Oxygen activation

Bindung, Aktivierung und Dissoziation von Sauerstoff an dotierten Oxiden

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

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 erniedrigt die Bildungsenergie von Sauerstofffehlstellen,^{4,5} welche ihrerseits Adsorptionsplätze für Moleküle bereitstellen. 6,7,8,9 Demgegenüber ermöglichen höhervalente Dotanden via Elektronentransfer in die Adsorbate eine direkte Aktivierung.¹⁰ Im Gegensatz zur landläufigen Meinung erfordert die Aktivierung von Molekülen mittels dotierter Oxide keine strukturellen Defekte. Diese Eigenschaft ist besonders für Hochtemperatur-Prozesse wichtig, in denen morphologische Oberflächendefekte auf kurzen Zeitskalen ausheilen. Eine entsprechende Modellreaktion ist die oxidative Kopplung von Methan, welche ausschließlich bei Temperaturen oberhalb 1000 K durchgeführt wird und bei der Dotanden eine Schlüsselrolle in der Molekül-Aktivierung spielen.^{11,12}

Der Einfluss elektronenreicher Dotanden wurde kürzlich am Beispiel Mo-dotierter CaO Filme gezeigt.¹³ Nach Goldabscheidung auf derartige Filme wurde ausschließlich die Bildung zweidimensionaler Metallinseln beobachtet. Dieses unübliche Wachstumsverhalten wurde auf einen Elektronentransfer aus dem Molybdän in das adsorbierte Gold zurückgeführt, wodurch es zu einem erheblichen Anstieg der Bindungsenergie zwischen den

Y. Cui, Dr. N. Nilius, Dr. X. Shao, Prof. HJ. Freund Abb-
teilung für Chemische Physik,
Fritz-Haber-Institut der Max Planck Gesellschaft,
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Deutschland
Fax: +49 30 84134101
E-mail: nilius@fhi-berlin.mpg.de

- [**] Institut für Physik, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 26111 Oldenburg, Deutschland
- [***] Aktuelle Addresse: Department of Chemical Physics, University of Science & Technology, Hefei 230026, China
- [****] Institut für Chemie, Humboldt Universität zu Berlin, Unter den Linden 6, 10099 Berlin, Deutschland
- [*****] Die Autoren danken für finanzielle Unterstützung durch die DFG innerhalb des Exzellenzclusters 'UNICAT'. Y. C. wurde durch ein Stipendium der 'Humboldt Stiftung' un-

Goldatomen und der Oberfläche kommt.¹⁴ In diesem Artikel wird gezeigt, dass Ladungstransferprozesse in Anwesenheit von Dotanden auch für die Adsorption und Aktivierung kleiner Moleküle, wie O_2 , relevant sind. Mit Hilfe von Rastertunnelmikrokopie (STM) und Dichtefunktionaltheorie liefern wir direkte Hinweise auf die Bildung starkgebundener O_2^- -Spezies auf der Oberfläche chemisch inerter CaO Filme. Diese Sauerstoff-Oberflächenspezies zeigt eine hohe Tendenz zur Dissoziation.

Abbildung 1 zeigt STM-Bilder von atomar-flachen, dotierten CaO(001) Oberflächen vor und nach Behandlung 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 besitzt molekularen Charakter, da sie durch Injektion mit Elektronen aus der STM Spitze in jeweils zwei identische Minima gespalten werden kann, d.h. in zwei Sauerstoffatome (Abb. 2).¹⁵



Abbildung 1. STM Bilder einer reinen, 25 Monolagen dicken CaO(001) Schicht (4.0 V, $80 \times 80 \text{ nm}^2$) (a) und identischer Schichten nach Begasung mit 5 Langmuir (L) Sauerstoff bei 20 K (b) und 200 L bei 300 K (c) (40 ×40 nm²).

Dabei wird direkt nach der Dissoziation ein typischer O-O Abstand von 10-15 Å beobachtet, welcher sich jedoch aufgrund der abstoßenden O-O Wechselwirkung auf der Oberfläche sukzessive mit der Zeit vergrößert. Molekularer und atomarer Sauerstoff lassen sich auch mit Hilfe spannungsabhängiger STM-Bilder unterscheiden (Abb. 2c). Während die molekularen 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 zusehen, welche schwach und stark dotierte CaO Filme nach Begasung mit 5 Lang-



Abbildung 2. Erstes (a) und letztes Bild (b) einer langen Meßreihe an einer sauerstoffbedeckten CaO(001) Schicht aufgenommen mit 4.0 V Probenspannung (3.3 V, 40 ['] 40 nm²). 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.

muir (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 ~ 10^{17} m⁻² erreicht. Dieser Unterschied verdeutlicht die entscheidende Rolle der Dotanden im Adsorptionsprozess. Um die Mo Konzentration direkt mit dem Adsorptionsverhalten von O_2 verknüpfen zu können, nutzen wir die Position des CaO Leitungsbands bezüglich des Ferminiveaus 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, welcher die Position des Vakuumlevels und nachfolgend das Leitungsband im Oxid zu kleineren Werten verschiebt (Fig. 3b).



Abbildung 3. (a,c) STM Bilder einer stark- und schwachdotierten CaO Schicht nach Begasung mit 5 L O_2 bei 20 K (40 × 40 nm²). Die Adsorptionswahrscheinlichkeit des Sauerstoffs korreliert direkt mit der Position des CaO Leitungsbands, bestimmt mit Hilfe der STM Leitfähigkeitsspektroskopie (b). In schwach dotierten CaO Filmen bilden Stufenkanten die einzig zugänglichen Adsorptionsplätze für Sauerstoff (siehe Pfeile in c).

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

Unsere Messungen legen nahe, 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 mit Hilfe definierter Spannungspulse einzelne Moleküle von der Oberfläche entfernen (Abb. 4). In 50% dieser Experimente konnten wir ein Mo Fremdatom unterhalb des Sauerstoffmoleküls nachweisen. 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 Zusatzinformation und Ref. 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.



Abbildung 4. (a,c) Identische CaO Fläche vor und nach Desorption von Sauerstoffmolekülen mit der STM Spitze (3.3 V, 27 × 27 nm²). Die Einschübe zeigen ausgewählte Gebiete auf dem Oxidfilm mit höherer Vergrößerung (4.0 V, 17 × 17 nm²). Nach Entfernung der O₂ Moleküle erscheint in vielen Fällen eine Ringstruktur, welche auf die Anwesenheit 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 mit Hilfe der Leitfähigkeitsspektroskopie.

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 ~0.2 eV zu kleineren Bindungsenergien, nachdem die CaO Oberfläche mit Sauerstoff behandelt wurde. Vergleichbare Resultate liefert die STM Leitfähigkeitsspektroskopie, in der eine Blauverschiebung CaO Leitungsbands des nach beobachtet wird (siehe weiterführende Sauerstoffadsorption Informationen). Beide experimentellen Befunde legen einen Elektronentransfer aus dem CaO Film in die O₂ Spezies nahe, was seinerseits zu einer Vergrößerung der Austrittsarbeit führt. Diese Austrittsarbeitsänderung $\Delta \varphi$ lässt sich sogar quantifizieren, indem man die Vakuumenergie oberhalb der CaO Oberfläche mittels STM Spektroskopie vor und nach Sauerstoffdesorption bestimmt (Abb. 4b).¹⁸ Lokale Entfernung der O2 Adsorbate mit der STM Spitze charakteristischen führt zu einer Verschiebung aller Vakuumzustände zu tieferen Energien um 0.35 eV (Verkleinerung der Austrittsarbeit), was mit dem Verlust des vertikalen $Mo^{\delta^+}-O_2^{\delta^-}$ Dipols nach Sauerstoffdesorption erklärt wird. Die Helmholtz

 $\Delta \varphi = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_{Ca0}} \mu_{ad} N_{ad}$ Gleichung liefert einen direkten Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Größe des sauerstoffinduzierten Dipols μ_{ad} . Für eine gegebene Konzentration von $N_{ad} = 10^{17} m^{-2}$ Sauerstoffmolekülen und einer dielektrischen Konstante von $\varepsilon_{CaO} = 10$ ergibt sich ein Dipolmoment von 3×10^{-28} C-m, was dem Transfer eines Elektrons aus einem Mo Ion in der 6. Lage unterhalb der Oberfläche in ein adsorbiertes O2 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 (1min @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 Ergebnisse wurden durch DFT Rechnungen (B3LYP+D) untermauert, welche im Folgenden zusammengefasst werden. Auf nicht-dotiertem CaO(001) bindet der Sauerstoff bevorzugt auf einem Ca-Ca Brückenplatz, wobei die Wechselwirkungsenergie 14 kJ/mol beträgt und fast ausschließlich auf Dispersionskräften beruht. Im Gegensatz dazu weist eine O_2^- -Spezies auf derselben Brückenposition eine Bindungsenergie von 87 kJ/mol auf, wenn ein Mo³⁺ Ion unterhalb der Oberfläche vorhanden ist. In Anwesenheit eines Mo2+ Ions erhöht sich die Bindungsenergie weiter, da der Ladungstransfer aufgrund des kleineren Ionisationspotentials substanziell erleichtert wird.¹³ Einen zusätzlichen Beleg für den Ladungsübertrag in das O2 Molekül liefert die Vergrößerung der O-O-Bindungslänge von 121 auf 133 pm bei gleichzeitiger Verkleinerung der O-O Streckfrequenz von 1538 auf 1200 cm⁻¹ auf den dotierten Oxiden. Gleichzeitig wird eine Änderung des Gesamtspins als Reaktion auf den Ladungstransfer beobachtet und zwar von $\frac{5}{2}$ ($\frac{3}{2}$ für Mo³⁺(d³) und $\frac{2}{2}$ für O₂) auf $\frac{3}{2}$ ($\frac{2}{2}$ für Mo⁴⁺(d²) und $\frac{1}{2}$ für O_2^-). Auch die errechnete Energiebarriere für die Sauerstoffdissoziation belegt den Ladungstransfer. Für die Superoxospezies auf der dotierten CaO(001)-Oberfläche finden wir eine substanziell kleinere Dissoziationsbarriere (66 kJ/mol) als für Sauerstoff auf dem nichtdotierten Oxid (110 kJ/mol). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen. Detaillierte Angaben zur Natur der Superoxo-Spezies können in den Zusatzinformationen gefunden werden.

Unsere Arbeit demonstriert die Aktivierung von Sauerstoff auf einer glatten und defektfreien CaO(001) Oberfläche vermittelt durch die Anwesenheit geeigneter Dotanden im Volumen des Oxids. Die Superoxo-Spezies ist mit ~100 kJ/mol gebunden und somit noch bei Raumtemperatur stabil. Sie zeigt außerdem eine hohe Tendenz zur Dissoziation. Unsere Ergebnisse legen nahe, dass Dotanden auch bei der Aktivierung von Kohlenwasserstoffen an inerten Oxiden eine wichtige Rolle spielen können. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf einen entsprechenden Artikel in dieser Ausgabe, in dem über die ungewöhnlich hohe Aktivität von Fedotierten MgO Pulver als Katalysator für die oxidative Kupplung von Methan berichtet wird.¹²

Experimentelle Methoden

Die CaO Filme wurden durch Abscheidung von elementarem Ca in 5×10^{-7} mbar Sauerstoff auf einem Mo(001)-Substrat herstellt 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 ~100 nm² großen Terrassen.¹⁹ Während des Ausheilens der Probe kommt es zur Selbstdiffusion 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 entweder durch die Wahl der Schichtdicke oder der Heiztemperatur, welche die Diffusionsrate kontrolliert, eingestellt werden. Der Dotierungsgrad lässt sich wahlweise mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie, mit STM Abbildungen (für oberflächennahe Defekte) oder der Leitfähigkeitsspektroskopie über die Energieposition des CaO Leitungsbands bestimmen.

Theoretische Methoden

Die DFT-Rechnungen wurden unter Verwendung von PBE²¹ und B3LYP²² Austausch-Korrelations-Funktionalen und eines TZVP Basissatzes²³ durchgeführt. Das effektive Rumpfpotential von Hay-Wadt²⁴ diente der Beschreibung der kernnahen Mo Elektronen. Dispersionseffekte wurden als Summen über 1/r⁶ Atom-Atom Wechselwirkungsterme unter Verwendung der Grimme Parametrisierung eingeführt.²⁵ Als Oberflächenmodel wurde ein Ca₃₄O₃₄-Cluster verwendet, umgeben von einer Schale aus effektiven Ca²⁺-Potentialen und eingebettet in ein Punktladungsfeld.²⁶

Keywords: Dotanden · heterogene Katalyse · Oxidation · Sauerstoffaktivierung · Oberflächenchemie

- 1 G. Ertl, Knoezinger, H., Schueth, F., Weitkamp, J., 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**, *in press.*; 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. Schlogl, 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: Gen. 2005, 291, 21.
- 8 N. G. Petrik, Z. Zhang, Y. Du, Z. Dohnálek, I. Lyubinetsky, 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. Int. Ed. 2011, 50, 2635.
- 11 J. H. Lunsford, Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 970.
- 12 P. Schwach, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, this edition.

- 13 X. Shao, S. Prada, L. Giordano, G. Pacchioni, N. Nilius, H. J. Freund, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 11525.
- 14 J. Andersin, J. Nevalaita, K. Honkala, H. Hakkinen, 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, (2013) submitted
- 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 and R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 3297.
- 24 W. R. Wadt and 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.