Spektroskopie vor und nach Sauerstoffdesorption bestimmt (Abbildung 4b).^[18] Lokales Entfernen der O_2 -Adsorbate mit der STM-Spitze führt zu einer charakteristischen Verschiebung aller Vakuumzustände um 0.35 eV zu tieferen Energien (Verkleinerung der Austrittsarbeit), was mit dem Verlust des vertikalen $Mo^{\delta+}-O_2^{\delta-}$ -Dipols nach Sauerstoffdesorption erklärt wird. Die Helmholtz-Gleichung $\Delta\varphi = \frac{\epsilon}{\epsilon_0\epsilon_{CaO}}\mu_{ad}N_{ad}$ liefert einen direkten Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Größe des sauerstoffinduzierten Dipols μ_{ad} . Für eine gegebene Konzentration von $N_{ad} = 10^{17} \text{ m}^{-2}$ Sauerstoffmolekülen und einer dielektrischen Konstante von $\epsilon_{CaO} = 10$ ergibt sich ein Dipolmoment von $3 \times 10^{-28} \text{ Cm}$, was dem Transfer eines Elektrons aus einem Mo-Ion in der 6. Lage unterhalb der Oberfläche in ein adsorbiertes O_2 -Molekül entsprechen würde. Einen letzten Hinweis auf die Bildung von O_2^- -Spezies auf dotierten CaO-Filmen liefert die Beobachtung, dass nahezu alle Moleküle durch Injektion von 4.0 eV Elektronen aus der Spitze (1 min bei 20 pA) dissoziiert werden können. Der Bindungsbruch erfolgt hierbei durch Übertragung eines zusätzlichen Elektrons in einen antibindenden Zustand der geladenen Sauerstoff-Spezies mit ihrer bereits geschwächten O-O-Bindung.

Die bisher vorgestellten experimentellen Befunde wurden durch DFT-Rechnungen (B3LYP + D-Niveau) untermauert, die in der Folge zusammengefasst werden. Auf nicht-dotiertem CaO(001) bindet der Sauerstoff bevorzugt auf einem Ca-Ca-Brückenplatz, wobei die Wechselwirkungsenergie 14 kJ mol^{-1} beträgt und fast ausschließlich durch Dispersion vermittelt wird. Im Unterschied dazu weist eine O_2^- -Spezies auf derselben Brückenposition eine Bindungsenergie von 87 kJ mol^{-1} auf, wenn ein Mo^{3+} -Ion unterhalb der Oberfläche vorhanden ist. In Gegenwart eines Mo^{2+} -Ions erhöht sich die Bindungsenergie weiter, da der Ladungstransfer wegen des kleineren Ionisationspotentials substanziell erleichtert wird.^[13] Einen zusätzlichen Beleg für den Ladungsübertrag in das O_2 -Molekül liefert die Verlängerung der O-O-Bindung von 121 auf 133 pm bei gleichzeitiger Verkleinerung der O-O-Streckfrequenz von 1537 auf 1200 cm^{-1} auf den dotierten Oxiden. Gleichzeitig wird eine Änderung des Gesamtspins als Reaktion auf den Ladungstransfer beobachtet, und zwar von $5/2$ ($3/2$ für $Mo^{3+}(d^3)$ und $2/2$ für O_2) auf $3/2$ ($2/2$ für $Mo^{4+}(d^2)$ und $1/2$ für O_2^-). Auch die errechnete Energiebarriere für die Sauerstoffdissoziation belegt den Ladungstransfer. Für die Superoxo-Spezies auf der dotierten CaO(001)-Oberfläche finden wir eine substanziell kleinere Dissoziationsbarriere (66 kJ mol^{-1}) als für Sauerstoff auf dem nicht-dotierten Oxid (110 kJ mol^{-1}). Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den experimentellen Befunden. Detaillierte Angaben zur Natur der Superoxo-Spezies können in den Hintergrundinformationen gefunden werden.

Wir demonstrieren die Aktivierung von Sauerstoff auf einer glatten und defektfreien CaO(001)-Oberfläche, vermittelt durch geeignete Dotanden im Volumen des Oxids. Die Superoxo-Spezies ist mit ca. 90 kJ mol^{-1} gebunden und somit

noch bei Raumtemperatur stabil. Sie zeigt außerdem eine hohe Tendenz zur Dissoziation. Unsere Befunde legen nahe, dass Dotanden auch bei der Aktivierung von Kohlenwasserstoffen an inerten Oxiden eine wichtige Rolle spielen können. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf eine entsprechende Zuschrift in diesem Heft, in der über die ungewöhnlich hohe Aktivität von Fe-dotiertem MgO-Pulver als Katalysator für die oxidative Kupplung von Methan berichtet wird.^[12]

Experimentelles

Die CaO-Filme wurden durch Abscheidung von elementarem Ca in $5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ Sauerstoff auf einem Mo(001)-Substrat hergestellt und anschließend bei 1000 K im Vakuum getempert. Die Filme zeigen ein charakteristisches (1×1) -Muster in der Elektronenbeugung (LEED), wie man es für eine (001)-terminierte CaO-Oberfläche erwarten würde. STM-Messungen zeigen eine flache Oxidoberfläche mit ca. 100 nm^2 großen Terrassen.^[19] Während des Ausheilens der Probe kommt es zur Diffusion von Mo-Atomen aus der Metallunterlage in die CaO-Schichten, wobei die Mo-Konzentration an der Grenzfläche bis auf 25 % ansteigen kann.^[20] Der Dotierungsgrad verringert sich mit zunehmender Schichtdicke des Films. Die gewünschte Mo-Konzentration an der Oberfläche kann nun durch die Wahl der Schichtdicke oder der Heiztemperatur, welche die Diffusionsgeschwindigkeit kontrolliert, eingestellt werden. Der Dotierungsgrad lässt sich wahlweise mithilfe der Photoelektronenspektroskopie, mit STM-Abbildungen (für oberflächennahe Defekte) oder mit der Leitfähigkeitsspektroskopie über die Energieposition des CaO-Leitungsbands bestimmen.

Theoretische Methoden: Die DFT-Rechnungen wurden unter Verwendung von PBE^[21] und B3LYP^[22], Austausch-Korrelations-Funktionalen und einem TZVP-Basisatz^[23] durchgeführt. Das effektive Rumpfpotential von Hay-Wadt^[24] diente der Beschreibung der kernnahen Mo-Elektronen. Dispersionseffekte wurden als Summen über $1/r^6$ Atom-Atom-Wechselwirkungsterme unter Verwendung der Grimme-Parametrisierung eingeführt.^[25] Als Oberflächenmodell wurde ein $Ca_{34}O_{34}$ -Cluster verwendet, umgeben von einer Schale aus effektiven Ca^{2+} -Potentialen und eingebettet in ein Feld aus periodisch angeordneten Punktladungen.^[26]

Eingegangen am 14. Juni 2013

Online veröffentlicht am 17. September 2013

Stichwörter: Dotanden · Heterogene Katalyse · Oberflächenchemie · Oxidationen · Sauerstoffaktivierung

- [1] G. Ertl, H. Knoezinger, F. Schueth, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] G. N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G. P. Petrova, N. Tsud, T. Skala, A. Bruix, F. Illas, K. C. Prince, V. Matolin, K. M. Neyman, J. Libuda, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 310.
- [3] E. W. McFarland, H. Metiu, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 4391; Z. P. Hu, B. Li, X. Y. Sun, H. Metiu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3065.
- [4] H. Y. Kim, H. M. Lee, R. G. S. Pala, V. Shapovalov, H. Metiu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12398.
- [5] P. Myrach, N. Nilius, S. V. Levchenko, A. Gonchar, T. Risse, K. P. Dinse, L. A. Boatner, W. Frandsen, R. Horn, H. J. Freund, R. Schlögl, M. Scheffler, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 854.
- [6] M. A. Henderson, W. S. Epling, C. L. Perkins, C. H. F. Peden, U. Diebold, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5328.
- [7] L. M. Molina, B. Hammer, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 21.
- [8] N. G. Petrik, Z. Zhang, Y. Du, Z. Dohnálek, I. Lyubnitsky, G. A. Kimmel, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12407.

- [9] Z. Zhang, J. T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12804.
- [10] A. Gonchar, T. Risse, H.-J. Freund, L. Giordano, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2635.
- [11] J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 970.
- [12] P. Schwach, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ange.201305470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, DOI: 10.1002/anie.201305470.
- [13] X. Shao, S. Prada, L. Giordano, G. Pacchioni, N. Nilius, H. J. Freund, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11525.
- [14] J. Andersin, J. Nevalaita, K. Honkala, H. Hakkinen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1424.
- [15] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4410.
- [16] X. Shao, N. Nilius, H. J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2532.
- [17] Y. Cui, N. Nilius, H. J. Freund, S. Prada, L. Giordano, G. Pacchioni, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan, A. R. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 991.
- [19] X. Shao, P. Myrach, N. Nilius, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8784.
- [20] X. Shao, N. Nilius, P. Myrach, H. J. Freund, U. Martinez, S. Prada, L. Giordano, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245407.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [22] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [23] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [24] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [25] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [26] A. M. Burow, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 174710.