

Chemische Aktivität von dünnen Oxidschichten: Starke Träger-Wechselwirkungen ergeben eine neue ZnO-Dünnschichtphase

Vadim Schott, Harald Oberhofer, Alexander Birkner, Mingchun Xu, Yuemin Wang, Martin Muhler, Karsten Reuter und Christof Wöll*

Kleine Cu-Partikel, auf einem ZnO-Substrat verankert und von diesem höchstwahrscheinlich auch aktiviert, sind die aktive Komponente in dem industriellen Katalysator, der zur Umwandlung von Synthesegas (H_2 , CO, CO_2) in Methanol, dem drittgrößten chemischen Produkt weltweit, verwendet wird. Obwohl zu den Mechanismen der entsprechenden katalytischen Prozesse bereits intensiv geforscht wurde, ist die genaue Beschaffenheit des aktiven Zentrums noch immer Gegenstand intensiver Diskussionen.^[1] Kürzlich wurde darauf hingewiesen, dass Zn^0 -Atome, die sich auf der Oberfläche der Cu-Partikel befinden, eine höhere chemische Aktivität aufweisen und somit die hohe Aktivität dieses Systems erklären können.^[2] In einer anderen interessanten Hypothese wird davon ausgegangen, dass sich unter Reaktionsbedingungen auf der Oberfläche der Cu-Partikel eine hochreaktive dünne Schicht einer ZnO_x -Spezies bildet.^[3,4] Eine Reihe früherer Arbeiten hat gezeigt,^[5] dass diese Oxidschichten sehr interessante Eigenschaften aufweisen, die sich deutlich von denen der entsprechenden Volumenmaterialien unterscheiden. Besonders interessant ist Zinkoxid, da in jüngeren Arbeiten gezeigt werden konnte, dass starke Wechselwirkungen zwischen ZnO und dem Trägermetall im Fall von ZnO/Cu^[6] auftreten und dass dünne ZnO-Schichten auf Metallsubstraten eine depolarisierte graphitartige Struktur annehmen können,^[7–9] die deutlich von der normalen Wurtzit-Volumenstruktur abweicht.

Für eine Reihe von Oxidmaterialien konnte die Eigenschaften von Oxidschichten auf Metallsubstraten erfolgreich erforscht werden, z. B. im Fall dünner Aluminiumoxidfilme, die durch Oxidation von Ni/Al-Legierungen erhalten wurden.^[10,11] Auf Cu-Einkristall-Substraten aufgewachsene ZnO-Filme wurden dagegen bisher nur in wenigen Fällen untersucht.^[12–16] Maroie et al. haben die Adsorptions- und

Oxidationsprozesse für (110)-, (100)- und (111)-orientierte Messing-Einkristall-Oberflächen mit XPS untersucht.^[17] Messing(110) und Messing(111) zeigen hinsichtlich der Wechselwirkung mit Sauerstoff dasselbe Verhalten: Der dissoziativen Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche folgt das Wachstum dünner ZnO-Schichten. Wiame et al. berichteten, dass nach der Oxidation von (111)-orientierten $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ -Einkristallen bei Raumtemperatur die Oberfläche von ZnO-Inseln bedeckt ist; nach Meinung der Autoren weisen diese Inseln (0001) und (000 $\bar{1}$) Orientierungen auf.^[17] Eine detailliertere Charakterisierung der chemischen Eigenschaften der dünnen ZnO-Schichten erfolgte in dieser frühen Studie nicht.

Hier berichten wir über die detaillierte Untersuchung eines Messing(111)-Einkristallsubstrats (Cu/Zn-Verhältnis 9:1), das unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) mit unterschiedlichen Prozeduren oxidiert und anschließend mit Rastertunnelmikroskopie (STM), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) analysiert wurde. Die Interpretation der Ergebnisse erfolgte unter Hinzuziehung der Ergebnisse umfangreicher quantenchemischer Rechnungen, die mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt wurden. Unsere Studie zeigt, dass unter den von uns verwendeten Bedingungen auf den Messingsubstraten geschlossene dünne ZnO-Adsichten wachsen, deren Struktur deutlich von der Struktur des entsprechenden Volumenmaterials abweicht.

In Abbildung 1 zeigen wir XPS-Daten, die für die Messing(111)-Oberfläche vor und nach den unterschiedlichen Oxidationsverfahren für zwei unterschiedliche Austrittswinkel der Photoelektronen gemessen wurden. Da es schwierig ist, anhand von XPS-Daten zwischen Cu und Cu^+ zu unterscheiden, sind auch die entsprechenden Ergebnisse der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) dargestellt. Für das saubere Messing(111)-Substrat ergibt die Auswertung der Daten eine Zn-Atomkonzentration von 5 %, deutlich niedriger als die 10 %, die man aufgrund des Cu/Zn-Volumenverhältnisses erwartet. Nach der Oxidation zeigen die XPS-Daten eine deutliche Zunahme der Zn-Konzentration an der Oberfläche. Da es für die Interpretation der Daten von entscheidender Bedeutung ist, ob zusätzlich zum Zn^{2+} auch Cu^+ oder Cu^{2+} vorhanden ist, haben wir die XPS- und die AES-Daten sorgfältig analysiert. Weder in den Cu2p-XPS-Daten noch in den Cu-L₃M₄₅M₄₅-Auger-Daten wurden die charakteristischen Signaturen von Cu^+ oder Cu^{2+} -Spezies nachgewiesen. Cu^+ -Spezies zeigen einen L₃M₄₅M₄₅-Peak bei kinetischen Energien von 915 eV–917 eV,^[25] der bei den vorliegenden Daten eindeutig nicht vorhanden ist (Abbildung 1). Diese Beobachtung ist konsistent mit einer früheren Studie

* Dr. V. Schott, Dr. A. Birkner, Dr. M. Xu, Dr. Y. Wang

Lehrstuhl für Physikalische Chemie
Ruhr-Universität Bochum (Deutschland)

Dr. H. Oberhofer, Prof. Dr. K. Reuter
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Technische Universität München (Deutschland)

Dr. Y. Wang, Prof. Dr. M. Muhler
Lehrstuhl für Technische Chemie
Ruhr-Universität Bochum (Deutschland)

Prof. Dr. C. Wöll
Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: Christof.Woell@kit.edu



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302315> zu finden.

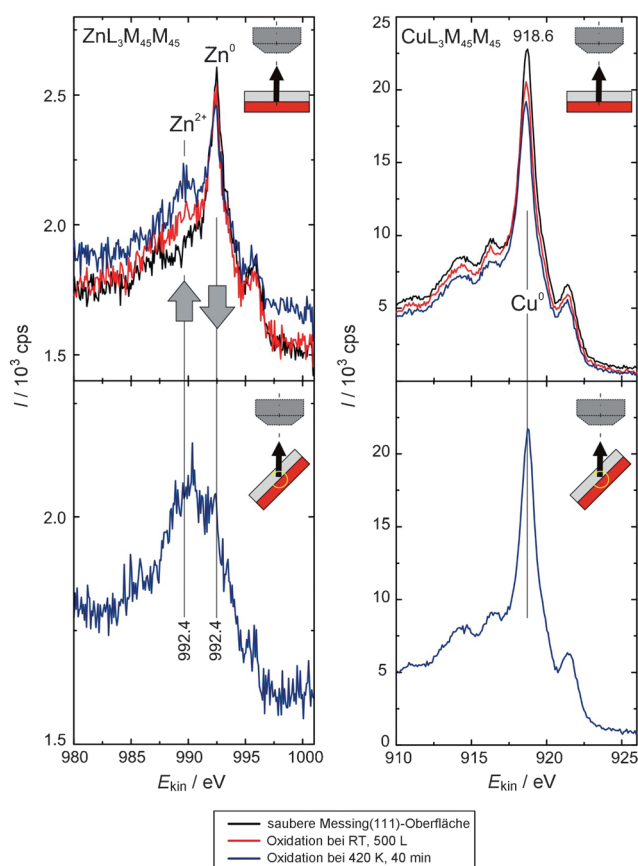


Abbildung 1. Oben: $\text{ZnL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ - und $\text{CuL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ -Auger-Spektren vor (schwarze Kurve) und nach der Oxidation bei RT (rote Kurve) und 420 K (blaue Kurve). Die Messungen erfolgten für senkrechten Austrittswinkel der Photoelektronen. Unten: Auger-Spektren gemessen für streifenden Austrittswinkel für eine bei 420 K oxidierte Probe. cps = Ereignisse pro Sekunde.

von Rameshan et al.^[18] und entspricht der Erwartung, dass in Gegenwart des weniger edlen Zn die Bildung von ZnO der von Cu_xO vorausgeht. Eine Oxidation bei erhöhten Temperaturen führt zu einem erheblichen Anstieg des Zn^{2+} -Signals, was auf die Bildung dickerer ZnO-Adsichten hinweist. Die Dicke dieser ZnO-Schichten wurde durch eine genaue Analyse des Intensitätsverhältnisses der $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ - und $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ -XPS-Signale bestimmt. Wenn die Messingsubstrate bei Zimmertemperatur einer höheren O_2 -Dosis von 500 L ausgesetzt werden, resultiert eine ZnO-Adsicht mit einer Dicke von ca. 1.7 Å. Dieser Wert ist konsistent mit der Ausbildung einer kompletten ZnO-Monolage. Ein noch größeres Sauerstoffangebot bei Zimmertemperatur resultierte in keinem weiteren Anstieg der ZnO-Schichtdicke. Auch die Oxidation des Messingsubstrats bei höheren Temperaturen (520 K) führte nur zu einem leichten Anstieg der mittleren ZnO-Schichtdicke von ca. 20 %.

Die für diese dünnen ZnO-Adsichten gemessenen STM-Daten sind ebenfalls konsistent mit dem Vorhandensein geschlossener ZnO-Schichten einer Dicke von 1–2 Monolagen (siehe Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Die Qualität der STM-Daten war allerdings nicht ausreichend, um die interne Struktur der ZnO-Inseln bestimmen zu

können. LEED-Experimente (Beugung niederenergetischer Elektronen) lieferten in Übereinstimmung mit den STM-Daten keine Hinweise auf die Bildung einer geordneten Adsicht.

Nach Belegen der durch Oxidation des Messingsubstrats gebildeten ZnO-Adsicht mit CO-Molekülen wurde eine recht überraschende Beobachtung gemacht. Die CO-Streckschwingungsfrequenz, die mithilfe von Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (RAIRS) unter streifenden Einfall ermittelt wurde, zeigte eine anomale Rotverschiebung von ca. 50 cm^{-1} relativ zu dem normalerweise für CO-Adsorbate auf Zinkoxid beobachteten Wert. Wir betrachten zunächst die Daten für die dickste ZnO-Adsicht (2 ML), die durch Oxidation bei 520 K hergestellt wurde (Abbildung 2, unten). Die IR-Daten zeigen eine scharfe CO-Bande bei einer ungewöhnlich niedrigen Frequenz von 2116 cm^{-1} . Dieser Wert stimmt mit keiner der CO-Streckschwingungsfrequenzen überein, die zuvor für auf ZnO-Substraten adsorbiertes CO gefunden wurden. Im Verhältnis zu früheren Einzelkristalldaten beträgt die Rotverschiebung ca. 70 cm^{-1} (2192 cm^{-1} für $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$,^[26] 2178 cm^{-1} für das Zn-termi-

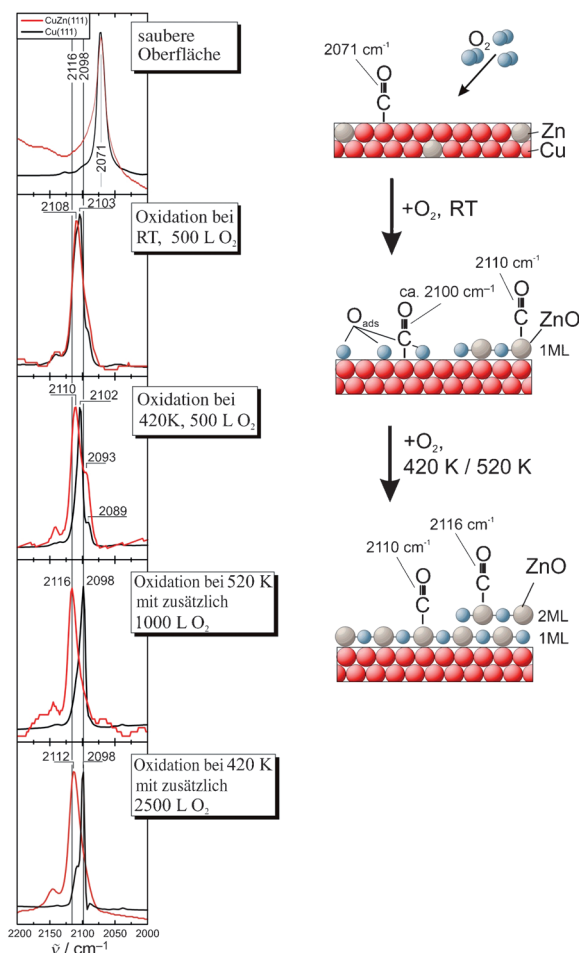


Abbildung 2. Links: Vergleich der RAIRS-Resultate für die CO-Adsorption auf Messing(111)- und Cu(111)-Oberflächen (Spektren normiert). Rechts: Schematische Darstellung der CO-Adsorption auf der Messing(111)-Oberfläche mit entsprechenden CO-Streckschwingungsfrequenzen.

nierte ZnO(0001)^[27]; auch relativ zu ZnO-Pulver ist die Verschiebung beachtlich (2187 cm^{-1}).^[28] Sorgfältige Experimente für CO-Adsorbate auf reinen und oxidierten Cu(111)-Oberflächen belegen (siehe Abbildung 2 und Abbildung S3), dass diese stark unterschiedliche Frequenz nicht durch CO-Spezies erklärt werden kann, die an Cu- oder oxidierten Cu-Atomen gebunden sind.

Übereinstimmend mit der Rotverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz auf der dünnen ZnO-Schicht auf dem Messingträger im Verhältnis zu normalem Wurtzit-ZnO wurde ein Anstieg der CO-Bindungsenergie beobachtet. Eine Serie von IR-Spektren, die bei zunehmenden Temperaturen gemessen wurden, zeigte, dass die Desorption von CO bei ca. 200 K stattfindet (Abbildung S4), was einer Bindungsenergie von ca. 0.54 eV entspricht. Dieser Wert ist erheblich höher als die in älteren Arbeiten für CO-Adsorbate auf Referenzoberflächen aus einkristallinem ZnO-Wurtzit berichtet wurde: 0.32 eV für ZnO(10 $\bar{1}$ 0), 0.28 eV für Zn-ZnO(0001) und 0.18 eV für O-ZnO(000 $\bar{1}$).^[29]

Die für die dünnen, durch Oxidation der Oberfläche bei Raumtemperatur hergestellten ZnO-Schichten mit einer Stärke von 0.19 nm (entsprechend einer Monolage) gemessenen CO-RAIRS-Daten sind vollständig konsistent mit diesen Ergebnissen. Der Hauptunterschied zu den für die dickeren ZnO-Schichten gemessenen Daten besteht darin, dass die CO-Bande eine leichte (6 cm^{-1}) Rotverschiebung (2108 cm^{-1} – 2110 cm^{-1}) gegenüber der Doppellage aufweist (Abbildung 2 und Abbildung S4).

Die IR-Experimente zeigen insbesondere, dass der auf dem Messingsubstrat aufgewachsene Oxidfilm vollständig geschlossen ist. Auf freien, nicht von Oxid bedeckten Stellen des Messingsubstrats adsorbierte CO-Moleküle würden die für Cu(111) charakteristische CO-Streckschwingungsfrequenz von 2071 cm^{-1} (Abbildung 2) aufweisen. Das Vorliegen einer geschlossenen ZnO-Schicht ist konsistent mit den STM-Daten und schließt auch das Vorhandensein einer signifikanten Menge an Cu-ZnO-Grenzen (Abbildung S6) aus. Die spezielle Rolle von $\text{Zn}^{\delta+}$ -Atomen an derartigen (lateralen) Metall-Oxid-Grenzen wurde in früheren Arbeiten diskutiert.^[2] Für nicht geschlossene Filme, die gezielt durch Anbieten kleinerer Mengen von O_2 präpariert wurden (Abbildung S5), zeigten die IR-Daten eine zusätzliche Bande bei 2091 cm^{-1} , die derartigen Zn-Spezies zugeordnet werden. Nach zusätzlichem Angebot von O_2 verschwand diese Bande wieder, einhergehend mit dem Schließen der Oxidschicht.

Auch Pyridin ist ein gegenüber der chemischen Beschaffenheit von ZnO-Oberflächen sehr empfindliches Sondenmolekül.^[30] Während Pyridin von der Zn-terminierten polaren Oberfläche von ZnO(0001) und der gemischt terminierten ZnO(10 $\bar{1}$ 0) erst deutlich oberhalb von Zimmertemperatur desorbiert, kann für die sauerstoffterminierte Oberfläche ZnO(000 $\bar{1}$) keine Bindung bei Raumtemperatur beobachtet werden.^[30] Für die hier untersuchten dünnen ZnO-Adsichten auf Messingträgern zeigt sich hingegen, dass mit Pyridin bei Raumtemperatur keine Adsorbatspezies gebildet werden. Wie durch XPS nachgewiesen, adsorbiert Pyridin erst nach Kühlen des Substrats auf Temperaturen unterhalb 120 K. Dieses Ergebnis bildet scheinbar einen Widerspruch zu den CO-Adsorptionsexperimenten: Während für CO die

Bindungsenergie an den dünnen ZnO-Adsichten relativ zum Wurtzit-Volumenmaterial ansteigt, bindet Pyridin erheblich schwächer.

Die oben aufgeführten Experimente zeigen deutlich, dass das auf der Oberfläche unseres Messingsubstrats gebildete Oxid nicht dem „normalen“ (Wurtzit) ZnO entsprechen kann. In einer Reihe von früheren Studien wurde gezeigt, dass dünne (0001)- oder (000 $\bar{1}$)-orientierte ZnO-Schichten eine Struktur annehmen, die sich von der normalen Wurtzit-Struktur deutlich unterscheidet. Diese neue Struktur, die als graphitisches ZnO oder $\text{ZnO}_{(\text{gr})}$ bezeichnet wird, besteht aus Stapeln von ZnO(0001)-Ebenen mit nahezu planarer Struktur. Diese graphitische Struktur wurde zuerst auf der Basis theoretischer Rechnungen vorgeschlagen^[7] und später auch bei experimentellen Untersuchungen für Ag- und Pd-Substrate nachgewiesen.^[8,9] In diesen Strukturen sind die Zn^{2+} -Ionen nicht vierfach, sondern nur dreifach koordiniert; der formelle Ladezustand entspricht allerdings immer noch Zn^{++} . Eine wichtige Konsequenz der Präsenz der im Wesentlichen planaren und depolarisierten ZnO(0001)-Schichten besteht darin, dass die elektrostatische Instabilität der polaren ZnO(0001) Wurtzit-Oberflächen beseitigt wird.^[7]

Um zu prüfen, ob die hier beobachteten unterschiedlichen chemischen Eigenschaften durch die Präsenz derartiger dünner Schichten aus $\text{ZnO}_{(\text{gr})}$ erklärt werden können und um den erwähnten scheinbaren Widerspruch zu klären (höhere Bindungsenergie für CO, niedrigere Bindungsenergie für Pyridin), haben wir eine umfangreiche theoretische Analyse durch Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Während die Ergebnisse dieser Rechnungen die früheren theoretischen Studien bestätigen,^[7] in denen $\text{ZnO}_{(\text{gr})}$ einer stabilen Struktur für freie Schichten ohne Träger entspricht, wird diese Modifikation des Zinkoxids instabil, sobald es mit einem Cu-Substrat in Kontakt gebracht wird. Für zahlreiche unterschiedliche Elementarzellen (Variation von Größe und Form) und relative Positionen zwischen Schicht und Substrat führte eine Geometrieoptimierung immer zu deutlichen aplanaren Verzerrungen der zunächst planaren $\text{ZnO}_{(\text{gr})}$ -Schichten. Die in Abbildung 3 dargestellte, in den Rechnungen erhaltene Geometrie zeigt eine aplanare Verzerrung, die etwa der Hälfte der für die Wurtzit-Modifikation auftretenden entspricht. Die entsprechenden

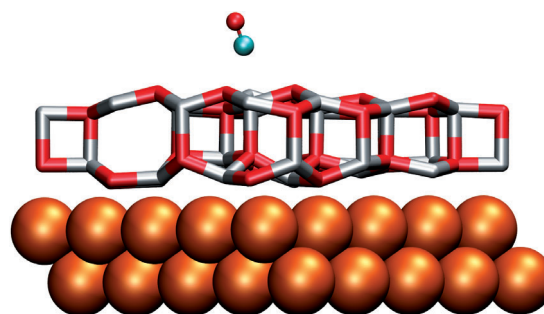


Abbildung 3. Ergebnisse von Rechnungen zur Struktur einer ZnO-Doppelschicht auf einem Cu(111)-Substrat. CO bindet über sein Kohlenstoffatom an die oberen Zn-Kationen. Sowohl die Geometrie als auch die chemische Aktivität dieser neuen Dünnschichtphase weisen einen ausgeprägten Unterschied zu Wurtzit auf.

Schichten sind zwar im Vergleich zur Wurtzit-Modifikation des ZnO komprimiert (Abstand zwischen der Zn- und der O-Ebene bei durchschnittlich 0.19 Å im Vergleich zu 0.39 Å für Wurtzit), aber eindeutig nicht planar wie $\text{ZnO}_{(\text{gr})}$. Wir schreiben diese aplanaren Verzerrungen, die in ZnO-Filmen auf Ag(111) und Pd(111)^[8] und Pd(111)^[9] nicht vorhanden sind, der ausgeprägten Diskrepanz zwischen den Gitterkonstanten der ZnO-Adschicht und dem Cu(111)-Substrat sowie der Reaktivität von Cu(111) zu; beide Effekte begünstigen eine sp^3 -artige Hybridisierung innerhalb der ZnO-Adschicht.

Eine theoretische Analyse der geometrieoptimierten ZnO-Doppelschichten auf dem Cu(111)-Substrat zeigte außerdem, dass die Verzerrung des Wurtzit-Gitters mit einem beträchtlichen Ladungstransfer einhergeht. Die Mulliken-Ladung der Zn-Ionen beträgt +0.74 im Vergleich zu +0.94 für die $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche. Natürlich verändert diese erhöhte Elektronendichte der Zn-Kationen deren chemische Eigenschaften und vermindert ihre Lewis-Acidität, was qualitativ die reduzierte Bindungsenergie für Pyridin, einer schwachen Lewis-Base, erklärt. Gleichzeitig ist zu erwarten, dass die höhere Zn-Elektronendichte die Rückbindung in das $2\pi^*$ -Orbital von adsorbiertem CO erhöht, was in Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Rotverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz und dem Anstieg der CO-Bindungsenergie ist. Derartige $\text{Zn}^{\delta+}$ -Spezies wurden bereits früher im Kontext mit Cu-ZnO-Grenzen^[2] oder ZnO_x -Spezies^[3,4] vorgeschlagen.

Um diese heuristischen Argumente auf eine solide quantitative Basis zu stellen, haben wir die Adsorbat-Bindungsenergien und Schwingungsfrequenzen von CO und Pyridin auf der verzerrten ZnO-Adschicht explizit berechnet. In der Tat finden wir eine erhöhte CO-Bindungsenergie von 520 meV, und somit einen Wert, der um 160 meV höher liegt als der für die $\text{Zn}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche berechnete. Trotz der Unsicherheiten aufgrund des eingesetzten DFT-Funktional und der nicht exakten ZnO-Schichtgeometrie reproduzieren wir somit die Verstärkung der Bindungsenergie in sehr guter Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung. Dieser Anstieg der Bindungsenergie, ein Ergebnis der größeren Rückbindung an das CO-Molekül, wird von einer ausgeprägten Rotverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz begleitet. Der theoretische Wert für die Rotverschiebung im Verhältnis zu $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$, 101 cm^{-1} , ist wiederum in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 75 cm^{-1} . Unabhängige Unterstützung für die Hypothese einer verzerrten Wurtzit-ZnO-Adschicht, im Folgenden als $\text{ZnO}_{(\text{a})}$ bezeichnet, kommt von einer Untersuchung der Wechselwirkung mit Pyridin, einer schwachen Lewis-Base. Referenzrechnungen für Pyridin adsorbiert auf der $\text{ZnO}_{(\text{a})}$ -Schicht ergeben eine Bindungsenergie von 848 meV, ein Wert, der um 518 meV niedriger ist als der für die als Referenzsystem dienende $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche. Auch dieses Ergebnis stimmt somit hervorragend mit der experimentellen Beobachtung überein.

Die experimentellen Daten ergeben eindeutig, dass die während der Oxidation gebildete ZnO-Adschicht keine laterale Fernordnung zeigt. Die CO-Titrationsversuche belegen, dass der Oxidfilm vollständig geschlossen ist. Da außerdem nur eine einzige, relativ scharfe CO-Schwingungsfre-

quenz beobachtet wird, sind wir der Meinung, dass die aufgrund der theoretischen Rechnungen für eine periodische Überstruktur getroffenen Schlussfolgerungen auch für das experimentell beobachtete System gültig sind, bei dem keine langreichweitige Ordnung auftritt.

Insgesamt gestatten uns die experimentellen Beobachtungen und die theoretischen Ergebnisse eine recht konsistente Erklärung für die im Experiment beobachteten, unerwarteten chemischen Eigenschaften der dünnen ZnO-Adschichten auf Messingsubstraten: Als Ergebnis der Wechselwirkung mit dem Substrat nehmen diese Schichten eine verzerrte Struktur an, die zwischen der des idealen Wurtzits und der planaren Modifikation von ZnO, $\text{ZnO}_{(\text{gr})}$, liegt. Eine ähnliche Verzerrung wurde für eine FeO-Monolage auf einem Pt(111)-Träger beobachtet.^[31] In der hier untersuchten, neuen ZnO-Struktur, $\text{ZnO}_{(\text{a})}$, führt der reduzierte Oxidationszustand der ZnO-Kationen zu substanziellen Änderungen der Wechselwirkungen mit den Sondenmolekülen CO und Pyridin. Die aus einem Ladungstransfer vom Substrat zum ZnO resultierende höhere Elektronendichte an den Zn-Kationen erhöht die CO-Bindungsenergie infolge einer stärkeren Rückbindung. Gleichzeitig nimmt die Bindungsenergie von Pyridin ab, weil die Affinität des freien Pyridin-Elektronenpaares zu den Zn^{2+} -Kationen durch die zusätzliche Elektronendichte am Metallzentrum reduziert wird.

In dem industriell eingesetzten Katalysator befinden sich die Cu-Nanopartikel in engem Kontakt mit den ZnO-Pulverpartikeln; die Größen der beiden Partikelsorten sind ungefähr gleich und betragen 5–15 nm.^[12] Daher kann man spekulieren, dass die stark reduzierenden Bedingungen im stationären Zustand eine teilweise Reduzierung der ZnO-Partikel durch starke Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI) bewirken und den Zn-Oxidationszustand in Richtung eines weniger stark oxidierten $\text{Zn}^{\delta+}$ -Zustands verschieben. Es ist naheliegend zu vermuten, dass die einzigartige Rolle von ZnO in dem industriell für die Methanolsynthese eingesetzten Katalysator im Zusammenhang mit der Stabilität dieses intermediären Oxidationszustands steht, der aufgrund des reduzierenden Potentials der Methanol-Synthesebedingungen auftritt.

Experimentelles

In unserer Studie haben wir zwei identische Messing(111)-Einkristalle mit einer Zusammensetzung von 90% Cu und 10% Zn (MaTeck) verwendet. Die Proben wurden durch Zyklen von Ionenzerstäubung bei Raumtemperatur (800 V, 1 μA) und Tempern bei 430 K präpariert.

Die Messungen wurden unter Verwendung dreier unterschiedlicher UHV-Kammern durchgeführt. Das UHV-STM-System (JSPM-4500S, JEOL) besteht aus einer Schleusen-, einer Präparations- und einer Analysekommer. Die Analysekommer war mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM), STM und XPS mit Mg/Al-Anoden ausgestattet. Es war möglich, die Probe auf Temperaturen von 70 K abzukühlen und sie bis 1000 K zu heizen. In der Präparationskommer befanden sich eine Sputterkanone, eine LEED-Optik und ein Quadrupol-Massenspektrometer. Die XPS-Experimente wurden im zweiten Apparat durchgeführt – einem modifizierten Leybold MAX 200 XPS-System mit Mg/Al-Anoden und zusätzlich einer monochromatischen Röntgenstrahlenquelle (Al-Anode), sowie der Möglichkeit für Ionenstreu-spektroskopie (ISS) und niederenergetische

Elektronenbeugung. Die FTIR-Experimente wurden in einem UHV-Apparat durchgeführt, der ein Vakuum-IR-Spektrometer (Bruker, VERTEX 80v)^[19] enthält.

Alle theoretischen Rechnungen wurden unter Verwendung des CASTEP^[20]-DFT-Pakets in einer ebenen Wellenbasis durchgeführt, und zwar unter Anwendung von ultraweichen Pseudopotentialen, einem Ebene-Wellen-Energiegrenzwert von 380 eV und Behandlung des elektronischen Austauschs und Korrelation mithilfe des GGA-Funktions nach Perdew, Burke und Ernzerhof.^[21] Die K-Punkt-Mittelung erfolgte auf einem regelmäßigen $5 \times 5 \times 1$ -Raster, und die Dispersionskräfte wurden unter Anwendung des semiempirischen Korrekturschemas^[22] von Tkatchenko-Scheffler behandelt. Das Oberflächensystem wurde durch Superzellgeometrien repräsentiert. Für ein oder zwei Schichten dicke ZnO_(gr)- und ZnO(0001)-Schichten haben wir Cu(111)-(4 × 4)-Oberflächenelementarzellen verwendet und die Filme entweder als freistehend, asymmetrisch auf einer Seite einer zweilagigen Cu(111)-Schicht adsorbiert oder symmetrisch auf beiden Seiten einer vierlagigen Cu(111)-Schicht adsorbiert behandelt. Für ZnO(10 $\bar{1}$ 0) haben wir vierlagige Schichten und eine (2 × 2)-Zelle verwendet. Wir haben überprüft, dass die Restspannung in den Grenzflächensystemen keine Auswirkungen auf die von uns gezogenen Schlussfolgerungen haben, indem wir Rechnungen bei der optimierten lateralen Cu-Gitterkonstante (und Dehnung des Films) und an der optimierten lateralen ZnO-Gitterkonstante (und Dehnung der Cu-Lage) durchgeführt haben. Für den isolierten polaren ZnO(0001)-Wurtzit-Film wurde das Dipolmoment der Simulationsbox kompensiert, indem ein Spiegelbild des Oberflächensystems im Abstand von 20 Å platziert wurde. Auf allen Filmen wurde festgestellt, dass CO vorzugsweise an Zn-Atomen adsorbiert. Die dann in einem finiten Differenzschema berechnete harmonische CO-Streckschwingungsfrequenz ergab einen Wert von 2181 cm⁻¹ für die Gasphase, der in enger Übereinstimmung mit früheren Berechnungen^[23] steht. Durch Ausgleich der bekannten Verschiebung zum experimentellen Wert (2143 cm⁻¹^[24]) werden alle Frequenzverschiebungen für adsorbiertes CO im Verhältnis zum Gasphasenwert angegeben.

Eingegangen am 19. Juni 2013

Online veröffentlicht am 17. September 2013

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Katalysator-Substrat-Wechselwirkungen · Kupfer · Oberflächenchemie · Zinkoxid

- [1] J. B. Hansen, P. E. H. Nielsen, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 2920–2949.
- [2] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kuhl, M. Havecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B. L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, 336, 893–897.
- [3] R. Naumann d'Alnoncourt, M. Kurtz, H. Wilmer, E. Löffler, V. Hagen, J. Y. Shen, M. Muhler, *J. Catal.* **2003**, 220, 249–253.
- [4] R. Naumann d'Alnoncourt, X. Xia, J. Strunk, E. Löffler, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1525–1538.
- [5] S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 619–633; Y. Martynova, B.-H. Liu, M. E. McBriarty, I. M. N. Groot, M. J. Bedzyk, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *J. Catal.* **2013**, 301, 227–232.
- [6] J.-D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, 194, 452.
- [7] F. Claeysens, C. L. Freeman, N. L. Allan, Y. Sun, M. N. R. Ashfold, J. H. Harding, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 139–148; C. L. Freeman, F. Claeysens, N. L. Allan, J. H. Harding, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 066102.
- [8] C. Tusche, H. L. Meyerheim, J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 026102.
- [9] G. Weirum, G. Barcaro, A. Fortunelli, F. Weber, R. Schennach, S. Surnev, F. P. Netzer, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 15432–15439.
- [10] R. M. Jaeger, H. Kühlenbeck, H. J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, *Surf. Sci.* **1991**, 259, 235–252.
- [11] S. Ulrich, N. Nilius, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 4603–4607.
- [12] M. Sano, T. Adaniya, T. Fujitani, J. Nakamura, *Surf. Sci.* **2002**, 514, 261–266.
- [13] E. V. Thomsen, M. Christiansen, J. Onsgaard, *Appl. Surf. Sci.* **1992**, 62, 189–194.
- [14] S. S. Fu, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1990**, 237, 87–98.
- [15] S. S. Fu, G. A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.* **1991**, 48–49, 93–103.
- [16] S. S. Fu, G. A. Somorjai, *Langmuir* **1992**, 8, 518–524.
- [17] S. Maroie, P. A. Thiry, R. Caudano, J. J. Verbist, *Surf. Sci.* **1983**, 127, 200–222; F. Wiame, V. Maurice, P. Marcus, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 4402–4406.
- [18] C. Rameshan, W. Stadlmayr, S. Penner, H. Lorenz, N. Memmel, M. Hävecker, R. Blume, D. Teschner, T. Rocha, D. Zemlyanov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, B. Klötzer, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3002.
- [19] Y. Wang, A. Glenz, M. Muhler, C. Wöll, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, 80, 113108.
- [20] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 567–570.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [22] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 073005.
- [23] Y. Wang, S. de Gironcoli, N. S. Hush, J. R. Reimers, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10402–10407.
- [24] „Constants of Diatomic Molecules“: K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Band 4, New York, Van Nostrand Reinhold, **1979**.
- [25] S. Schimpf, A. Rittermeier, X. N. Zhang, Z. A. Li, M. Spasova, M. W. E. van den Berg, M. Farle, Y. M. Wang, R. A. Fischer, M. Muhler, *ChemCatChem* **2010**, 2, 214–222.
- [26] Y. M. Wang, X. Y. Xia, A. Urban, H. S. Qiu, J. Strunk, B. Meyer, M. Muhler, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7456–7459; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7315–7318.
- [27] L. Jin, Y. Wang, **2013**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [28] H. Noei, C. Wöll, M. Muhler, Y. M. Wang, *Appl. Catal. A* **2011**, 391, 31–35.
- [29] C. Wöll, *Prog. Surf. Sci.* **2007**, 82, 55–120.
- [30] S. Hövel, C. Kolczewski, M. Wühn, J. Albers, K. Weiss, V. Staemmler, C. Wöll, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 3909–3916.
- [31] J. Goniakowski, C. Noguera, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 155433; C. Noguera, J. Goniakowski, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 4073.