Der elektronische Faktor in der Alkanoxidationskatalyse

Maik Eichelbaum,^{*,†,‡} Michael Hävecker,^{†,¶} Christian Heine,[†] Anna Maria

Wernbacher,[†] Frank Rosowski,^{‡,§} Annette Trunschke,[†] and Robert Schlögl[†]

[†]Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland), [‡]BasCat, UniCat BASF JointLab, TU

Berlin, Marchstraße 6, 10587 Berlin (Deutschland), [¶]Helmholtz-Znetrum Berlin / BESSY

II, Energiekatalyse, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin (Deutschland), and [§]Process Research and Chemical Engineering, Heterogeneous Catalysis, BASF SE, Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)

E-mail: me@fhi-berlin.mpg.de

Phone: +49 (0)30 84134566. Fax: +49 (0)30 84134405

Abstract

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der fundamentalen Frage, inwieweit
halbleiterphysikalische Konzepte nützlich sind, um die Arbeitsweise heterogener Oxidationskatalysatoren zu beschreiben und ob es mit deren Hilfe sogar möglich ist,
zwischen selektiven und unselektiven Reaktionspfaden zu differenzieren. Mit in-situ
Röntgen-Photoelektronenspektroskopie konnte am Beispiel der Oxidation von n-Butan

1

^{*}To whom correspondence should be addressed [†]Fritz-Haber-Institut [‡]BasCat, UniCat BASF JointLab [¶]Helmholtz-Zentrum Berlin / BESSY II [§]BASF SE

zu Maleinsäureanhydrid über dem hochselektiven Katalysator Vanadylpyrophosphat 7 und der mäßig selektiven MoVTeNbO_x M1-Phase anhand der Gasphasenabhängigkeit 8 der Austrittsarbeit, Elektronenaffinität und der Oberflächenpotentialbarriere gezeigt 9 werden, dass sich diese Katalysatoren wie halbleitende Gassensoren mit einem dy-10 namischen Ladungstransfer zwischen Volumen und Oberfläche verhalten. Im Gegensatz 11 dazu hat die Gasphase nur einen geringen Einfluss auf die halbleitenden Eigenschaften 12 des Verbrennungskatalysators V₂O₅ und es wurde in diesem Fall keine dynamische 13 Oberflächenpotentialbarriere beobachtet. Das Oberflächenpotential wird demnach als 14 Deskriptor für selektive Katalysatoren vorgeschlagen. 15

Seit der Mitte des letzten Jahrhunderts wurden Konzepte aus der Halbleiterphysik vorgeschla-16 gen, um die Arbeitsweise selektiver Alkan- und Alkenoxidationskatalysatoren zu beschreiben.^{1–7} 17 Die Vision dieses Ansatzes bestand und besteht darin, die katalytische Aktivität und Se-18 lektivität potentieller Katalysatormaterialien in verschiedenen Reaktionen auf Basis ihrer 19 elektronischen Struktur (dem sogenannten "elektronischen Faktor") vorhersagen zu können. 20 Zieht man halbleiterphysikalische Konzepte zur Beschreibung der Adsorbat-Katalysator-21 Wechselwirkung heran, so ergibt sich die Triebkraft für einen Ladungstransfer über die 22 Volumen-Oberfläche-Adsorbat-Grenzfläche aus der Differenz zwischen dem Fermi-Potential 23 des halbleitenden Katalysators und dem Redoxpotential des Adsorbats.^{5,8} Dieser Ladungstrans-24 fer verursacht wiederum einen Potentialgradienten und demzufolge ein elektrisches Feld zwis-25 chen der Oberfläche und dem Festkörpervolumen und kann leitende Kanäle mit Strom-26 gleichrichtenden Eigenschaften wie an einer p/n-Halbleiter-Kontaktstelle bewirken.⁹ Die 27 Höhe der dadurch gebildeten Oberflächenpotentialbarriere, welche Ladungsträger auf ihrem 28 Weg vom Volumen zur Oberfläche überwinden müssen, kann einen großen Einfluss auf 29 die Kinetik der Oxidationsreaktion auf der Oberfläche und der Aktivierung von Sauer-30 stoff haben.⁵ Das Oberflächenpotential unter Reaktionsbedingungen könnte demzufolge ein 31 geeigneter Deskriptor für die katalytische Leistungsfähigkeit von Oxidationskatalysatoren 32 sein. Bisher steht jedoch noch der eindeutige experimentelle Nachweis aus, ob Oxidation-33

³⁴ skatalysatoren unter Reaktionsbedingungen überhaupt als halbleitende Gassensoren unter
³⁵ Ausbildung einer gasphasenabhängigen Oberflächenpotentialbarriere beschrieben werden kön³⁶ nen.

Von generellem Interesse ist das Verständnis der Arbeitsweise des Vanadylpyrophosphat-37 Katalysators (VPP). VPP wird kommerziell als Katalysator für die Oxidation von n-Butan 38 zu Maleinsäureanhydrid eingesetzt^{10–14} und gilt als Referenzsystem in der selektiven Alka-39 noxidationskatalyse,^{15–21} welche wiederum im Kontext des bevorstehenden Rohstoffwandels 40 zu einer der bedeutendsten heterogen katalysierten Reaktionsklassen zählt.²² Aufgrund der 41 erhöhten elektronischen Leitfähigkeit an Luft und abnehmenden Leitfähigkeit in n-Butan-42 haltigen Gasmischungen wurde VPP als p-Halbleiter mit Elektronenlöchern als Majorität-43 sladungsträgern identifiziert.^{10–14,23–26} Allerdings ist ein reversibles Leitfähigkeitsverhalten 44 allein offensichtlich kein ausreichender Deskriptor für selektive Katalysatoren, da auch die 45 Leitfähigkeit von Vanadium(V)-oxid reversibel auf die Gasphase und Reaktionsbedingungen 46 reagiert, jedoch ausschließlich die vollständige Verbrennung von n-Butan zu CO₂ (und CO) 47 katalysiert. 48

In unserem Beitrag berichten wir über die erfolgreiche Anwendung der in-situ Röntgen-49 Photoelektronenspektroskopie (near-ambient pressure XPS, NAP-XPS), um den Einfluss der 50 reaktiven Gasphase auf die Oberflächenpotentialbarriere in VPP unter n-Butanoxidationsbedingungen 51 mit nachgewiesener Produktion von Maleinsäureanhydrid zu untersuchen. Die Ergebnisse 52 zeigen, dass der Transfer von Ladungsträgern zwischen dem Festkörpervolumen und der 53 Oberfläche mit Hilfe der bisher nur theoretisch von Boudart,¹ Schwab,² Volkenshtein,³ und 54 Morrison^{4,5} beschriebenen Halbleiterkonzepte erklärt werden kann. Wir vergleichen dieses 55 Ergebnis mit dem elektronischen Verhalten des unselektiven Oxidationskatalysators V₂O₅ 56 und dem mäßig selektiven Katalysator MoVTeNbO $_x$ (orthorhombische M1-Phase), um ein 57 generell gültiges Konzept zur Erklärung katalytischer Selektivität zu finden. 58

⁵⁹ Der polykristalline Katalysator VPP wurde mit NAP-XPS bei 25 Pa und 400°C in 1:10 ⁶⁰ Mischungen von n-Butan/Sauerstoff (C_4H_{10}/O_2), Helium/Sauerstoff (O_2) und n-Butan/Helium

 (C_4H_{10}) entsprechend dem in den Hintergrundinformationen beschriebenen Protokoll unter-61 sucht. Der verwendete VPP-Katalysator produziert in einem Festbett-Durchfluss-Reaktor 62 bei 1 bar Maleinsäurenanhydrid mit einer Selektivität zwischen 70 und $80\%.^{24,25}$ In der 63 Halbleiterphysik kann eine gasphasenabhängige Oberflächenpotentialbarriere (Bandbiegung) 64 und demnach ein Austausch von Ladungsträgern zwischen der Volumen- und Oberflächen-65 phase nachgewiesen werden, wenn die Austrittsarbeit, die Valenzbandenergie und die Bindungsen-66 ergien sämtlicher Rumpfelektronen konsistent um denselben absoluten Betrag bei Adsorption 67 verschiedener Gase verschoben werden (siehe auch Abbildung S2 in den Hintergrundinfor-68 mationen).⁸ Daher wurde die Abhängigkeit der Valenzbandkante, des V3d-Valenzzustands, 69 der Austrittsarbeit (durch Messung der Sekundärelektronenabrisskante) und der O1s-, V2p-70 und P2p-Rumpfelektronenniveaus von VPP in den verschiedenen Gasmischungen gemessen. 71 Abbildung 1 zeigt Photoelektronenspektren bei hohen (Sekundärelektronenabrisskante) und 72 niedrigen Energien (Valenzband) in den drei verschiedenen Gasatmosphären. Das Maximum 73 bei ca. 2-2.5 eV unterhalb des Fermi-Niveaus (0 eV) und neben dem Valenzband wird einem 74 besetzten Vanadium 3d-Zustand zugeschrieben. Es wird beobachtet, dass die Sekunärelek-75 tronenabrisskante, die Valenzbandkante und der V3d-Zustand zu höheren Bindungsenergien 76 unter reduzierenden C₄H₁₀ Bedingungen verschoben werden, während nur geringe Unter-77 schiede in den Spektren zwischen der C_4H_{10}/O_2 und O_2 Atmosphäre wahrgenommen werden 78 können. Weiterhin fällt auf, dass die Intensität des dem V3d-Zustand zugeschriebenen Teils 79 des Spektrums in C_4H_{10} ansteigt. Dies zeigt eine höhere Besetzung dieses Zustands mit 80 Elektronen und demnach eine Reduktion des Katalysators an. 81

In Abbildung 2 sind die beobachteten Änderungen der Austrittsarbeit, des V3d-Zustands, des Vanadiumoxidationszustands (erhalten aus dem V2p_{3/2}-Spektrum) und der Elektronenaffinität zusammengefasst. Die Bindungsenergieverschiebungen der Rumpfelektroneniveaus V2p_{3/2}, O1s und P2p sind in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der V3d-Zustand reversibel um bis zu 540 meV und die Rumpfelektronenniveaus um ca. 500 meV zwischen der oxidierenden O₂ und reduzierenden C₄H₁₀ Gasphase

verschoben werden. Dieses konsistente Verhalten ist ein starkes Indiz für einen Ladungstrans-88 fer zwischen Volumen und Oberfläche und der damit einhergehenden Ausbildung einer Raum-89 ladungszone sowie einer gasabhängigen Oberflächenpotentialbarriere (d.h. dem Auftreten 90 einer Bandbiegung). Das Protonentransfer-Massenspektrometrie-(PTR-MS)Signal bei m/z=99 91 (Masse von protoniertem Maleinsäureanhydrid), aufgenommen während des NAP-XPS-Experiments 92 (Abbildung 2a), beweist, dass unter C_4H_{10}/O_2 Reaktionsbedingungen Maleinsäureanhydrid 93 produziert wird und demzufolge der Katalysator tatsächlich unter katalytischen Arbeitsbe-94 dingungen untersucht wurde. 95

Die Austrittsarbeit Φ wird aus der Differenz der Anregungsenergie und der Energie an der 96 Hälfte des Maximalwerts der Sekundärelektronenabrisskante berechnet. Die ermittelten Aus-97 trittsarbeiten liegen für VPP zwischen 6.94 eV in O_2 and 6.70 eV in C_4H_{10} (Abbildung 2b). 98 Diese Werte liegen in der Nähe der Austrittsarbeit des binären Oxids V₂O₅ ($\Phi = 7.0$ eV).²⁷ 99 Wie bereits zuvor erwähnt, kann die Ausbildung einer Oberflächenpotentialbarriere aufgrund 100 der Angleichung des Fermi-Potentials an das Potential eines Adsorbat-induzierten Ober-101 flächenzustands nachgewiesen werden, wenn die Austrittsarbeit und sämtliche Valenz- und 102 Rumpfelektronenniveaus um denselben Energiebetrag während der Adsorption verschiedener 103 Gase verschoben werden. Allerdings ist die gemessene maximale Änderung von Φ mit 104 240 meV signifikant kleiner als die bei den Valenz- und Rumpfelektronenniveaus gemessenen 105 Verschiebungen. Adsorbate können jedoch auf Oberflächen nicht nur elektronische Ober-106 flächenzustände induzieren, die eine Bandbiegung verursachen, sondern gleichfalls die dipo-107 lare Oberflächenstruktur beeinflussen.⁸ Dieser Effekt würde sich in einer veränderten Ober-108 flächenelektronenaffinität bemerkbar machen (Abbildung S2 in den Hintergrundinformatio-109 nen). Weil nun die Energieverschiebungen in den verschiedenen Gasmischungen bei der Aus-110 trittsarbeit und den Valenz-/Rumpfelektronenbindungsenergien unterschiedlich sind, haben 111 die Adsorbate auf VPP sowohl Obeflächendipole als auch Oberflächenzustände modifiziert.⁸ 112 Aus dieser Differenz in den Verschiebungen kann die Adsorbat-induzierte Veränderung der 113 Elektronenaffinität $\Delta \chi$ direkt berechnet werden (Abbildung 2e). 114

Ein weiteres Ergebnis ist die gasabhängige Veränderung des Vanadiumoxidationszustands, welcher mit fast 4.4 am höchsten in O_2 und mit 4.0 am niedrigsten in C_4H_{10} ist (Abbildung 2d). Weil die Rumpfelektronenspektren bei einer kinetischen Energie aufgenommen wurden, welche einer mittleren freien Elektronenweglänge von 0.7 nm entspricht und somit weitgehend die erste(n) Oberflächenlage(n) umfasst, ist die Oberfläche von VPP offensichtlich unter O_2 und C_4H_{10}/O_2 Bedingungen oxidiert im Vergleich zum Oxidationszustand VPP im Volumen, wo der Vanadiumoxidationszustand 4.0 beträgt.

Die erhaltenen Resultate für das Verhalten der elektronischen Struktur von VPP in den 122 verschiedenen Gasphasen sind schematisch in einem vereinfachten Banddiagramm dargestellt 123 (Abbildung 3). Es ist zu beachten, dass die elektronische Struktur nicht notwendigerweise 124 durch delokalisierte Bänder beschrieben werden muss. Im Gültigkeitsbereich der Fermi-125 Dirac-Elektronenstatistik können zur Beschreibung der Struktur auch lokalisierte Zustände/Molekülorbitale 126 herangezogen werden und die Leitfähigkeit durch aktivierte Hüpfprozesse von Ladungsträgern 127 zwischen diesen lokalen Zuständen erklärt werden. Auch in diesem Fall könnte sich eine 128 elektrochemische Doppelschicht und ein elektrisches Feld zwischen Oberfläche und Volumen 129 ausbilden, welches sich ebenfalls in einer entsprechenden Verschiebung der Bindungsenergien 130 der Valenz- und Rumpfelektronenniveaus bemerkbar machen würde. 131

¹³² Wie zuvor erwähnt, werden die Bandbiegung und die Oberflächenpotentialbarriere durch ¹³³ die Angleichung des Fermi-Potentials an das Oberflächenzustandspotential verursacht, welches ¹³⁴ wiederum vom chemischen Potential der Gasphase abhängt. Die Oberflächenzustände auf ¹³⁵ VPP könnten mit einem V⁴⁺/V⁵⁺ Redoxpaar auf der Oberfläche beschrieben werden. In ¹³⁶ diesem Fall wäre die Fermi-Energie (E_F) durch folgende Gleichung gegeben:⁵

$$E_F(\text{mit Oberflächenzuständen}) = E_t + kT \ln \frac{[V^{4+}]}{[V^{5+}]}$$
 (1)

 E_t könnte näherungsweise durch die Redoxenergie des V⁴⁺/V⁵⁺ Redoxpaares beschrieben

¹³⁸ werden. Die vorgeschlagene Beziehung zwischen der Oberflächenbarriere (Bandbiegung) und ¹³⁹ dem Vanadiumoxidationszustand ist aufgrund der simultan zur Bindungsenergieverschiebung ¹⁴⁰ beobachteten Modulation des durchschnittlichen Vanadiumoxidationszustands (Abbildung 2d) ¹⁴¹ und der Intensität des V3d-Valenzzustands (Abbildung 1) plausibel. Die Höhe der Ober-¹⁴² flächenpotentialbarriere qV_B ist durch die Differenz zwischen den Fermi-Energien des Katalysators ¹⁴³ ohne Oberflächenzustände und mit Oberflächenzuständen gegeben, wobei letztere wiederum ¹⁴⁴ durch die Gasphase, wie in Gleichung 1 beschrieben, modifiziert werden:

$$qV_B = E_F(\text{ohne Oberflächenzustände}, \text{Flachband}) - E_F(\text{mit Oberflächenzuständen})$$
 (2)

Aktuelle oberflächenempfindliche Experimente an VPP unter Reaktionsbedingungen haben 145 gezeigt, dass der Katalysator durch eine zweidimensionale Vanadium(IV,V)-oxidschicht ter-146 miniert ist, die deutlich von der Volumenkristallstruktur abweicht.^{24,25,28–30} Die vorgeschla-147 genen V^{4+}/V^{5+} Oberflächenzustände können demnach als Teil dieser Terminierung betra-148 chtet werden, bzw. in der Nomenklatur der Halbleiterphysik,⁵ als extrinsische Oberflächen-149 zustände einer Oberflächenterminierung mit gebrochener Translationssymmetrie bezeichnet 150 werden. Eine solche Terminierung von Katalysatoren wurde bereits allgemein von Boudart 151 in seinem Konzept eines "defect one-phase surface system" vorgeschlagen.¹ 152

Aus den Gleichungen 1 und 2 ergibt sich, dass ein hohes V^{5+}/V^{4+} Verhältnis die Ober-153 flächenpotentialbarriere qV_B derart erhöhen kann, dass der Transport von Elektronen vom 154 Volumen zur Oberfläche stark (kinetisch) gehemmt wird. Unter solchen Bedingungen ist 155 demzufolge auch die Aktivierung (Reduktion) von Sauerstoff aus der Gasphase stark beein-156 trächtigt. Als Konsequenz folgt, dass das Oberflächenpotential die Konzentration an ak-157 tiviertem Sauerstoff auf der Oberfläche kontrollieren kann. Da eine Anreicherung aktiven 158 Sauerstoffs auf der Oberfläche zu einer vermehrten Totaloxidation des gewünschten Oxy-159 genats zu CO_x führt, könnte die Oberflächenpotentialbarriere auch die katalytische Selek-160

161 tivität beeinflussen.

Um diese vorgeschlagenen Beziehungen zwischen dem Oberflächenpotential und der Se-162 lektivität zu überprüfen, wurde der unselektive (d.h. ohne Selektivität zu Maleinsäureanhy-163 drid, sondern nur zu CO und CO₂) Katalysator Vanadium(V)-oxid ebenfalls mit NAP-XPS 164 untersucht. Unter stark oxidierenden Bedingungen in O_2 wurde eine maximale Austrittsar-165 beit von 7.00 eV und ein Vanadiumoxidationszustand von 4.9 gemessen (Abbildung 4a). 166 Eine Reduzierung des Vanadiumoxidationszustands zu 4.8 wird in C_4H_{10} beobachtet (Ab-167 bildung 4a). Die Austrittsarbeit hat sich unter diesen Bedingungen allerdings nur leicht auf 168 6.96 eV verringert. Auch die Valenzbandkante hat sich nur gering von 2.18 eV (O₂) nach 169 $2.22 \text{ eV} (C_4H_{10})$ verschoben. Obwohl all diese Veränderungen reversibel und somit real sind, 170 ist auffällig, dass die Differenzwerte zwischen den Bedingungen deutlich kleiner als beim VPP 171 ausfallen. Demzufolge hat die Gasphase nur einen geringen Einfluss auf die Oberflächenpo-172 tentialbarriere. Dies kann zunächst durch die deutlich höhere Leitfähigkeit von V_2O_5 erklärt 173 werden.³¹ Aufgrund der vergleichsweise hohen Ladungsträgerdichte ist die relative Verar-174 mung an Ladungsträgern im Volumen aufgrund des Ladungstransfers zwischen Katalysator 175 und Gasphase vernachlässigbar klein, so dass sich keine Oberflächenpotentialbarriere und 176 ausgedehnte Raumladungszone ausbildet oder modifiziert wird. Dies hat zur Folge, dass die 177 Sauerstoffaktivierung nicht durch das Oberflächenpotential limitiert ist. Dadurch könnte die 178 beobachtete Totaloxidation von n-Butan zu CO_x auf V_2O_5 erklärt werden. 179

Des Weiteren wurde der mäßig selektive n-Butanoxidationskatalysator MoVTeNbO $_x$ (or-180 thorhombische M1-Phase) untersucht, der eine Maleinsäureanhydrid-Selektivität von mehr 181 als 40% aufweist.³² In diesem Fall wurden als Bedingungen 1:2 Mischungen aus Ethan $/O_2$ 182 und n-Butan/ O_2 gewählt, um eine stärker oxidierende bzw. reduzierende Atmosphäre zu 183 gewährleisten. In O₂ oder n-Butan/Helium-Mischungen ist dieser Katalysator unter re-184 duziertem Druck nicht stabil. Zwischen den angewandten Bedingungen veränderte sich 185 der Vanadiumoxidationszustand reversibel zwischen 4.6 und 4.5 (die Oxidationszustände 186 der übrigen Metalle blieben gleich 32), die Austrittsarbeit verschob sich um 200 meV und 187

die Valenzbandkante um 70 meV (Abbildung 4b). Dieses Resultat weist demnach auf eine 188 gasabhängige Oberflächenpotentialbarriere sowie eine Änderung der Oberflächenelektrone-189 naffinität um ca. 130 meV hin. Da diese Veränderungen signifikant größer sind als bei V_2O_5 , 190 und das obwohl bei MoVTeNb O_x die Oxidations-/Reduktionsbedingungen deutlich milder 191 geändert wurden, sind diese Ergebnisse in Übereinstimmung mit der moderaten Selektiv-192 ität dieses Katalysators und unterstützen das Konzept des Oberflächenpotential-abhängigen 193 Volumen-Oberflächenladungstransfers und dessen Einflusses auf die katalytische Selektivität. 194 Die deutliche Umstrukturierung der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen, die bei beiden 195 selektiven Katalysatoren durch die Anderung der Elektronenaffinität angezeigt wird, ist in 196 Ubereinstimmung mit der Theorie, dass sich die aktive Oberfläche erst unter Reaktionsbedin-197 gungen ausbildet und wird allgemein bei selektiven Oxidationskatalysatoren beobachtet.³³ 198 Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit NAP-XPS bewiesen wurde, dass die se-199 lektiven Alkanoxidationskatalysatoren VPP and $MoVTeNbO_x$ M1-phase wie halbleitende 200 Gassensoren unter Reaktionsbedingungen mit einer gasphasenabhängigen Oberflächenpo-201 tentialbarriere reagieren. Diese Ergebnisse können demnach als experimenteller Beweis für 202 die frühen Halbleiterkonzepte zur Beschreibung von Katalysatoren von Boudart,¹ Schwab,² 203 und Volkenshtein 3 gelten. Die Ausbildung einer dynamischen Oberflächenpotentialbarriere 204 könnte zudem eine rationale Erklärung für die katalytische Selektivität in Oxidationsreak-205 tionen liefern. Demzufolge könnte die Oberflächenbarriere den Transfer von Ladungsträgern 206 zwischen Volumen und Oberfläche des Katalysators und demzufolge auch die Aktivierung von 207 Sauerstoff auf der Oberfläche kontrollieren. Diese Interpretation wird durch entsprechende 208 Experimente am unselektiven Katalysator V₂O₅ unterstützt, wo der Effekt der Gasphase 209 auf die Oberflächenpotentialbarriere sehr gering war. 210

211 Danksagung

²¹² Diese Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit dem BasCat JointLab der BASF SE, der TU
²¹³ Berlin, des FHI und des Exzellenzclusters UniCat durchgeführt. Den Mitarbeitern des HZB

²¹⁴ wird gedankt für Ihre kontinuierliche Unterstützung der Elektronenspektroskopie-Aktivitäten
²¹⁵ des FHI am BESSY II.

216 **References**

- ²¹⁷ (1) Boudart, M. J. Am. Chem. Soc. **1952**, 74, 1531–1535.
- ²¹⁸ (2) Schwab, G.-M. Angew. Chem. **1961**, 73, 399–401.
- (3) Volkenshtein, F. F. The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors; Pergamon
 Press, 1963.
- ²²¹ (4) Morrison, S. R. J. Catal. **1974**, 34, 462–478.
- (5) Morrison, S. R. The Chemical Physics of Surfaces; Plenum Press, 1977.
- ²²³ (6) Haber, J.; Witko, M. J. Catal. **2003**, 216, 416–424.
- ²²⁴ (7) Herrmann, J. M. Catal. Today **2006**, 112, 73–77.
- 225 (8) Mönch, W. J. Vac. Sci. Technol. B 1989, 7, 1216–1225.
- (9) Lüth, H. Space Charge Layer; Springer Verlag, 2001; Chapter Electronic structure of
 Surfaces, pp 329 380.
- (10) Rouvet, F.; Herrmann, J. M.; Volta, J. C. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994, 90,
 1441–1448.
- ²³⁰ (11) Herrmann, J. M.; Vernoux, P.; Bere, K. E.; Abon, M. J. Catal. **1997**, 167, 106–117.
- (12) Ait-Lachgar, K.; Tuel, A.; Brun, M.; Herrmann, J. M.; Krafft, J. M.; Martin, J. R.;
 Volta, J. C.; Abon, M. J. Catal. 1998, 177, 224–230.
- (13) Rihko-Struckmann, L. K.; Ye, Y.; Chalakov, L.; Suchorski, Y.; Weiss, H.; Sund macher, K. *Catal. Lett.* 2006, *109*, 89–96.

- (14) Sartoni, L.; Delimitis, A.; Bartley, J. K.; Burrows, A.; Roussel, H.; Herrmann, J. M.;
 Volta, J. C.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. J. Mater. Chem. 2006, 16, 4348–4360.
- ²³⁷ (15) Centi, G.; Trifiro, F.; Ebner, J. R.; Franchetti, V. M. Chem. Rev. 1988, 88, 55–80.
- ²³⁸ (16) Centi, G. Catal. Today **1993**, 16, 5–26.
- (17) Volta, J. C. Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-chimie
 240 2000, 3, 717–723.
- ²⁴¹ (18) Grasselli, R. K. Top. Catal. **2001**, 15, 93–101.
- (19) Ballarini, N.; Cavani, F.; Cortelli, C.; Ligi, S.; Pierelli, F.; Trifiro, F.; Fumagalli, C.;
 Mazzoni, G.; Monti, T. Top. Catal. 2006, 38, 147–156.
- ²⁴⁴ (20) Dummer, N. F.; Bartley, J. K.; Hutchings, G. J. Adv. Catal. **2011**, 54, 189–247.
- ²⁴⁵ (21) Védrine, J. C.; Hutchings, G. J.; Kiely, C. J. Catal. Today **2013**, 217, 57–64.
- ²⁴⁶ (22) Cavani, F. Catal. Today **2010**, 157, 8–15.
- 247 (23) Eichelbaum, M.; Stößer, R.; Karpov, A.; Dobner, C.-K.; Rosowski, F.; Trunschke, A.;
 248 Schlögl, R. Phys. Chem. Chem. Phys. 2012, 14, 1302–1312.
- ²⁴⁹ (24) Eichelbaum, M.; Hävecker, M.; Heine, C.; Karpov, A.; Dobner, C. K.; Rosowski, F.;
 ²⁵⁰ Trunschke, A.; Schlögl, R. Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, 51, 6246–6250.
- (25) Eichelbaum, M.; Hävecker, M.; Heine, C.; Karpov, A.; Dobner, C. K.; Rosowski, F.;
 Trunschke, A.; Schlögl, R. Angew. Chem. 2012, 124, 6350–6354.
- (26) Eichelbaum, M.; Glaum, R.; Hävecker, M.; Wittich, K.; Heine, C.; Schwarz, H.; Dobner, C. K.; Welker-Nieuwoudt, C.; Trunschke, A.; Schlögl, R. *ChemCatChem* 2013, 5, 2318–2329.
- ²⁵⁶ (27) Meyer, J.; Zilberberg, K.; Riedl, T.; Kahn, A. J. Appl. Phys. **2011**, 110, 033710.

- (28) Kleimenov, E.; Bluhm, H.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Pestryakov, A.;
 Teschner, D.; Lopez-Sanchez, J. A.; Bartley, J. K.; Hutchings, G. J.; Schlögl, R. Surf.
 Sci. 2005, 575, 181–188.
- (29) Hävecker, M.; Mayer, R. W.; Knop-Gericke, A.; Bluhm, H.; Kleimenov, E.;
 Liskowski, A.; Su, D.; Follath, R.; Requejo, F. G.; Ogletree, D. F.; Salmeron, M.;
 Lopez-Sanchez, J. A.; Bartley, J. K.; Hutchings, G. J.; Schlögl, R. J. Phys. Chem. B
 2003, 107, 4587–4596.
- (30) Bluhm, H.; Hävecker, M.; Kleimenov, E.; Knop-Gericke, A.; Liskowski, A.; Schlögl, R.;
 Su, D. S. Top. Catal. 2003, 23, 99–107.
- (31) Heine, C.; Girgsdies, F.; Trunschke, A.; Schlögl, R.; Eichelbaum, M. Appl. Phys. A:
 Mater. Sci. Process. 2013, 112, 289–296.
- (32) Heine, C.; Hävecker, M.; Sanchez-Sanchez, M.; Trunschke, A.; Schlögl, R.; Eichelbaum, M. . J. Phys. Chem. C 2013, 117, 26988–26997.
- ²⁷⁰ (33) Schlögl, R. Top. Catal. **2011**, 54, 627–638.



Figure 1: In-situ Röntgen-Photoelektronenspektren im Hoch- (Sekundärelektronenabrisskante; links) und Niedrigenergiebereich (Valenzband mit V3d-Zustand bei ca. 2 eV; rechts) von VPP bei 400°C unter katalytischen Reaktions-, (C₄H₁₀/O₂), oxidierenden (O₂) und reduzierenden Bedingungen (C₄H₁₀). Die Spektren wurden mit einer Anregungsenergie von 100 eV aufgenommen.



Figure 2: a) PTR-MS-Spur von Maleinsäureanhydrid (MA; protonierte Masse 99) während der Laufzeit des Experiments unter den auf der Abszisse von e) bezeichneten Bedingungen, b) Austrittsarbeit Φ , c) Bindunsgenergie des V3d-Valenzzustands, d) durchschnittlicher Vanadiumoxidationszustand (V ox), berechnet aus dem V2p_{3/2}-Spektrum, und e) Elektronenaffinitätsänderung $\Delta \chi$ ($\Delta \Phi - \Delta BE(V3d)$, Differenz zur 2. O₂ Bedingung) von VPP bei 400°C in verschiedenen Gasmischungen.



Figure 3: Schematisches Banddiagramm von VPP mit den experimentell erhaltenen Werten für die Bindungsenergie(BE)änderungen der Valenzbandkante (VB) und der Austrittsarbeit Φ gemessen in n-Butan/Helium (rot), n-Butan/Sauerstoff (schwarz), Sauerstoff/Helium (grün). E_{VB} : Energie der Valenzbandkante, E_F : Fermi-Energie, E_{LB} : Energie des Leitungsbandminimums, E_{Vak} : Energie des Vakuumlevels, χ : Elektronenaffinität.



Figure 4: Valenzbandkante (VB), Austrittsarbeit Φ und Vanadiumoxidationszustand (V ox) auf der Oberfläche von VPP, V₂O₅ (a) und der MoVTeNbO_x M1-Phase (b) bei 400°C in verschiedenen Gasmischungen.