

Untersuchungen zur Reaktivität von Vanadiumoxidfilmen auf Au(111)

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Chem. Daniel Göbke
geboren am 26.10.1975 in Neuruppin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. Dr. h.c. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Prof. Dr. Lutz-Helmut Schön

Gutachter: 1. Prof. Dr. Hans-Joachim Freund
2. Prof. Dr. Klaus Rademann

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Mai 2010

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bildung von Methoxygruppen auf als Modellkatalysatoren dienenden $V_2O_3(0001)$ - und $V_2O_5(001)$ -Oberflächen untersucht. Dieses ist ein Zwischenschritt einer industriell bedeutsamen Reaktion, der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd.

Unter typischen UHV-Bedingungen wird die $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche von Vanadylgruppen und die $V_2O_5(001)$ -Oberfläche von Doppelreihen aus Vanadylgruppen terminiert. Die Sauerstoffatome dieser Vanadylgruppen können durch Elektronenstrahlen entfernt werden. Dabei besteht die Möglichkeit, den Grad der Oberflächenreduktion durch die Elektronenstrahldosis zu variieren.

Vanadylterminierte $V_2O_3(0001)$ -Oberflächen sind unreaktiv im Hinblick auf die partielle Oxidation von Methanol. Die höchste Reaktivität weist eine nur schwach reduzierte Oberfläche auf. Details der Methanoladsorption sind mittels STM untersucht worden. Dabei wurde herausgefunden, dass n elektronenstrahlinduzierte Defekte zu $2n$ Methoxygruppen führen. Diese zusätzlichen Adsorptionsplätze werden durch desorbierendes Wasser, welches aus miteinander kombinierenden Hydroxygruppen entsteht, gebildet.

Defektfreie $V_2O_5(001)$ -Oberflächen sind ebenso inaktiv bezüglich der Formaldehydproduktion. Die höchste Reaktivität wurde wiederum für eine nur schwach reduzierte Oberfläche gefunden. Durch die gleichzeitige Desorption von rekombiniertem Methanol und Wasser sind bei Raumtemperatur nicht alle Defekte belegt, woraus sich eine geringere Menge Formaldehyd, verglichen mit V_2O_3 , ergibt. Dosierte man eine große Menge Methanol bei Raumtemperatur, ist dieses nicht der Fall. Methoxygruppen werden auf der Oberfläche erst stabilisiert, wenn der Wasserstoff in Form von Wasser desorbiert ist. Daraus resultiert eine Zeitabhängigkeit der Methoxybedeckung, die durch kinetische Modelle gut reproduziert werden kann.

Schlagwörter: V_2O_5 , V_2O_3 , Alkohol, Dehydrierung, Oberflächenchemie

Abstract

The formation of methoxy groups, which is an intermediate step in the oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde has been investigated on the surface of two model catalysts, $V_2O_3(0001)$ and $V_2O_5(001)$.

Under typical UHV-conditions a layer of vanadyl groups terminates the V_2O_3 films whereas the V_2O_5 films are terminated by double rows of vanadyl groups. The oxygen atoms of the vanadyl groups can be removed by electron irradiation. The applied dose controls the degree of reduction.

Vanadyl terminated $V_2O_3(0001)$ surfaces were found to be unreactive towards the partial oxidation of methanol. The highest reactivity is observed for a partial vanadium termination. Details of the surface reaction were investigated with STM. It was found that n electron induced surface defects lead to the formation of $2n$ methoxy groups. The additional adsorption sites were created by water desorption, which is formed by the combination of hydroxy groups.

Defect free $V_2O_5(001)$ films were also shown to be inactive for formaldehyde production. The highest reactivity is found for a partially reduced surface. But here the simultaneous formation of methanol and water via recombination is a likely process. This leads to a decrease of the surface methoxy coverage. At room temperature not all reactive defects are covered which gives a relatively low formaldehyde yield. Dosing a relatively large dose of methanol at room temperature leads to an almost full coverage of the defects and to a higher formaldehyde yield. The way to stabilize methoxy up to the formaldehyde formation temperature is removal of hydrogen out of the system by water formation. This competes with methanol formation for hydrogen atoms. These processes lead to a certain time dependence of the methoxy concentration, which could be well reproduced with kinetic modelling.

Keywords: V_2O_5 , V_2O_3 , alcohol, dehydrogenation, surface chemistry

Danksagung

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Freund für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe am Fritz-Haber-Institut anfertigen zu können, sowie Herrn Prof. Dr. Klaus Rademann für die Übernahme der Betreuung der Arbeit an der Humboldt-Universität zu Berlin. Vielen Dank auch an meinen Arbeitsgruppenleiter Herrn Dr. Helmut Kuhlenbeck, dessen ungezählte Hinweise und Tipps von unschätzbarem Wert für diese Arbeit waren. Er schaffte es immer wieder, durch Aufmunterungen die drohende Verzweiflung bei einem nicht funktionierendem STM zu verhindern.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Matthias Naschitzki. Mit seiner Hilfe konnte ich (meine Eltern behaupteten immer, ich hätte zwei linke Hände) notwendige Reparaturen durchführen, die stets zum Erfolg führten.

Für wertvolle Tipps zum Gelingen dieser Arbeit möchte ich mich auch bei meinen Arbeitsgruppenmitgliedern Dr. Sebastien Guimond, Dr. Marko Sturm, Yuriy Romanyshyn, Osman Karlioglu und Elena Primorac sowie stellvertretend für alle anderen bei meinen Kollegen aus meinem Büro P1.08 Martin Baron und Dr. Matthew Brown bedanken.

Ein besonderer Dank geht auch an meine Eltern, ohne deren langjährige Unterstützung mein Weg in dieser Form nicht möglich gewesen wäre. Danke.

Zuletzt, aber dafür besonders herzlich, danke ich meiner Frau Christin für ihre moralische Unterstützung und ihre vielen Hinweise didaktischer Art. Meinem Sohn Lennart möchte ich dafür danken, dass er mir trotz seines geringen Alters genug Schlaf und Nerven ließ. Danke, dass ihr beide Teil meines Lebens seid.

Inhaltsverzeichnis

KURZZUSAMMENFASSUNG	3
ABSTRACT	4
DANKSAGUNG	5
1 EINLEITUNG.....	9
2 EXPERIMENTELLES	12
2.1 Experimenteller Aufbau.....	12
2.1.1 Die UHV-Anlage	12
2.1.2 Probenaufbau und Transfersystem.....	16
2.1.3 Präparation des Gold(111)-Substrates.....	17
2.2 Experimentelle Techniken.....	19
2.2.1 Rastertunnelmikroskopie	19
2.2.2 Photoelektronenspektroskopie.....	22
2.2.3 LEED (Low Energy Electron Diffraction).....	26
2.2.4 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS).....	27
3 REAKTIVITÄT DER V₂O₃(0001)/(AU(111)-OBERFLÄCHE	31
3.1 Einleitung	31
3.2 Präparation der V₂O₃(0001)-Filme	34
3.2.1 Einfluss der Aufdampftrate des Metalls auf die Oxidfilmqualität	37
3.3 Methanoladsorption auf V₂O₃(0001)/Au(111) / Ergebnisse und Diskussion.....	38
3.3.1 Methanoladsorption auf unreduziertem V ₂ O ₃ (0001)/Au(111)	41
3.3.2 Methanoladsorption auf reduziertem V ₂ O ₃ (0001)/Au(111)	44
3.3.3 Wasseradsorption auf reduziertem V ₂ O ₃ (0001)/Au(111).....	55
3.3.4 Propanadsorption auf reduziertem V ₂ O ₃ (0001)/Au(111).....	60
4 REAKTIVITÄT DER V₂O₅(001)/AU(111)-OBERFLÄCHE.....	65
4.1 Einleitung	65
4.2 Präparation der V₂O₅(001)-Filme	67
4.3 Reduktion des V₂O₅(001)/Au(111)-Filmes	69

4.4	Methanoladsorption auf V₂O₅(001)/Au(111) / Ergebnisse und Diskussion	77
4.4.1	Methanol auf V ₂ O ₅ (001)/Au(111) / TPD-Ergebnisse	78
4.4.2	Methanol auf V ₂ O ₅ (001)/Au(111) / STM-Ergebnisse	81
4.4.3	Methanol auf V ₂ O ₅ (001)/Au(111) / Synchrotron-PES-Ergebnisse.....	85
4.4.4	Methanoldosierung bei Raumtemperatur	88
4.4.5	Modell für die Methanoladsorption auf V ₂ O ₅ (001).....	91
4.4.6	Energiebarrieren der (Re)kombinationsreaktionen.....	96
4.4.7	DFT Ergebnisse der Methanoladsorption	103
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	108
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	111
	LITERATURVERZEICHNIS	112
	VERÖFFENTLICHUNGEN	126
	EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	127

1 Einleitung

Der weltweite Umsatz der chemischen Industrie betrug im Jahre 2006 ungefähr 2200 Milliarden Euro. Etwa zwei Drittel der Produkte, mit denen dieser Umsatz erzielt wird, werden mit Hilfe von heterogenen Katalysatoren hergestellt, welche 90 Prozent des Gesamtmarktes für Katalysatoren stellen. Auf die homogenen und die Bio-Katalysatoren entfallen dagegen lediglich 6 bzw. 2 Prozent. Heterogen bedeutet, dass der Katalysator typischerweise ein Festkörper ist, während die Reaktanten in flüssiger oder gasförmiger Form vorliegen. Den enormen Vorteil, den die heterogenen Katalysatoren in der Anwendung bringen, sieht man an der Tatsache, dass der Erlös durch den Handel mit ihnen in Relation zum Gesamterlös der chemischen Industrie nur 14 Milliarden US-Dollar beträgt (Erlös aller Katalysatoren: 15.2 Milliarden US-Dollar)^[1]. Sie weisen demnach eine enorme Hebelwirkung auf, im Durchschnitt werden mit 1 US-Dollar für den Katalysator Produkte im Wert von 450 US-Dollar generiert.

Wichtige historische Meilensteine in der Entwicklung der heterogenen Katalyse sind die Entdeckung des Kontaktverfahrens für die Schwefelsäureherstellung aus Schwefeldioxid und Sauerstoff (1888, Katalysator z. B. Vanadiumpentoxid auf Siliziumdioxid), die Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff (1913 Haber-Bosch-Verfahren, promotierter Eisenkatalysator), für deren Aufklärung der Reaktionsschritte G. Ertl den Nobelpreis erhielt^[2] und die Gewinnung von Acrylsäure aus Propen (1977, Bismut-Molybdänoxid- und Molybdän-Vanadiumoxiddkatalysatoren). Als Ursache für die Verwendung einer Verbindung als Katalysator werden oftmals die hohe Mobilität von Oberflächen- bzw. Gittersauerstoff, das Vorhandensein von Lewis Säure/Basenplätzen sowie die unterschiedliche Reaktivität verschiedener Kristallebenen angesehen^[3,4,5].

In zwei der drei genannten Beispiele erscheinen Oxide des Vanadiums als ein Bestandteil der Katalysatoren. Sie gehören zu den am meisten verwendeten Materialien, da sie oft die reaktive Komponente repräsentieren. Dieses liegt in der Möglichkeit der Annahme einer Vielzahl von formalen Oxidationszuständen be-

gründet, die jeweils mit unterschiedlichen Koordinationsgeometrien verknüpft sind^[4]. Für die binären Oxide V_xO_y des Vanadiums ergeben sich beispielsweise Oxidationszustände von +2 (VO), +3 (V_2O_3), +4 (VO_2) und +5 (V_2O_5). Daneben existieren eine ganze Reihe weiterer gemischt-valenter Verbindungen, wie die Magnéli-Phasen ($V_{2n}O_{2n-1}$, z. B. V_4O_7) oder die Wadsley-Phasen ($V_{2n}O_{5n-1}$, z. B. V_6O_{13}), die ebenso eine wohl definierte Zusammensetzung besitzen. Diese unterschiedlichen Vanadiumoxide weisen eine große Vielfalt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften auf^[6,7].

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf den Einfluss von zwei der genannten Oxide, V_2O_3 und V_2O_5 , auf die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd ($CH_3OH + O \rightarrow CH_2O + H_2O$). Diese ist eine bedeutsame Reaktion, da Formaldehyd einer der wichtigsten organischen Grundstoffe für die chemische Industrie (jährliche Produktion \approx 21 Millionen Tonnen) ist und als Ausgangsstoff für viele weitere chemische Verbindungen (hauptsächlich Kunststoffe) dient. Von beiden Oxiden ist bekannt, dass sie als dünne Schichten, aufgetragen auf andere Trägeroxide, diese Reaktion ermöglichen^[8,9]. Die Bindungen zu dem Trägeroxid spielen in der Katalyse oft die entscheidende Rolle im Reaktionsablauf. Um als Modellkatalysator geeignet zu sein, muss dieses System in seiner Komplexität reduziert werden. Hierfür bieten sich zwei Möglichkeiten an. Die Erste wäre die Verwendung von Einkristallen, auf denen man die Reaktion stattfinden lassen könnte. Aus verschiedenen Gründen gestaltet sich die Verwendung von V_2O_3 - und V_2O_5 -Einkristallen allerdings recht schwierig^[10], sodass die zweite Möglichkeit, die Präparation von dickeren Filmen auf einem inerten Substrat, bevorzugt wird. Beide Oxide kann man, entsprechend diesen Bedingungen, sehr defektarm auf Gold(111)-Kristallen erzeugen^[11,12,13]. Die dabei entstehende $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche weist eine Terminierung mit Vanadylgruppen auf, während die $V_2O_5(001)$ -Oberfläche durch Doppelreihen von Vanadylgruppen gekennzeichnet ist. Durch ihre sehr geringe Defektdichte sind sie jedoch unreaktiv. Wie später zu sehen sein wird, ist für die oxidative Methanoldehydrierung jedoch eine bestimmte Defektart notwendig. Auf diesen Defekten können sich dann durch die

Spaltung der O-H-Bindung des Methanols Methoxygruppen ausbilden, welches der Formaldehydbildung vorausgeht^[14]. Der abstrahierte Wasserstoff bildet dabei mit einer benachbarten Vanadylgruppe eine Hydroxygruppe. Auf der detaillierten Betrachtung dieses Zwischenschrittes der Formaldehydbildung, der Ausbildung der Methoxygruppen, liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit.

Sie ist in zwei Hauptteile gegliedert, wobei der erste Teil, Abschnitt 3, die Vorgänge auf der $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche betrachtet und der zweite Teil, Abschnitt 4, die Prozesse auf der $V_2O_5(001)$ -Oberfläche untersucht. Dafür wurden die für Untersuchungen auf dem Gebiet der Oberflächenphysik gebräuchlichen Methoden wie STM, TDS oder PES verwendet, die in Abschnitt 2 einleitend erklärt werden. Die Ergebnisse wurden durch Vergleiche mit den Resultaten von DFT-Berechnungen und durch kinetische Modelle überprüft.

2 Experimentelles

In diesem Kapitel werden der experimentelle Aufbau der verwendeten UHV-Anlage und der Hochdruckzelle erläutert sowie die im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen experimentellen Methoden erklärt.

2.1 Experimenteller Aufbau

2.1.1 Die UHV-Anlage

Die Experimente wurden in einem von der Firma Omicron kommerziell erhältlichen UHV-System durchgeführt (siehe Abb. 2.1.1_1).

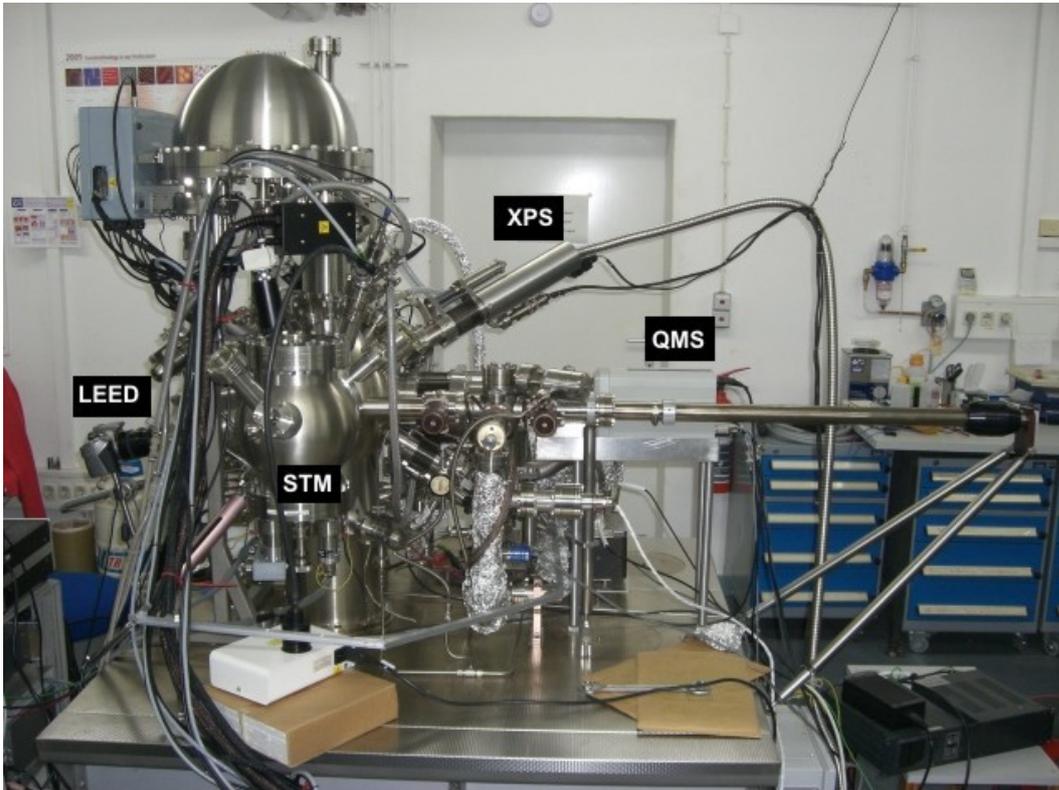


Abb. 2.1.1_1: Omicron UHV-Anlage

Dieses Einkammersystem ist so konstruiert, dass damit die Präparation und Charakterisierung der benötigten Oxidfilme und die Untersuchung von Adsorbaten möglich sind. Zur Säuberung der als Substrat verwendeten Au(111)-

Einkristalle ist eine Sputterkanone vorhanden. Für die darauf folgende Filmpräparation können zwei montierte Metallverdampfer (Omicron EFM 3) benutzt werden. Die Schichtdickenbestimmung der zu verdampfenden Metalle kann durch eine Schwingquartzzaage erfolgen. Zur Oberflächencharakterisierung sind ein LEED-System und eine nicht-monochromatische Dualanodenröntgenröhre (Mg und Al) mit einem hemisphärischen Elektronenenergie-Analysator für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) verfügbar. Zur Durchführung von TPD-Experimenten (Temperaturprogrammierte Desorption) kann ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet werden. Durch das Vorhandensein eines goldbeschichteten Feulner-Cups^[15] wird der Einfluss von nicht von der Einkristalloberfläche stammenden Molekülen während der Detektion minimiert. In einer direkt an die Hauptkammer montierten kleineren Kammer befindet sich ein Raumtemperatur-STM (Omikron STM 1). Um die Adsorbate, bei denen es sich im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich um Methanol und Wasser handelt, auf die Metalloxidfilme aufzubringen, ist ein Dosierventil mit einer Öffnung von 10 μm vorhanden, welches bis auf ca. 1-2 mm an die Probe herangefahren werden kann. Dadurch wird sichergestellt, dass der Druck in der Hauptkammer während des Dosierens nicht wesentlich beeinflusst wird, d.h., er bleibt bei den verwendeten Dosen von wenigen Langmuir im Bereich von $2-4 \times 10^{-10}$ mbar. Es ist verbunden mit einer kleinen mit einer Turbomolekularpumpe ausgestatteten UHV-Kammer (siehe Abb. 2.1.1_2), in der der für die Dosierung benötigte Wasser- bzw. Methanolpartialdruck (oder auch jedes anderen benötigten Adsorbats) durch weitere Dosierventile exakt eingestellt werden kann. Der Basisdruck der großen UHV-Kammer liegt im Bereich von 1×10^{-10} mbar und darunter. Zum Aufrechterhalten dieses Druckes wird eine Ionenpumpe zusammen mit einer in regelmäßigen Abständen betätigten Titansublimationspumpe benutzt. Im Bedarfsfall (während des Ausheizens oder beim Pumpen größerer Gasmengen) kann eine durch ein Absperrventil getrennte Turbomolekularpumpe zugeschaltet werden. Die Präparation der V_2O_5 -Filme erfordert einen Sauerstoffdruck von 50 mbar. Da dieser in der Hauptkammer für eine längere Zeit zur Verschlechterung des Basis-

druckes führen würde, wurde eine Hochdruckzelle konstruiert (siehe Abb. 2.1.1_3).

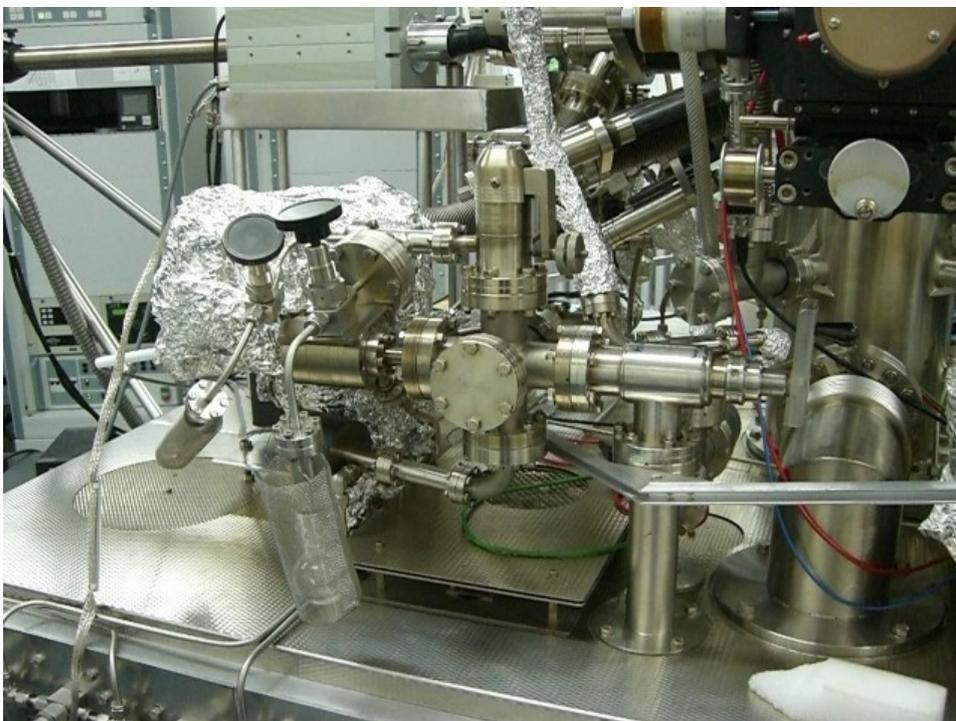


Abb. 2.1.1_2: System zur Druckeinstellung des zu dosierenden Adsorbats



Abb. 2.1.1_3: Hochdruckzelle

Diese ist direkt mit der Hauptkammer verbunden, sodass die Probe transferiert werden kann, ohne das Vakuum zu brechen. Der Basisdruck in dieser Hochdruckzelle liegt im Bereich von 5×10^{-10} mbar und wird durch eine Ionenpumpe erreicht, wobei gegebenenfalls wieder eine Turbomolekularpumpe dazugeschaltet werden kann. Während der Anwendung hoher Gasdrücke kann die Hochdruckzelle durch eine vorhandene Drehschieberpumpe gepumpt werden, sodass nicht mit statischem Druck, sondern im Gasfluss gearbeitet werden kann. Dadurch wird verhindert, dass sich Kontaminationen innerhalb der Zelle anreichern können. Durch Absperrventile ist sichergestellt, dass der Druck in der Hauptkammer nicht beeinflusst wird. Die Hochdruckzelle selbst besitzt eine Wasserkühlung, um Desorptionen von den Wänden während des Heizens der Probe zu minimieren. Da der klassische Aufbau der Probenheizung mittels eines Filaments nicht realisiert werden kann, weil der 50 mbar Sauerstoffdruck die Lebensdauer zu stark senkt bzw. zum sofortigen Durchbrennen führt, wird hierfür eine 150 W Halogenlampe verwendet. Diese befindet sich im Zentrum eines elliptischen Spiegels mit einer Brennweite von 2 cm. Der Abstand der Probe wird nun gerade so gewählt, dass sich die Rückseite im Fokus des Spiegels befindet, um eine effiziente Wärmeübertragung zu gewährleisten.

Ein Teil der XPS-Experimente sowie Valenzbandmessungen wurden in einem UHV-System an der UE-52 PGM Undulatorbeamline bei BESSY II durchgeführt. Durch einen Monochromator können dort Photonen im Energiebereich 90-1500 eV bereitgestellt werden. Das UHV-System selbst besteht aus zwei Kammern, wobei eine mit Vorrichtungen für die Probepräparation und einem LEED-System ausgestattet ist, während die andere zum Messen dient. Sie ist dafür mit einem Scienta SES200 Energieanalysator versehen. Für die Präparation der V_2O_5 -Filme und die dafür benötigten hohen Sauerstoffdrücke kann die schon erwähnte Hochdruckzelle mit diesem System verbunden werden. Während der Experimente lag der Basisdruck bei $2-7 \times 10^{-10}$ mbar.

2.1.2 Probenaufbau und Transfersystem

Der verwendete Probenhalter muss einer Reihe von Rahmenbedingungen genügen, z. B. darf er durch die teilweise zur Anwendung kommenden hohen Sauerstoffdrücke nicht oxidiert werden. Diesem Punkt wurde Rechnung getragen, indem als Material für den Probenhalter Platin ausgewählt wurde. Dessen relative Weichheit hat allerdings auch Nachteile, da Verformungen am Probenhalter durch den häufigen Transfer des auf ihm befestigten Substratkristalls zwischen den einzelnen benötigten Positionen (STM, Manipulator, Hochdruckzelle) auftreten können, die dann das weitere Transferieren erschweren oder unmöglich machen. Daher wurde auch mit einem Halter aus Pt/Ir (10% Iridiumanteil) experimentiert, da diese Legierung eine größere Härte aufweist. Hierbei stellte sich aber heraus, dass nach den V_2O_5 -Präparationen in der Hochdruckzelle stets etwas Iridium auf dem Oxidfilm zu finden war. Iridium ist bei hohen Temperaturen als IrO_3 flüchtig und schlägt sich als IrO_2 nieder.

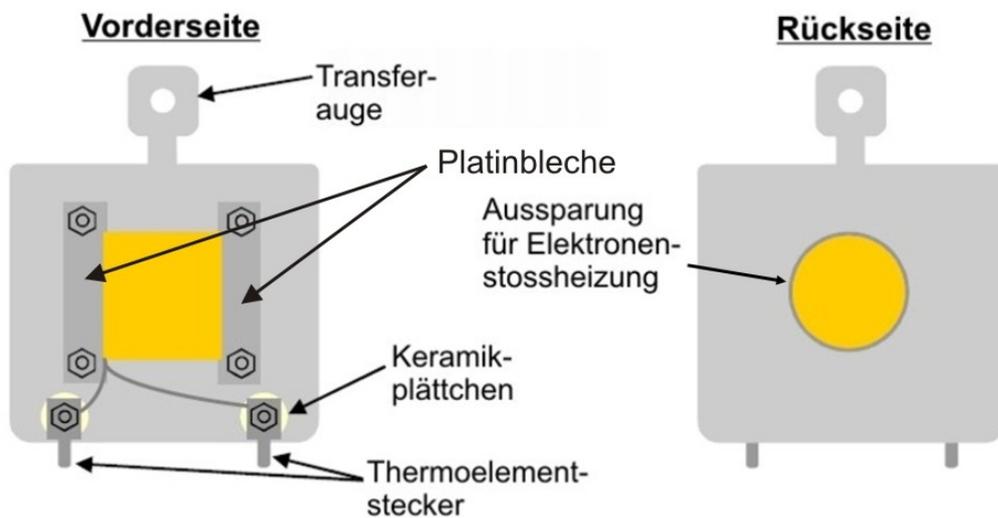


Abb. 2.1.2_1: Aufbau des Probenhalters

Zur Anwendung kam daher für die V_2O_3 -Experimente, für die die Hochdruckzelle nicht benötigt wurde, ein Probenhalter aus Platin/Iridium, während für die V_2O_5 -Experimente, für die 50 mbar Sauerstoffdruck in der Hochdruckzelle notwendig

waren, ein Platin-Probenhalter benutzt wurde. Die Abmaße des Probenhalters waren durch das STM vorgegeben. Am oberen Ende des Probenhalters befindet sich das Transferauge (siehe Abb. 2.1.2_1), welches dem Greifarm („Wobblestick“) und dem Transfersystem zwischen Hauptkammer und Hochdruckzelle als Andockposition für Transferbewegungen dient. Der als Substrat verwendete Gold(111)-Kristall (Abmaße $7 \times 9 \text{ mm}^2$) ist an den Seiten eingeschlitzt. In diese Schlitz greifen als Halterung zwei dünne Platinbleche, die wiederum über vier Saphirklotze mit dem Probenhalter verbunden sind. Eines der beiden Platinbleche presst zusätzlich das Thermoelement (Typ K) gegen den Kristall, wodurch die Temperaturmessung gewährleistet wird. Der Probenhalter besitzt eine runde Aussparung, um bei der zur Anwendung kommenden Elektronenstoßheizung den aus dem Filament austretenden Elektronen einen ungehinderten Zugang zum Kristall zu ermöglichen. Um die Probe innerhalb des UHV-Systems zwischen den verschiedenen Präparations- und Messpositionen hin und her bewegen zu können, wird ein Manipulator verwendet, mit dem x-y-z-Translationen sowie die Rotation um die eigene Achse möglich sind. Weitere Einzelheiten bezüglich des Aufbaus dieses Manipulators können den Dissertationen von Sascha Stempel^[16] sowie Sebastien Guimond^[12] entnommen werden.

2.1.3 Präparation des Gold(111)-Substrates

Als Substrat für die Vanadiumoxidfilme wurde aus zwei Hauptgründen ein Gold(111)-Einkristall ausgewählt. Der wichtigere dabei ist sicherlich die Inertheit des Goldes gegenüber Vanadium bei den verwendeten Präparationsbedingungen der V_2O_3 - und V_2O_5 -Filme. Unter extremen Bedingungen (Zusammenschmelzen im Lichtbogen unter Argonatmosphäre, weiteres Heizen bei 1000°C für mehrere Tage) können aber durchaus Legierungen der Form Au_4V gebildet werden, die vor allem in den 70'er Jahren von Interesse waren, da sie zu den ersten ferromagnetischen Verbindungen gehörten, die aus nichtmagnetischen Metallen synthetisiert wurden^[17]. Der zweite, experimentell wichtige Grund ist die relativ

einfache Säuberung der Gold(111)-Oberfläche. Nach 30 min Sputtern mit Ar^+ -Ionen (3.6×10^{-6} mbar, 4 kV, 9 μA) bei Raumtemperatur gefolgt von 30 min Ausheilen bei 700°C im UHV konnten mit XPS keinerlei Kohlenstoffverunreinigungen mehr festgestellt werden.

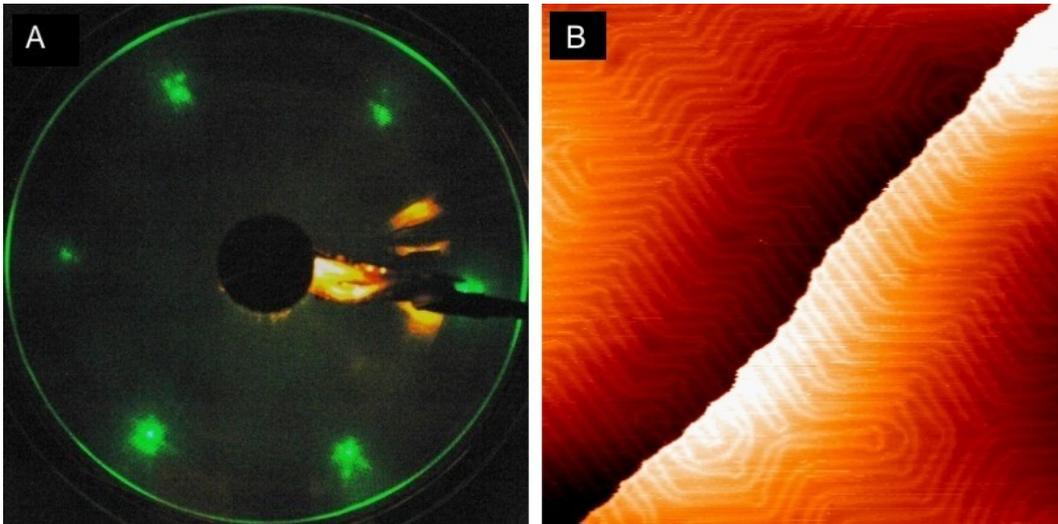


Abb. 2.1.3_1: A: LEED-Bild (75 eV) B: STM-Bild (100x100 nm, 0.1 V, 1 nA) der sauberen Gold(111)-Oberfläche

Bei einem schlechten LEED-Bild kann dieses je nach Bedarf wiederholt werden. Im LEED-Bild (Abb. 2.1.3_1 A) ist das typische (1x1)-Muster der Gold(111)-Oberfläche zu erkennen, auch die Zusatzspots der „Herringbone“-Rekonstruktion^[18,19] sind klar zu erkennen.

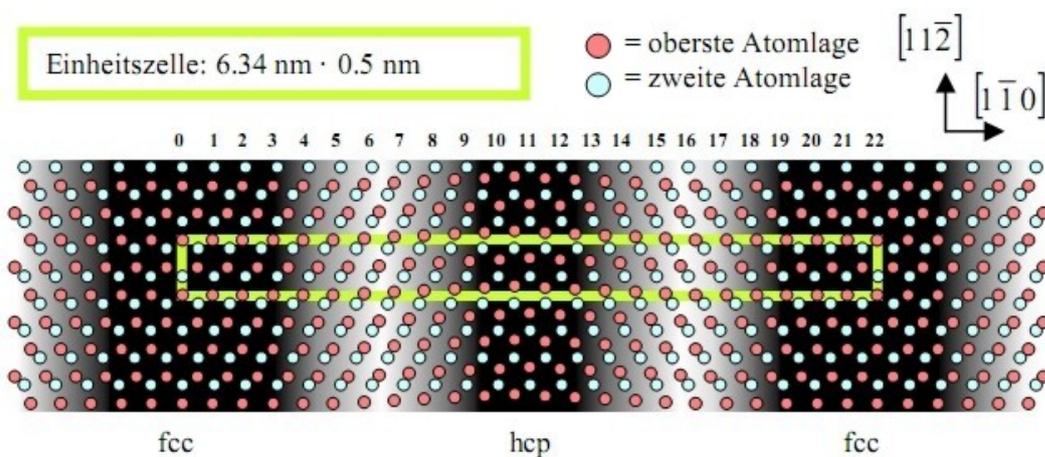


Abb. 2.1.3_2: die beiden obersten Atomlagen der Gold(111)-Rekonstruktion, das Rechteck stellt die Einheitszelle dar

Diese ist auch sehr gut im STM sichtbar (Abb. 2.2_1 B). Dieses charakteristische topografische Muster, welches eine rechteckige Einheitszelle mit den Gittervektoren $3a$ und $\sqrt{2}a$ aufweist^[20,21], besteht aus benachbarten Doppelreihen (Rekonstruktionslinien), die sägezahnartig ca. alle 25 - 30 nm kollektiv ihre Richtung um 60° ändern. Dieses liegt in der hexagonalen Symmetrie der unrelaxierten Gold(111)-Oberfläche (ab der zweiten Lage) begründet, auf der es daher für die Rekonstruktionslinien drei mögliche Orientierungsrichtungen gibt. Sie trennen dabei jeweils zwei Domänen mit unterschiedlicher Stapelfolge der obersten Atomlage voneinander und erscheinen in *Abb.2.1.3_2*. als heller Bereich. In einer wird die kubisch flächenzentrierte (fcc) Stapelung des Kristalls fortgesetzt, während in der anderen die Zwischengitterplätze mit der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) bestückt werden. Die Rekonstruktionslinien gehören keiner von beiden Domänen an, sodass die zugehörigen Atome keine Minima der jeweiligen Stapelplätze besetzen und in Richtung der Oberflächennormalen ausweichen, d.h., sie erscheinen topografisch leicht erhöht. Als Konsequenz der zwei verschiedenen Domänen erhält man auf 22 Volumengitterplätze 23 Atome in der obersten Lage. Die Atomdichte ist dort demzufolge um 4.5% erhöht.

2.2 Experimentelle Techniken

In diesem Kapitel werden die wichtigsten zur Anwendung gekommenen experimentellen Techniken erwähnt und kurz erläutert, wobei weitergehende Informationen in den Literaturhinweisen zu finden sind.

2.2.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (im folgenden STM genannt, engl. *scanning tunneling microscope*) basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt^[22,23,24,25]. Die Funktionsweise ist schematisch in *Abb. 2.2.1_1* veranschaulicht. Dabei wird eine scharfe, leitfähige Metallspitze so nahe an die Ober-

fläche gebracht, dass sich die jeweiligen Wellenfunktionen überlagern können. Wird jetzt eine Spannung zwischen beiden angelegt, so ist es für die Elektronen möglich, durch das Vakuum zu tunneln. Den daraus resultierenden Tunnelstrom I , der exponentiell vom Abstand der Probenoberfläche zur Spitze abhängt, kann man durch folgende Gleichung sehr vereinfacht darstellen:

$$I \approx \frac{e^2}{h} \cdot \frac{A\sqrt{\phi}}{8\pi^2 d} \cdot U \exp(-A\sqrt{\phi}d) \quad [26],$$

wobei e die Elementarladung und d der Abstand zwischen Spitze und Probe ist.

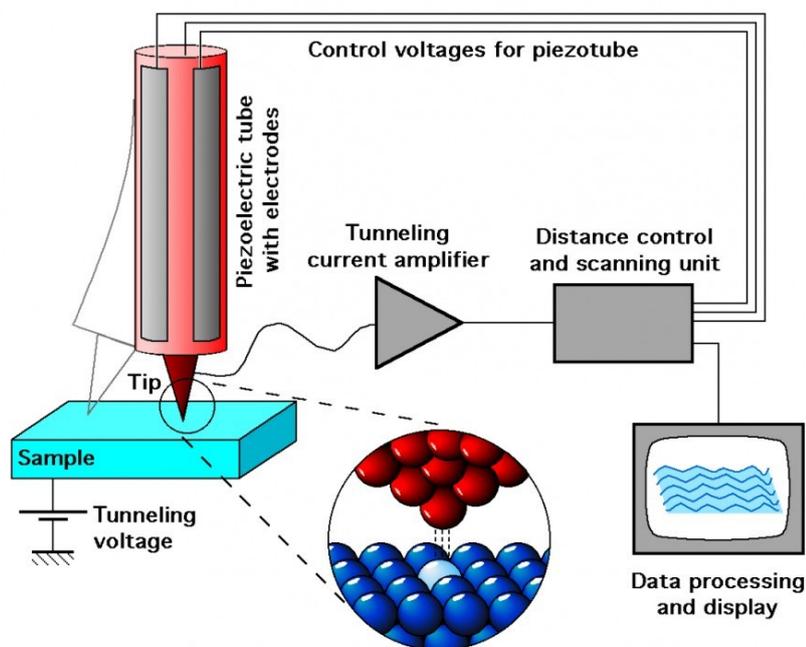


Abb. 2.2.1_1: schematischer Aufbau und Wirkungsweise eines STM (Figur: Michael Schmid (TU Wien))

Φ ist die mittlere Barrierenhöhe, sie errechnet sich aus $\Phi = (\Phi_1 + \Phi_2)/2$, wobei Φ_1 und Φ_2 Austrittsarbeiten der Materialien sind, aus denen Spitze und Probe bestehen. A ist eine Konstante, die die Abklinglänge der Wellenfunktion der Elektronen enthält. Aus dieser Näherung geht hervor, dass der Tunnelstrom und die Tunnelspannung linear zusammenhängen, der Tunnelstrom und der Abstand

der Spitze von der Probenoberfläche dagegen exponentiell. Diese letztgenannte Abhängigkeit ist die Basis für die extrem hohe Ortsauflösung (atomare Details) des STM. Die Bewegung der Spitze über die Oberfläche erfolgt unter Ausnutzung des Piezoeffektes^[27] geeigneter Materialien, die unter Anlage einer elektrischen Spannung verformt werden. Im Omicron STM1 kommt ein sogenannter „Tripod“ zum Einsatz, welcher aus drei senkrecht aufeinander stehenden Piezo-Stäben besteht, an deren gemeinsamen Ende die Spitze befestigt ist. Diese drei Piezo-Stäbe lassen sich durch das Anlegen verschiedener Spannungen unabhängig voneinander ausdehnen bzw. kontrahieren, welches dazu führt, dass die Spitze in alle drei (x, y, z) Richtungen bewegt werden kann. Die Kalibrierung der x- und y-Richtung erfolgte mittels der Einheitszelle von Gold(111).

Prinzipiell sind mit dem STM zwei verschiedene Messmethoden möglich. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete ist der „*Constant Current*“ Modus. Hierbei wird der Tunnelstrom konstant gehalten, sodass die Spitze wegen der sich ändernden Oberflächenstruktur ständig nachgeregelt werden muss. Über die nötige Spannungsänderung kann nun die Veränderung der Ausdehnung der Piezos bestimmt werden, welche der Änderung der Topografie des untersuchten Probenabschnitts entspricht. Aufgrund der Zeit, die benötigt wird, um den Tunnelstrom nach dem Passieren eines Hindernisses (z. B. Stufenkante oder Adsorbat) wieder auf den Sollwert zu bringen, ist die Scangeschwindigkeit jedoch sehr begrenzt. Die zweite Methode ist der „*Constant Height*“ Modus. Die Spannung am z-Piezo wird konstant gehalten und damit auch seine Ausdehnung. Die Spitze folgt also nicht mehr den Oberflächenkonturen, sodass der Tunnelstrom variiert. Aus dieser Variation kann auf die Topografie der Probe geschlossen werden. Hierbei sind durch die fehlende Regelung sehr viel höhere Scangeschwindigkeiten als im „*Constant Current*“ Modus möglich, allerdings besteht die Möglichkeit, dass die Spitze durch sehr große Hindernisse auf der Oberfläche (größer als der Abstand Spitze – Probe) oder sehr starke Korrugation beschädigt bzw. zerstört wird, indem sie dagegen stößt.

Das eigentlich entscheidende Element eines jeden STM ist die Spitze. Sie bestimmt durch ihre Form über die erreichbare Auflösung und Schärfe (je kleiner der Kosinuswinkel und je größer der Kurvenradius der Spitze ist, desto höher ist die Auflösung bzw. Schärfe des Bildes, da sie dem Verlauf der Oberfläche besser folgen kann). Weitere Punkte sind eine hohe Resonanzfrequenz zum Erreichen hoher Scangeschwindigkeiten und eine ausreichende chemische Inertheit. Zu Beginn dieser Arbeit wurden Wolframspitzen verwendet. Da mit diesen aber keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden konnten, wurden sie gegen Spitzen aus Platin/Iridium (Omicron) ausgetauscht, die aufgrund ihrer Resultate beibehalten wurden. Für deren Reinigung wurde ein Platin(111)-Kristall verwendet. Durch kurze Spannungspulse (10V) wird die Spitze zu starken Schwingungen gegenüber der Probenoberfläche angeregt, wodurch es auch zu kurzzeitigem Kontakt kommen kann. Die dadurch bedingte Aufnahme oder Abgabe von Atomen führt dann zu einer Änderung der Spitzenstruktur. Dieses wurde auch mittels Feldemission versucht. Die Analyse und Bearbeitung der erhaltenen Bilder erfolgte durch das Programm WSxM^[28].

2.2.2 Photoelektronenspektroskopie

Der äußere photoelektrische Effekt bildet die Grundlage für diese Art der Spektroskopie^[29,30,31]. Hierbei wird die Probenoberfläche mit monochromatischen Photonen bestrahlt, welches dazu führt, dass Elektronen aus besetzten in unbesetzte Zustände (innerhalb der Probe) angeregt werden. Sie können dann auch aus der Probenoberfläche austreten und mittels eines Elektronen-Energieanalysators detektiert werden. Zur Anregung der Photoelektronen verwendet man zwei verschiedene Typen von Lichtquellen, die Gasentladungslampe und die Röntgenanode. Die in diesen Quellen entstehende und für die PES genutzte Strahlung liegt im harten Ultraviolett-Bereich für die Anregung von Valenzelektronen bzw. im weichen Röntgenbereich für die Anregung von kernnahen Elektronen. Da Elektronen in tief liegenden Niveaus elementspezifische Bindungsenergien aufweisen, ist sie ein Hinweis auf die vorhandenen Elemente in

der Probe. Die unterschiedlichen chemischen Umgebungen eines Elementes machen sich in einer Verschiebung der Bindungsenergie um einige eV bemerkbar. So ist es möglich, die Oxidationsstufe zu bestimmen, z. B. ergibt sich für das Vanadium $2p_{3/2}$ -Signal ein Bereich von ~ 512.4 eV für V^{0+} bis ~ 517.2 eV für V^{5+} [32,33].

Man kann den Photoemmissionsprozess mit einem 3-Stufen-Modell erklären. Die erste Stufe beschreibt dabei die Photoionisation, wobei ein Elektron ein Photon absorbiert und angeregt wird. Dieses kann man mit der zeitabhängigen Störungsrechnung beschreiben. Die Übergangsrate $T_{i \rightarrow f}$ eines Elektrons aus einem Anfangszustand $|\Phi_i\rangle$ mit einer Anfangsenergie E_i in einen Endzustand $|\Phi_f\rangle$ mit einer Energie E_f wird durch Fermis Goldene Regel beschrieben:

$$T_{i \rightarrow j} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Phi_f | H_{WW} | \Phi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

Der Term $\hbar\omega$ bezeichnet die Photonenenergie, die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Photon wird durch den Hamiltonoperator H_{WW} wiedergegeben. In linearer Näherung lautet dieser:

$$H_{WW} = \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$$

\vec{A} kennzeichnet das Vektorpotenzial der einfallenden elektromagnetischen Strahlung und beinhaltet Eigenschaften wie Frequenz, Phase und Polarisation. \vec{p} ist der quantenmechanische Impulsoperator $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$. Bedingt durch die Energieerhaltung können nur Übergänge vorkommen, die der Relation $E_f = E_i + \hbar\omega$ genügen. Dieses wird durch die δ -Funktion in Fermis Goldener Regel gewährleistet.

Der zweite Schritt charakterisiert den Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche. Dabei verlieren einige Elektronen durch inelastische Stöße (dominierender Stoßprozess ist die Elektronen-Elektronen-Streuung) kinetische Energie. Diese Elektronen haben nun zwei Möglichkeiten. Ist die resultierende

kinetische Energie zu gering, verbleiben sie im Festkörper. Wenn sie sich in die richtige Richtung bewegen und keine weiteren inelastischen Stöße erleiden, können sie im zweiten Fall den Festkörper verlassen, tragen aber lediglich zum Spektrum der niederenergetischen Sekundärelektronen bei. Bei diesen den Festkörper verlassenden Elektronen geht die Information über den Anfangszustand verloren. Eine Abschätzung der mittleren freien Weglängen λ von Photoelektronen in Festkörpern geben Seah und Dench^[34]. Für Photoelektronen mit kinetischen Energien im Bereich von 50 – 100 eV, welche z. B. durch Bestrahlen mit Synchrotronlicht geeigneter Energie erhalten werden können, liegt das Minimum für λ bei $\sim 5 \text{ \AA}$. Selbst für Laborgeräte, bei denen Magnesium K_α (1253.6 eV) oder Aluminium K_α (1486.6 eV) verwendet wird, liegen sie im Bereich von 10 bis 20 \AA ^[35] (die resultierenden kinetischen Energien haben hier eine Größenordnung von einigen Hundert eV). Diese geringen Weglängen begründen die Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie. Eine Möglichkeit, um die Oberflächenempfindlichkeit weiter zu steigern, ist die sogenannte winkelabhängige PES. Bei dieser Methode wird der Eintrittswinkel der Röntgenstrahlung und damit der Austrittswinkel der Photoelektronen variiert. Bei einem Austrittswinkel von 0° relativ zur Probenoberfläche hätte man dabei theoretisch die höchstmögliche Oberflächenempfindlichkeit, verbunden mit einer Intensität von Null, erreicht.

Im dritten Schritt tritt das angeregte Elektron aus dem Festkörper ins Vakuum aus. Entsprechend der Grundgleichung der Photoelektronenspektroskopie $E_{\text{kin}} = h\nu - E_i - \phi$ besitzt dieses Photoelektron, nachdem es die Bindungsenergie E_i bis ins Fermi-Niveau und die Austrittsarbeit ins Vakuum ϕ überwunden hat, die kinetische Energie E_{kin} gegenüber der Probe.

Im resultierenden Spektrum gibt es neben den Photoelektronenlinien noch weitere Linientypen. Die Auger-Linien entstehen durch den Augerprozess, bei dem das durch die Photoemission entstandene Loch durch ein Elektron einer höheren Schale wieder aufgefüllt wird. Dabei wird die frei werdende Energie auf ein weiteres Elektron übertragen, das dadurch mit einer charakteristischen

kinetischen Energie emittiert wird. Der Unterschied der Auger- zu den Photoelektronen liegt demnach in der Unabhängigkeit ihrer kinetischen Energie von der Anregungsenergie. Neben dem Hauptpeak existieren oft eine Reihe weiterer sogenannter Satellitenpeaks. Zu ihnen zählen die Shake-up- und die Shake-off-Linien, die eine um einige Elektronenvolt niedrigere kinetische Energie als der Hauptpeak besitzen. Sie resultieren aus Zweielektronenprozessen, bei denen während der Emission des Photoelektrons noch ein weiteres Elektron definiert angeregt wird, sodass das Photoelektron mit entsprechend niedrigerer Energie emittiert wird. Wenn das zweite Elektron gebunden bleibt, handelt es sich um einen Shake-up-Prozess. Von einem Shake-off-Prozess spricht man dagegen, wenn das zweite Elektron ebenfalls emittiert wird. Zusätzliche Linien können auch durch die Multiplett-Aufspaltung entstehen. Hierfür müssen ungepaarte Elektronen in der Valenzschale vorhanden sein, die dann mit dem in der inneren Schale zurückgelassenen Elektron koppeln. Je nach Kopplung kann ein Ion mit mehreren möglichen Endzustandskonfigurationen verschiedener Energien entstehen. Zusätzlich zu diesen probenspezifischen Peaks gibt es auch Satelliten, die gerätebedingt sind. Da die verwendeten Röntgenquellen oftmals nicht monochromatisch sind, kann neben der gewünschten Anregung mit K_{α} -Strahlung (Mg bzw. Al) auch Anregung mit z. B. K_{β} -Strahlung erfolgen, welches zu Linien geringerer Intensität führt, die als Röntgensatelliten bezeichnet werden. Erwähnung sollen auch die sogenannten Geisterpeaks finden, die durch Verunreinigung auf der Röntgenanode entstehen.

Die meisten in dieser Arbeit gezeigten PES-Spektren wurden mit Magnesium K_{α} (1253.6 eV) und Aluminium K_{α} (1486.6 eV) erzeugt. Einige wenige wurden unter Verwendung von Synchrotronstrahlung (BESSY II, Undulatorbeamline UE-52 PGM) erstellt. Diese besondere Art der Bremsstrahlung entsteht, wenn geladene Teilchen (in diesem Fall Elektronen) von einem Magnetfeld abgelenkt werden. Wird das Teilchen auf eine Kreisbahn gezwungen, wird die Strahlung dabei tangential abgegeben. Zwei Eigenschaften sind besonders wichtig: das breite Frequenzspektrum von Infrarot bis in den Röntgen-

bereich und die hohe Intensität dieses Lichtes. Die Brillanz (die Zahl der Photonen innerhalb eines schmalen Energiebereichs pro Fläche, Raumwinkel und Zeit) ist um 6 Zehnerpotenzen größer als die herkömmlicher Röntgenröhren. Zwingt man die Elektronen durch eine Reihe alternierend gepolter Magnete, sogenannte Wiggler oder Undulatoren, auf eine oszillierende Bahn, steigt die Intensität der nutzbaren Strahlung im gesamten Spektralbereich um weitere 4-6 Größenordnungen. Ist die Auslenkung der Elektronen aus ihrer ursprünglich geraden Bahn gering, spricht man anstatt von Wigglern von Undulatoren. Diese erzeugen aufgrund von Interferenzeffekten eine energetisch schmalbandige Emission mit abermals um weitere 3-4 Zehnerpotenzen erhöhter Brillanz. Die Verwendung von Undulatoren hat einen weiteren Vorteil. Bei waagerechter Bauweise der Synchrotronringe ist die Synchrotronstrahlung (linear) horizontal in Richtung der Ringkrümmung polarisiert. Durch geeignete Anordnung der Magnete im Undulator können die Elektronen auf eine oszillierende Kreisbahn gebracht werden, wodurch die lineare Polarisation der abgegebenen Synchrotronstrahlung aufgehoben wird und in eine zirkulare Polarisation übergeht. Für die in BESSY II erhaltenen Spektren wurde die Energie jeweils so gewählt, dass die kinetische Energie der Photoelektronen des zu detektierenden Elementes 100 eV beträgt, um die maximale Oberflächenempfindlichkeit zu gewährleisten (z. B. betrug für die Sauerstoff-1s (BE ~531 eV) Messung die gewählte Photonenenergie 630 eV). Die Valenzbandmessungen wurden mit einer Photonenenergie von 121 eV durchgeführt. Mittels einer Goldfolie erfolgte die Referenzierung der Bindungsenergie auf den Gold $4f_{7/2}$ -Peak (84 eV)^[36]. Die Untergrundkorrektur nach Shirley^[37] und die Entfernung der Röntgensatelliten geschah mit dem Programm CasaXPS^[38].

2.2.3 LEED (Low Energy Electron Diffraction)

Diese Methode befasst sich mit der Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen d. h., damit kann die Anordnung von Atomen in Oberflächen bestimmt werden^[30,39]. Die möglichst monochromatischen Elektronen (20-200 eV) werden aus einer wohldefinierten Richtung auf die Probe gesandt. Der Zu-

sammenhang zwischen der Wellenlänge λ und der Energie E ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

worin h die Planck-Konstante und m die Elektronenmasse repräsentiert. Damit konstruktive Interferenz und somit Beugungsmuster auftreten können, muss folgende Bedingung (Bragg-Gleichung) erfüllt sein:

$$2a \sin \phi = n\lambda$$

wobei a der Abstand der Gitterebenen und ϕ der Winkel zwischen dem einfallenden Elektronenstrahl und der Gitterebene ist. Die Beugungsordnung wird durch n (n ist eine natürliche Zahl) angegeben. Man kann erkennen, dass die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen von der gleichen Größenordnung wie die Gitterperiode an der Kristalloberfläche sein muss, um die Bragg-Gleichung zu erfüllen. Die elastisch gestreuten Elektronen werden dann auf einen Leuchtschirm hin beschleunigt, wo das Beugungsbild mittels einer Kamera abfotografiert werden kann. Sekundärelektronen und inelastisch gestreute Primärelektronen werden durch elektrostatische Linsen herausgefiltert.

In dieser Arbeit wurde LEED benutzt, um die Ordnung der Oberfläche der präparierten Oxidfilme zu kontrollieren.

2.2.4 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Mit der Thermodesorptionsspektroskopie können Aussagen über die Wachstumsmodi adsorbierter Spezies getroffen werden. Zudem kann die Bindungsenergie dieser Teilchen an der Oberfläche bestimmt und Informationen über ihre Wechselwirkungen untereinander erhalten werden. Spezieller gesagt kann man thermodynamische und kinetische Größen wie den Frequenzfaktor ν , die Aktivierungsenergie E_d und die Reaktionsordnung x für die Desorption eines Teilchens von der Oberfläche bestimmen. Für diese Desorption benötigt ein Ad-

sorbat genügend Energie. Sie wird in der TDS in Form von Wärme, $k_B T$, mit einer bestimmten Heizrate $\beta = dT/dt$ zugeführt. Im Gegensatz zu einer *Flash*-Desorption, bei der $\beta \rightarrow \infty$ geht, liegt in der TDS β typischerweise im Bereich zwischen 0.1 und 10 K/s. In den durchgeführten Experimenten betrug β 0.5 K/s. Aufgrund der Erwärmung desorbieren die Teilchen in der Reihenfolge ihrer Bindungsenergie das am schwächsten gebundene zuerst. Dadurch erhöht sich dann der Partialdruck dieser Spezies, welcher mit einem Massenspektrometer detektiert wird. Man erhält also Spektren (die Anzahl der Maxima variiert mit dem Bedeckungsgrad), aus denen die Abhängigkeit des Partialdruckes gegenüber der Temperatur ersichtlich ist. Um diesen Desorptionsprozess zu beschreiben, muss man zuerst die Desorptionsgeschwindigkeit betrachten:

$$v_d = -\dot{\Theta} = -\frac{d\Theta}{dt}$$

Das Geschwindigkeitsgesetz für eine Desorption n-ter Ordnung lautet dann unter Annahme eines Ein-Stufen-Mechanismus $A_{ads} \rightarrow A_{des}$:

$$-\dot{\Theta} = -k_0 \cdot \Theta^n$$

In dieser Gleichung stellt k_0 die Geschwindigkeitskonstante und n die Ordnung der Desorption dar. Für die Geschwindigkeitskonstante kann dabei der Arrhenius-Ansatz gewählt werden:

$$k_0 = \nu(\Theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)$$

Der präexponentielle Faktor ν wird oft auch als Frequenzfaktor bezeichnet. Er kann interpretiert werden als die Anzahl der Versuche des Adsorbatteilchens, von der Oberfläche zu desorbieren. Seine Größenordnung liegt typischerweise in der Dimension von Festkörperschwingungen (10^{13} Hz). R ist die universelle Gas-konstante und E_d die Aktivierungsenergie der Desorption. Kombiniert man den Arrhenius-Ansatz mit dem Geschwindigkeitsgesetz für eine Desorption n-ter Ordnung, gelangt man zur Polanyi-Wigner-Gleichung:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = \Theta^n \cdot \nu(\Theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_d(\Theta)}{RT}\right)$$

Aus dieser kann man nach Redhead^[40] aus der Lage der Desorptionsmaxima ungefähr die Bindungsenergie bestimmen. Man erhält nach Differenziation mit der

$$\text{Bedingung für das Desorptionsmaximum } \left(\frac{d^2\Theta}{dT^2}\right) = 0:$$

$$\frac{E_d}{RT_m} = \ln\left(\frac{n\Theta^{n-1}\nu T_m}{\beta}\right) - \ln\left(\frac{E_d}{RT}\right)$$

T_m repräsentiert hier die Temperatur des Desorptionsmaximums. Voraussetzung für die Anwendung ist eine konstante Heizrate sowie die Unabhängigkeit des Frequenzfaktors und der Aktivierungsenergie der Desorption vom Bedeckungsgrad. Die Desorptionsordnung muss ebenfalls bekannt sein. Diese kann man selbst anhand der Form der Spektren abschätzen. Besitzen diese Spektren von verschiedenen Anfangsbedeckungen eine gemeinsame Anstiegsflanke, so kann man von einer Desorption nullter Ordnung ausgehen, welche unabhängig von der Konzentration der beteiligten Teilchen ist. Liegen die Peakmaxima übereinander, also bei gleicher Temperatur, wird es sich um eine Desorption erster Ordnung handeln, die von der Konzentration einer beteiligten Teilchenart abhängt. Dieses ist aber nicht immer so einfach ersichtlich^[41,42]. Bei einer Desorption zweiten Grades, die im allgemeinen vorliegt, wenn die Wechselwirkung zweier Adsorbatteilchen für die Desorption notwendig ist, verschieben sich die symmetrischen Desorptionspeaks mit steigender Bedeckung zu kleinerer Temperatur. Nach Redhead besteht für $10^{13} > \nu > 10^8$ ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen E_d und T_m (mit einem Fehler von $\pm 1.5\%$), der für eine Desorption 1. Ordnung (und $\nu = 10^{13}$ Hz) durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$\frac{E_d}{RT_m} = \ln\left(\frac{\nu T_m}{\beta}\right) - 3.64$$

Diese Formel lässt prinzipiell auch die Bestimmung des Frequenzfaktors zu, wenn die Heizgeschwindigkeit β über einen hinreichend großen Bereich variiert werden kann. Allerdings ist die Abhängigkeit der Temperatur des Maximums vom Quotienten (ν/β) nur schwach, sodass die Verwendung des Standardwertes 10^{13} für ν hinlänglich gute Ergebnisse liefert.

3 Reaktivität der $V_2O_3(0001)/(Au(111))$ -Oberfläche

3.1 Einleitung

Bei Raumtemperatur besitzt V_2O_3 eine Kristallstruktur, die isomorph zur Korundstruktur ist ($\alpha-Al_2O_3$)^[4]. Das bei dieser Temperatur paramagnetische metallische Oxid wird durch einen Phasenübergang (Mott-Hubbard Übergang^[43,44]) bei 170 K in einen antiferromagnetischen Isolator umgewandelt, welcher eine monokline Struktur aufweist^[45]. Bei Temperaturen über 450 K ist V_2O_3 ein paramagnetischer Halbleiter. Anhand von Valenzbandmessungen der Vanadium 3d- Zustände, welche sich innerhalb von 3 eV unter dem Fermi-Level befinden (die Sauerstoffzustände liegen innerhalb von 4 bis 10 eV über diesem), kann man den Metall-Nichtleiter-Übergang verfolgen, da sie sich signifikant verändern^[46,47]. Die Sauerstoffatome sind quasi-hexagonal angeordnet, wobei aber nur zwei Drittel der Oktaederplätze durch Vanadiumatome belegt sind. Jedes Vanadiumatom seinerseits ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die Sauerstoff- und Vanadiumatomebenen sind entlang der (0001)-Richtung in folgender Weise angeordnet.

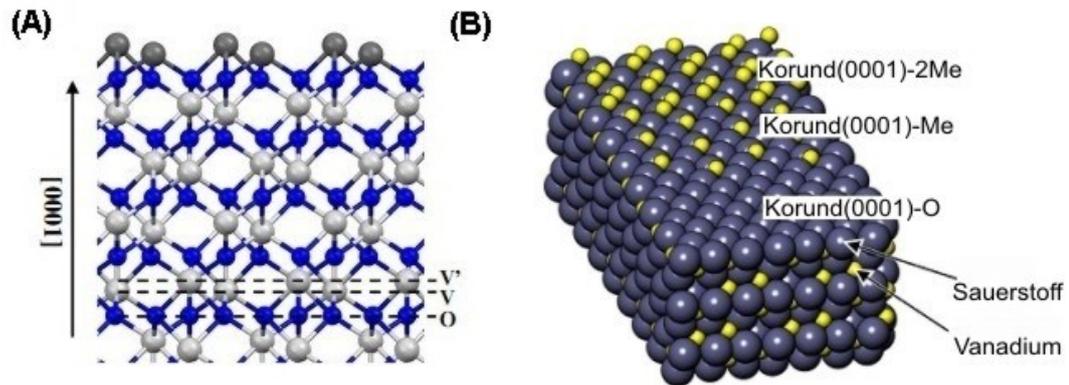


Abb. 3.1_1: (A) Seitenansicht des V_2O_3 -Gitters entlang der (0001)-Richtung (B) mögliche Terminierungen der (0001)-Oberfläche

Zwei Lagen Vanadiumatome (V, V'), die sehr dicht beieinander liegen, wechseln sich mit einer hexagonalen Lage Sauerstoffatome (O) ab, welche eine dreimal höhere Atomdichte als die Metallebenen aufweist. Daraus ergibt sich dann

folgendes Stapelschema ...OVV`OVV`...^[48] (siehe Abb.3.1_1(A)). Aus diesem Schema und der relativen Atomhäufigkeit lässt sich formal die V₂O₃ Stöchiometrie ableiten. Für das Vanadium leitet sich hieraus eine Oxidationsstufe von +3 mit einer 3d²-Konfiguration und für den Sauerstoff eine Oxidationsstufe von -2 mit einer 2p⁶-Konfiguration ab. Dieses trifft aber nach DFT Studien nicht ganz zu^[48]. Dort ergeben sich für die Oxidationsstufen von (Gitter)-Vanadiumatomen Werte von +1.6 bis +2 und für den (Gitter)-Sauerstoff von ungefähr -0.8. Der klassische Fall von rein ionischen Bindungen für ein Metalloxid ist für V₂O₃ demnach nicht zutreffend, ein teilweise kovalenter Charakter ist auch zu berücksichtigen. PES und Valenzbandmessungen weisen ebenfalls auf eine starke Hybridisierung zwischen den Vanadium 3d- und den Sauerstoff 2p-Zuständen hin^[32,49]. Als Konsequenz des Stapelschemas ...OVV`OVV`... im Kristall ergeben sich die drei möglichen Oberflächenterminierungen ...OVV` mit zwei abschließenden Metalllagen (2Me in Abb. 3.1_1(B)), ...V`OV mit einer abschließenden Metalllage (Me in Abb. 3.1_1(B)) und VVO` mit einer abschließenden Sauerstofflage für die (0001)-Oberfläche (O in Abb. 3.1_1(B)). Von diesen ist jedoch nur die einfach-metallterminierte Oberfläche stabil, die anderen beiden sind polar^[48,50]. Unter besonderen Bedingungen können die polaren Oberflächen durch Relaxation stabilisiert werden. Dabei handelt es sich um Bedingungen mit hohem chemischen Potenzial des Sauerstoffs^[47,51], wobei sich im Fall der Terminierung mit zwei abschließenden Metalllagen verbrückende VOV`-Einheiten ausbilden. Dieses gilt z. B. auch für Cr₂O₃(0001), welches ebenso eine Korundstruktur aufweist und damit isostrukturell zu V₂O₃ ist^[52].

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen^[11,51,53,54,55,56] weisen allerdings darauf hin, dass die V₂O₃(0001)-Oberfläche unter den gegebenen Präparationsbedingungen (siehe Abschnitt 3.2) eine Terminierung mit Vanadylgruppen (V=O) aufweist, welche innerhalb des Kristallgitters nicht vorkommt. Dadurch muss man in der ersten Lage im Gegensatz zu denen in tieferen Lagen von einer formal höheren Oxidationszahl der Vanadiumatome ausgehen. Durch die zusätzliche Doppelbindung zum Sauerstoffatom erhöht sie sich von +3 auf +5.

Da dieser Oxidationszustand formal V_2O_5 entspricht, welches ein Isolator ist, hat man an der Oberfläche durch die Ausbildung der Vanadylgruppen einen Metall-Nichtleiter-Übergang (MIT). Die Sauerstoffatome der Vanadylgruppen können partiell bzw. vollständig durch das Beschießen mit Elektronen entfernt werden, wodurch die Vanadiumatome reduziert werden. Hierzu wird ein ca. 6 mm von der Probe entfernt befindliches Filament geheizt.

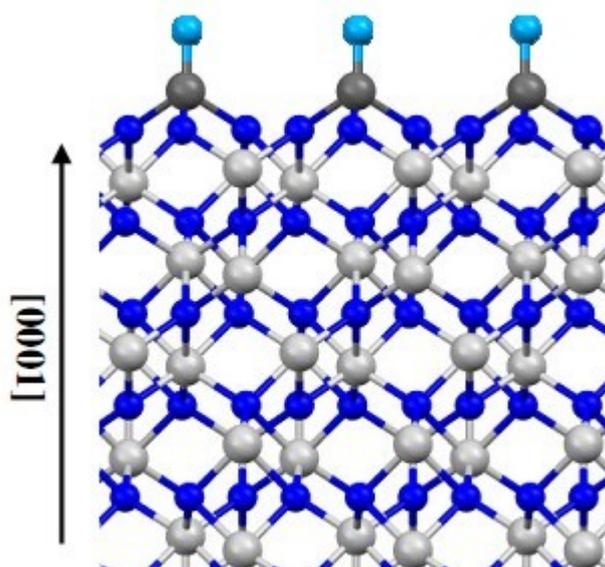


Abb. 3.1_2: V_2O_3 mit Vanadyl-Terminierung, die grauen Kugeln entsprechen Vanadiumatomen, die blauen Kugeln den Sauerstoffatomen (hellblau = Vanadylsauerstoff)

Durch Anlegen einer Spannung zwischen dem Filament und dem Probenkristall werden die emittierten Elektronen auf dessen Oberfläche hin beschleunigt. Nach dem Auftreffen ist die elektronenstimulierte Desorption^[57,58] (ESD) dann verantwortlich für die Desorption des Sauerstoffes. Durch Anwendung der gleichen Elektronendosis, welche sich aus den emittierten Elektronen in einer bestimmten Zeit ergibt, lassen sich bestimmte Reduktionsgrade reproduzierbar erzielen. Eine thermische Reduktion ist aufgrund des Abperlens („Dewetting“, durch die Bildung dreidimensionaler Partikel wird die Grenzflächenenergie verringert) des V_2O_3 -Filmes bei höheren Temperaturen nicht möglich. Die partielle bzw. vollständige Entfernung des Sauerstoffs der Vanadylgruppen ist notwendig, um deren

Rolle bei Reaktivitätsstudien zu identifizieren bzw. um eine gewisse Reaktivität der Oberfläche zu gewährleisten. So wurde die Adsorption von H_2O , CO , Propan etc. auf der vanadylterminierten und vollständig reduzierten $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche verglichen^[59,60,61], wobei festgestellt wurde, dass auf der vanadylterminierten Oberfläche lediglich molekulare Adsorption und Desorption stattfinden, während auf der reduzierten Oberfläche auch Dissoziation zu beobachten ist. Die vollständig reduzierte Oberfläche kann sehr einfach durch Heizen in einer Sauerstoffatmosphäre wieder Sauerstoff aufnehmen, sodass die Vanadylterminierung wiederhergestellt wird.

3.2 Präparation der $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ -Filme

Als Substrat für die Präparation der $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ -Filme diente ein nach Kap. 2.1.3 gereinigter Gold(111)-Kristall. Die Gitterkonstanten des Goldes (2.885 \AA) und des Sauerstoffs im V_2O_3 (2.86 \AA) liegen sehr nah beieinander, sodass eine gute Voraussetzung für ein epitaktisches Wachstum des Oxidfilmes gegeben ist (siehe Abb. 3.2_1).

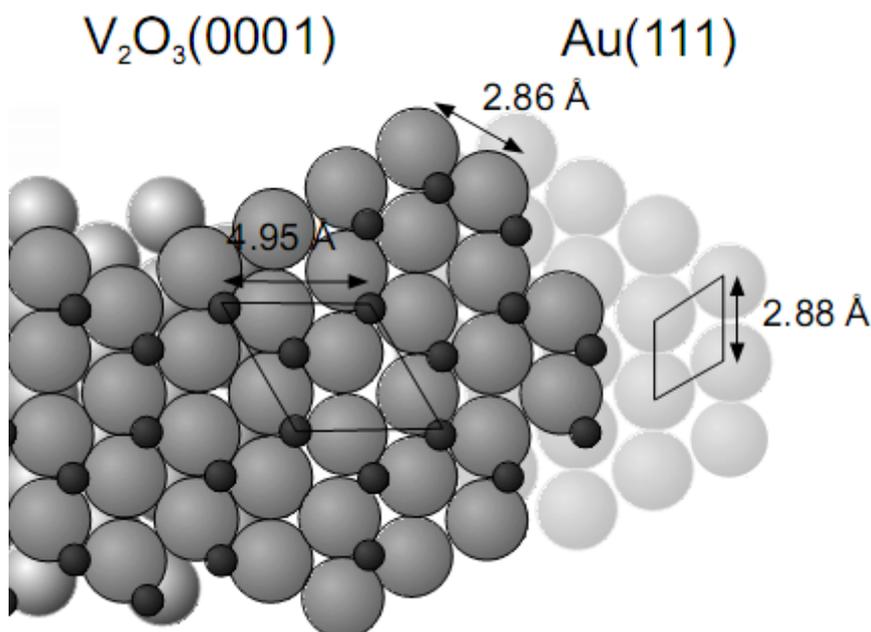


Abb. 3.2_1: Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ und $\text{Au}(111)$

54 Å metallisches Vanadium werden dann in einem Sauerstoffdruck von 1×10^{-7} mbar auf den auf 600 K geheizten Goldkristall aufgedampft^[11]. Die anhand der Schwingquartzwaage kalibrierte Aufdampftrate beträgt dabei 0.7 Å/min. Dieses führt zu einem Oxidfilm mit 100 Å Dicke. Anschließend erfolgt ein weiterer Heizschritt über 15 min bei demselben Sauerstoffdruck. Um eine bestmögliche Ordnung der Oxidfilmoberfläche zu erreichen (die V_2O_3 -Reflexe in den LEED-Aufnahmen an diesem Punkt weisen noch einen starken Hintergrund auf), schließt sich ein weiterer Heizschritt im Vakuum (10 min, 875 K) an. *Abb. 3.2_2* zeigt einige STM-Bilder eines präparierten $V_2O_3(0001)$ -Filmes.

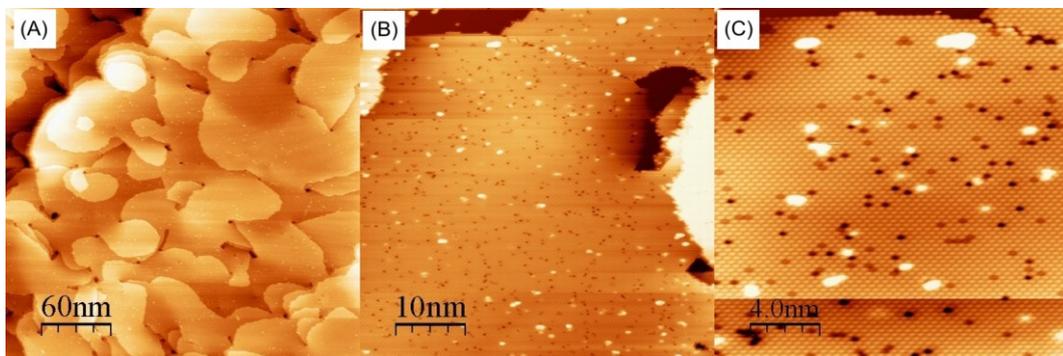


Abb. 3.2_2: (A) $300 \times 300 \text{ nm}^2$, (B) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, (C) $20 \times 20 \text{ nm}^2$ eines nach Abschnitt 3.2 präparierten $V_2O_3(0001)/Au(111)$ Filmes (alle: -1.5 V , 0.2 nA)

In (A) sieht man einen $300 \times 300 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt. Man kann deutlich die einen geschlossenen Film bildenden Kristallite des Oxids mit einem Durchmesser von ca. 30 – 90 nm erkennen. Die kleinen schwarzen Löcher sind nur einige Lagen tief und gehen nicht bis zum Goldsubstrat, was man beim Vergrößern dieser Bereiche mittels STM erkennen kann. Ein weiterer Beleg sind die fehlenden LEED-Spots des Goldes. *Abb. 3.2_2* (B) und (C) stellen vergrößerte Bereiche, $50 \times 50 \text{ nm}^2$ bzw. $20 \times 20 \text{ nm}^2$, dar. Das hexagonale Muster der Vanadylgruppen mit der Gitterkonstante von 4.95 Å ist klar zu identifizieren. Man kann allerdings auch deutlich erkennen, dass die Oberfläche nicht frei von Defekten ist. Deutlich zu sehen sind zwei Arten, bei denen es sich in C um die in (zwei) unterschiedlichen Kontrasten auf regulären Vanadylpositionen vorkommenden Punktdefekte handelt, sowie ein Adsorbat, welches sich als helles, unregelmäßig

definiertes Objekt darstellt. Bei den Punktdefekten sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Dupuis et al.^[11] und Guimond et al.^[13] haben gezeigt, dass die Intensität der Vanadylschwingung im IR nach Beschuss mit Elektronen geringer wird und letztendlich ganz wegfällt. Die resultierende Oberfläche ist dann metallterminiert (siehe Abb. 3.1_1). Es wäre demnach möglich, dass bei mehreren Vanadylgruppen der Sauerstoff fehlt. Das nun frei zugängliche Vanadiumatom weist eine hohe Reaktivität auf^[62]. Einen anderen Typ von Punktdefekten diskutieren Schoiswohl et al.^[54] und Kresse et al.^[53]. Bei ihnen ist die gesamte Vanadylgruppe inklusive des Vanadiumatoms entfernt. Dieser Defekt tritt bei einer Überoxidation der Oberfläche auf, d. h. bei zu hohem Sauerstoffpartialdruck. Bei höheren Defektdichten bildet sich dann eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur aus. Aufgrund des fehlenden Vanadiumatoms weist dieser Defekttyp eine geringere bis gar keine Reaktivität auf. Da diese fehlende Reaktivität auch gegenüber Methanol auftritt (siehe Abschnitt 3.3.2), kann man eine Sorte der Defekte diesem Typ zuordnen. Im PES-Spektrum findet man unter allen Präparationsbedingungen stets ein kleines Kohlenstoffsignal, bei winkelaufgelösten Messungen sowohl im Oberflächenbereich als auch in tieferen Lagen. Dieses ist unvermeidbar, da während des Filmwachstums auch immer reaktives metallisches Vanadium vorhanden ist. Dieses kann Kohlenstoff aus Komponenten des Restgases mit ins Kristallgitter einbauen. Dieser auf regulären Gitterplätzen eingebaute Kohlenstoff repräsentiert wahrscheinlich die zweite Art der Punktdefekte. Bei den Adsorbaten handelt es sich vermutlich um Komponenten des Restgases, die sich eventuell auf Positionen befinden, an denen das Sauerstoffatom der Vanadylgruppe fehlt. Denkbar wären auch kleine Inseln einer neu beginnenden Lage V_2O_3 . Da aber innerhalb der Adsorbate keine Maxima erkennbar sind und somit keine Struktur auflösbar ist, kann keine Wertung zugunsten eines dieser Punkte abgegeben werden.

3.2.1 Einfluss der Aufdampfrate des Metalls auf die Oxidfilmqualität

Im Laufe der Arbeit wurden mehrere $V_2O_3(0001)$ -Filme präpariert, die jeweils eine Schichtdicke von 100 Å aufwiesen. Die Aufdampfrate des metallischen Vanadiums bewegte sich hierbei innerhalb 0.6 bis 1 Å/min.

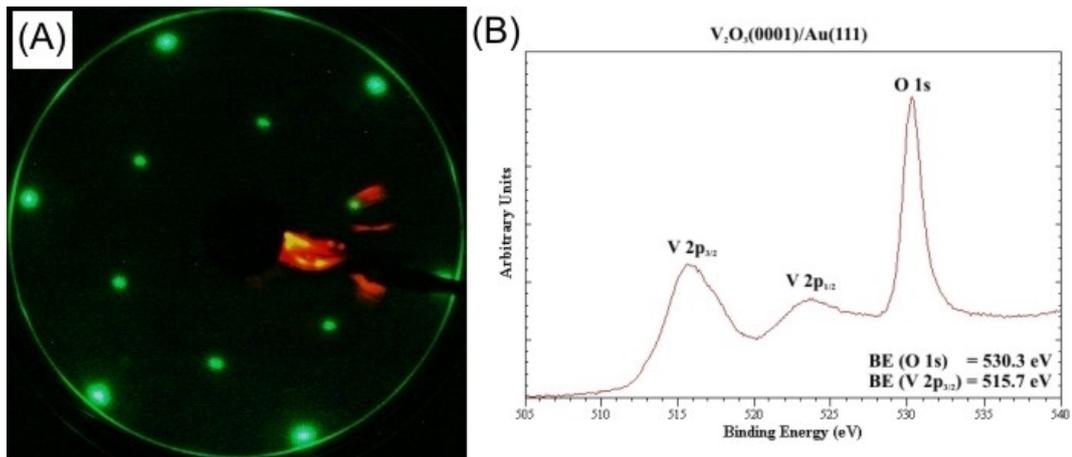


Abb. 3.2.1_1: (A) LEED-Aufnahme des nach Abschnitt 3.2 präparierten $V_2O_3(0001)/Au(111)$ -Films (50 eV), (B) PES-Spektrum dieses Filmes, Vanadium 2p- und Sauerstoff 1s-Bereich, Mg K α , $\theta=70^\circ$

Bei den Präparationen, die mit einer Aufdampfrate von 0.7 bis 0.8 Å/min durchgeführt wurden, konnte die in Abschnitt 3.2 beschriebene Vorgehensweise angewandt werden. Im LEED-Bild sind scharfe Spots und eine weitreichende Ordnung zu erkennen (Abb. 3.2.1_1 (A)). Die Bindungsenergie des Vanadium 2p_{3/2}-Peaks von 515.7 eV (Abb. 3.2.1_1 (B)) entspricht einem Oxidationszustand von +3^[33,63,64], welcher formal bei V_2O_3 zu finden ist. Auch die Schulter bei höherer Bindungsenergie, die auf das Vorhandensein der Vanadylgruppen hinweist^[12], ist eindeutig zu identifizieren. Die Differenz der Bindungsenergie des Vanadium 2p_{3/2}- und des Sauerstoff 1s-Peaks, die ein weiteres Kriterium bei der Charakterisierung via PES darstellt, beträgt 14.6 eV. Für V_2O_3 sollte sie zwischen 14.4 und 14.8 eV liegen^[33,64]. Die STM-Bilder der Oberfläche dieser Filme entsprechen Abb. 3.2_2. Wenn man dagegen die Aufdampfrate des Vanadiums kleiner als 0.7 Å/min oder größer als 0.8 Å/min wählt, erhält man eine Verschiebung des V 2p_{3/2}-Peaks um ≈ 0.4 eV hin zu niedriger Bindungsenergie (Abb.

3.2.1_2). Aus der daraus resultierenden Differenz ΔBE ($O 1s - V 2p_{3/2}$) von ≈ 15 eV lässt sich auf einen Oxidationszustand von $(3-x)$ schließen^[33,65]. Der $O 1s$ -Peak weist zusätzlich auf der Seite der höheren BE eine Schulter auf, die auf das Vorkommen von adsorbiertem Wasser bzw. Hydroxygruppen hinweist. Die LEED-Aufnahme zeigt nur sehr schwache und breite Reflexe (Abb. 3.2.1_2(A)) was auf eine schlechtere Ordnung der Oberfläche zurückzuführen ist. Erst durch eine erneute Oxidation in einem Sauerstoffdruck von 1×10^{-7} mbar (Proben-temperatur 600°C) konnten die in *Abb.3.2.1_1* gezeigten Kriterien erfüllt werden.

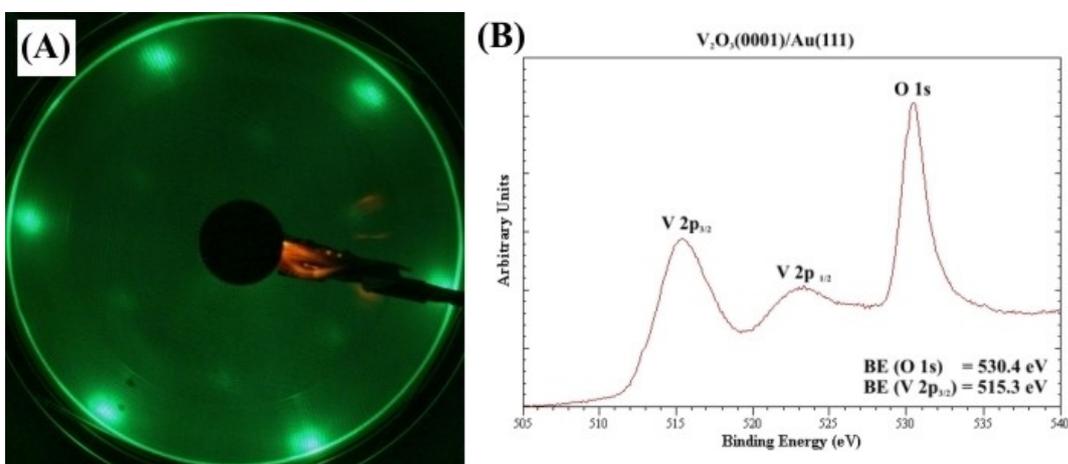


Abb. 3.2.1_2: (A) LEED-Aufnahme (B) PES-Spektrum eines $V_2O_3(0001)/Au(111)$ Filmes (Vanadium 2p- und Sauerstoff 1s-Bereich, $Mg K_{\alpha}$, $\theta=70^\circ$) der mit einer Vanadiumaufdampftrate von $0.6\text{\AA}/\text{min}$ präpariert wurde

Für höhere Aufdampfraten mag dieses plausibel erscheinen, für den mit niedrigeren Aufdampfraten erzeugten Film ist es aber merkwürdig, dass der Oxidationszustand der Vanadiumatome $(+3-x)$ beträgt. Ein einmaliges Fehlverhalten kann aber ausgeschlossen werden, da dieses Verhalten reproduzierbar wiederholt werden konnte.

3.3 Methanoladsorption auf $V_2O_3(0001)/Au(111)$ / Ergebnisse und Diskussion

Die Adsorption eines Moleküls Methanol verläuft unter der Abgabe des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe unter Ausbildung einer Methoxygruppe.

Für viele andere Oxidsubstrate ist bekannt, dass die Methanoladsorption dort ebenso verläuft^[66,67,68]. Die Methoxygruppe hat nun prinzipiell mehrere Möglichkeiten zur Reaktion. Zum einen ist die Rekombination mit dem abstrahierten Wasserstoffatom möglich, was zur Desorption als Methanol führt. Wenn das Sauerstoffatom auf der Oberfläche verbleibt, kann auch eine Desorption als Methan erfolgen. Grundsätzliche andere Möglichkeiten wären die Entstehung von Formiaten^[69], Ethern^[70] oder Formaldehyd^[71]. Welches dieser genannten Produkte letztendlich gebildet wird, hängt vor allem von der Terminierung, der Beschaffenheit der Oberfläche des betreffenden Oxides, vom Typ des Oxides, dem Partialdruck der Reaktanten sowie der Temperatur ab. So zum Beispiel bei Zinkoxid. Während auf der nichtpolaren Oberfläche, die Zink- und Sauerstoffatome aufweist, Methanol in Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zerfällt, wird auf den polaren Terminierungen, die entweder über Zink- oder Sauerstoffatome verfügen, Formaldehyd gebildet^[72,73,74,75]. Die Aktivität der Zinkterminierung ist dabei um den Faktor fünf höher als die Sauerstoffterminierung^[75]. Auf Ceroxid hängt der Reaktionsweg von Reduktionsgrad der Oberfläche ab. Auf oxidiertem Ceroxid adsorbiertes Methanol reagiert präferenziell zu Wasser und Formaldehyd. Dieses führt zu einer Reduktion des Ceroxids, wodurch zusätzlich Wasserstoff und Kohlenmonoxid auftreten. Mit steigendem Reduktionsgrad entsteht zunehmend Wasserstoff, während die Menge von Wasser und Formaldehyd abnimmt^[76]. Sind dagegen Rhodium-Nanopartikel auf der Oberfläche vorhanden, so wird die Formaldehydproduktion gänzlich unterbunden^[77]. Für die Reaktivität von Methanol auf Vanadiumoxiden gibt es bisher lediglich experimentelle^[8,78] sowie theoretische (DFT)^[79] Studien von Clustern von Vanadiumoxiden auf Trägeroxiden wie Titandioxid, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid (Al_2O_3). Hierbei sind verschiedene Typen von Vanadiumoxiden vorhanden, von Monomeren bis hin zu Polymeren. Bei diesen Clustern spielen allerdings die Bindungen an der Grenzfläche zwischen Träger und Vanadiumoxid eine wichtige Rolle für die Reaktivität. Anhand der DFT Rechnungen konnten die wichtigsten Schritte der Formaldehydbildung durch die Oxidation von Methanol

auf Vanadiumoxidclustern, welche auf Siliziumdioxid präpariert wurden, aufgeklärt werden^[79]. Im ersten Schritt wird die V-O-Si-Bindung an der Grenze zwischen Cluster und Trägeroxid heterolytisch gespalten (siehe Abb. 3.3_1). Die Trennung erfolgt dabei zwischen dem Vanadium- und dem Sauerstoffatom. Das Methanolkemol bindet mittels des Sauerstoffatoms an das Vanadiumatom. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe wird dabei abstrahiert und bindet an das sich am Silizium befindende Sauerstoffatom. Es werden also formal eine Methoxygruppe und ein Silanol gebildet. Im nächsten Schritt wird dann ein Wasserstoffatom der Methylgruppe zum Vanadylsauerstoff transferiert, wobei ein Biradikal entsteht. Im letzten Schritt desorbiert dann Formaldehyd.

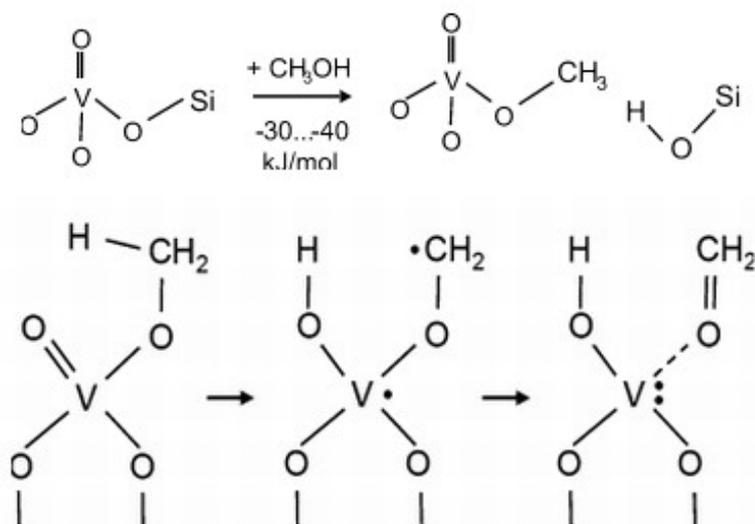


Abb. 3.3_1: Vanadiumoxidcluster auf Siliziumdioxid: Schema der Methanoladsorption und -oxidation[61]

Da es in vorangegangenen Arbeiten von *Dupuis et al.*, *Haija et al.* und *Guimond et al.* gelungen ist, dünne Filme von V₂O₃(0001) und V₂O₅(001) auf Gold(001) zu präparieren und zu charakterisieren^[11,12,47,80,81], stellt sich die Frage der Reaktivität dieser Filme gegenüber Methanol. Mit ausschlaggebend für die Wahl als Untersuchungsgegenstand war die Tatsache, dass die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd als Prototypreaktion für die oxidative Dehydrierung angesehen wird und auch für die Industrie von einigem Interesse ist.

3.3.1 Methanoladsorption auf unreduziertem $V_2O_3(0001)/Au(111)$

Die ersten Adsorptionsversuche mit Methanol wurden auf einer nach *Abschnitt 3.2* präparierten Oberfläche durchgeführt. Auf die auf 100 K gekühlte Probe wurden mithilfe des Dosierventils, welches sich ungefähr 2 mm vom Probenkristall entfernt befand, 10 L ($1 \text{ L} \approx 1.33 \times 10^{-6} \text{ mbar}\cdot\text{s}$) Methanol aufgelassen. *Abb.3.3.1_1* zeigt ein TDS-Spektrum im Bereich von 100 bis 650 K, welches unmittelbar nach der Methanoladsorption aufgenommen wurde.

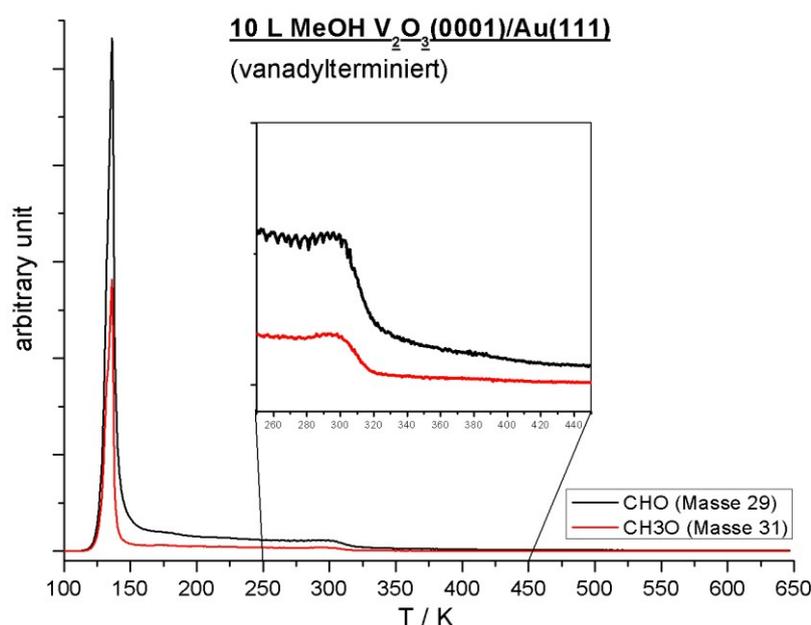


Abb. 3.3.3_1: TDS-Spektrum von 10L MeOH @ 100K auf vanadylterminiertem $V_2O_3(0001)/Au(111)$, Masse 29 und Masse 31

Zu sehen sind die m/z -Signale der Masse 29 (CHO) und der Masse 31 (CH_3O), die ein Verhältnis von 2 : 1 aufweisen. Diese beiden sind die intensivsten im Muster der m/z -Signale (Cracking Pattern) von Methanol, sodass sie auf die Desorption von molekularem Methanol hinweisen. Da keine weiteren Verbindungen wie Wasser oder Methan entdeckt werden konnten, ist davon auszugehen, dass die vanadylterminierte $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche unreaktiv bezüglich einer Reaktion des Methanols ist. Dieses deckt sich sehr gut mit anderen experimentellen Unter-

suchungen, z. B. der Methanoloxidation auf Vanadiumoxid / Titandioxid (110)^[82]. Um die Inaktivität bezüglich der Methanoloxidation zu bestätigen, wurde die Probe nach der Methanoladsorption kurz auf 400 K geheizt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mittels STM untersucht. *Abb. 3.3.1_2* zeigt einen Ausschnitt der vanadylterminierten Probenoberfläche. Die gleichen Merkmale, die *Abb.3.3_2* aufweist, also die zwei Defektarten und die weißen Adsorbate, sind auch hier feststellbar. Die Defektdichte ist ebenfalls gleich. Das Fehlen zusätzlicher Adsorbate, wie Methoxygruppen, bestätigt das bereits durch die TDS-Daten gewonnene Ergebnis, nämlich die Inaktivität der vanadylterminierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche bezüglich der Methanoloxidation.

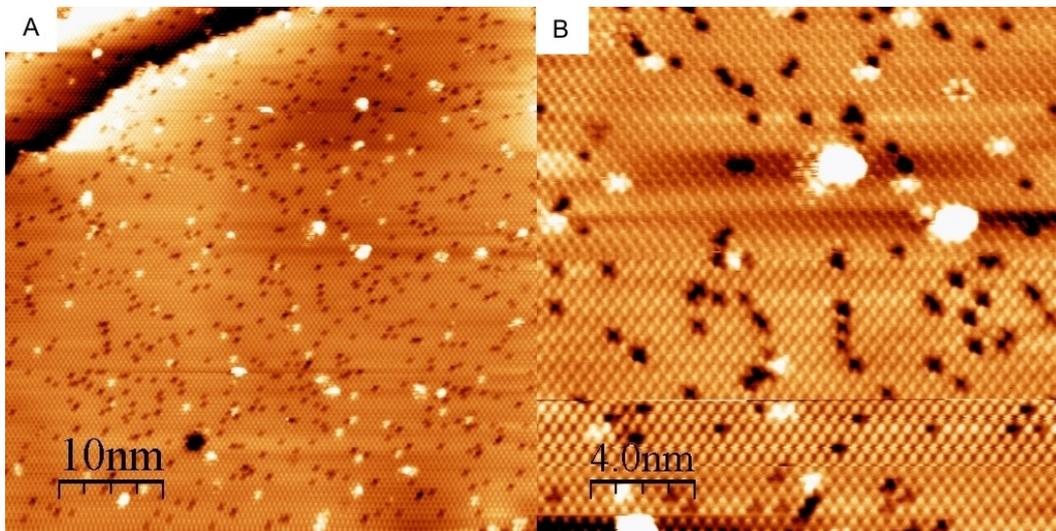


Abb. 3.3.1_2: unreduziertes $V_2O_3(0001)/Au(111)$ nach 10 L Methanoladsorption (100 K) gefolgt von einem Flash auf 400K (A) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, -1.5 V , 0.2 nA (B) $20 \times 20 \text{ nm}^2$, -1.7 V , 0.2 nA

Demzufolge müssen auch die schon nach der Filmpräparation vorhandenen Punktdefekte, bei denen die ganze Vanadylgruppe fehlt, inaktiv bezüglich dieser Reaktion sein.

In *Abb.3.3.1_2 (B)* ist sehr gut der Einfluss der STM-Spitze auf die Qualität eines STM-Bildes zu erkennen. Man sieht deutlich vier verschiedene Bereiche, zwischen denen sich die Konstitution der STM-Spitze geändert haben muss. Die unteren drei Bereiche bis ungefähr zur Hälfte des Bildes stellen den normalen

Kontrast der $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche dar, wobei die Sauerstoffatome der Vanadylgruppen abgebildet werden. Der dritte Abschnitt weicht dabei schon leicht von der Darstellung der ersten beiden ab, indem die Vanadylgruppen nicht mehr rund, sondern leicht verzerrt erscheinen. Der vierte Bereich in der oberen Hälfte des Bildes unterscheidet sich grundlegend von den anderen. Die Vanadylgruppen werden kleiner dargestellt, sodass der Zwischenraum sichtbar wird. Im Zentrum des durch die Vanadylgruppen gebildeten und markierten Dreiecks in *Abb. 3.3.1_3* ist deutlich ein weiteres Maxima zu erkennen. Bei diesem könnte es sich um eine Vanadiumatom der zweiten Lage handeln.

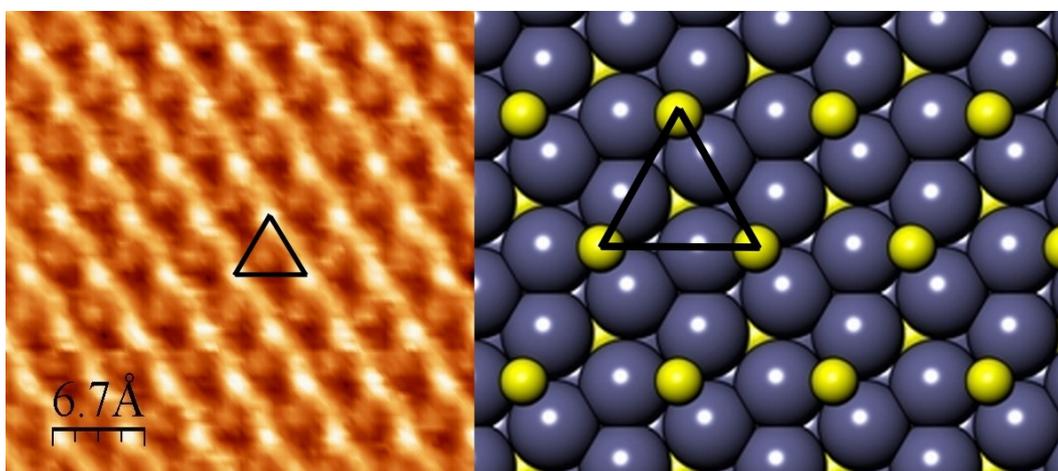


Abb. 3.3.1_3: Ausschnitt aus der oberen Hälfte von *Abb. 3.3.1_2(B)* und Modell der $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche (gelb - Vanadium, blau - Sauerstoff)

Zum Vergleich ist ein Modell der Oberfläche abgebildet und das entsprechende Dreieck markiert (im Bild ist die reduzierte Oberfläche dargestellt, d. h., die Sauerstoffatome der Vanadylgruppen fehlen). Eine andere Möglichkeit wäre allerdings auch eine durch die Aufnahme eines Atoms von der Filmoberfläche gebildete Doppelspitze, die ein ähnliches Bild ergeben würde, wobei sich die Zweite etwas höher im Kegel der eigentlichen Spitze befinden muss, da der Kontrast dieses zusätzlichen Atoms schwächer ist als der der Vanadylgruppen.

Abschließend kann man an diesem Beispiel sehen, dass man der Präparation der STM-Spitze besondere Aufmerksamkeit zukommen lassen sollte, um Fehl-

interpretationen, die sich aus den letzten beiden Bildern ergeben können, zu vermeiden.

3.3.2 Methanoladsorption auf reduziertem $V_2O_3(0001)/Au(111)$

Nachdem sich die Vanadylterminierung von $V_2O_3(0001)$ als unreaktiv gegenüber der Methanoloxidation erwiesen hat, stellt sich jetzt die Frage nach der Reaktivität einer Oberfläche, bei der die Sauerstoffatome der Vanadylgruppen teilweise bzw. vollständig fehlen. Um die Sauerstoffatome zu entfernen, wurde der Oxidfilm Elektronendosen definierter Energie (50 eV, 500 eV) ausgesetzt. Wie bereits von *Guimond et al.*^[13] dargestellt, ist es möglich mit hohen Elektronendosen (≈ 70 mC) alle Sauerstoffatome zu entfernen, sodass eine Vanadiumterminierung resultiert. *Abb.3.3.2_1* zeigt einen Vergleich der Oberflächen nach der Reduktion mit verschiedenen Elektronenenergien. Bild (A) stellt die Vanadylterminierung mit einigen Defekten, wie sie nach der Präparation vorhanden sind, dar. Bild (B) veranschaulicht die Oberfläche nach der Reduktion mit einer Elektronendosis von 1.5 mC und einer Elektronenenergie von 50 eV.

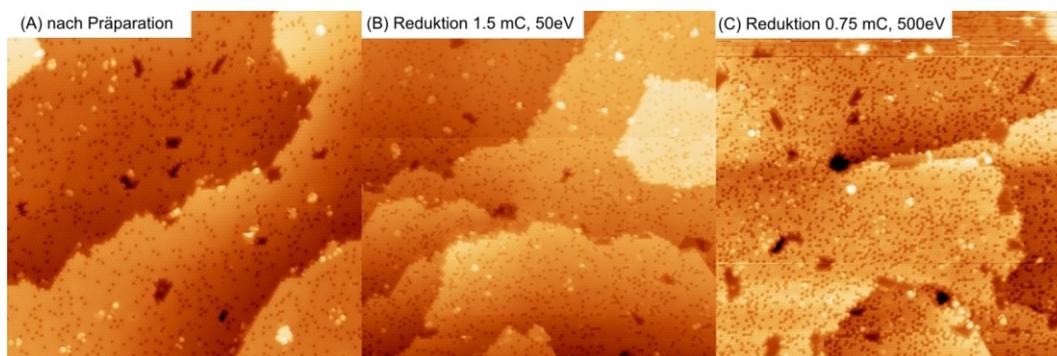


Abb. 3.3.2_1: $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche verschieden stark reduziert (A): unreduziert, (B) Elektronendosis 1.5mC mit 50eV, (C) Elektronendosis 0.75mC mit 500eV

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anzahl der Punktdefekte zugenommen hat. Durch Auszählen und Subtraktion der ursprünglich vorhandenen Defekten von denen, die nach der Reduktion existieren, kann man die Anzahl der Defekte bestimmen, die durch den Elektronenbeschuss erzeugt werden. Es ergibt sich hierbei ein ungefährender Wert von $((0.19 \pm 0.01) \times x)$ Defekten pro 1 nm^2 , wobei x die

Elektronendosis in mC definiert. Im Bild (C) sieht man die Auswirkung einer Elektronendosis von nur 0,75 mC, jetzt aber mit einer Elektronenenergie von 500eV. Man kann erkennen, dass trotz der um den Faktor zwei geringeren Elektronendosis die Anzahl der Defekte im gleichen Bereich wie mit der 1.5 mC Dosis bei 50 eV liegt. Dieses passt auch sehr gut zu den gefundenen experimentellen Werten. Wiederum durch Auszählen wurde die Anzahl der Defekte, die mit einer Elektronenenergie von 500 eV erzeugt werden, mit $((0,39 \pm 0,01) \times)$ bestimmt. Die mit der gleichen Elektronendosis geschaffene Menge an Defekten ist also bei 500 eV Elektronenenergie doppelt so groß wie bei 50 eV. *Abb.3.3.2_2* zeigt ein TDS-Spektrum von 10 L Methanol auf dem mit verschiedenen Elektronendosen reduzierten $V_2O_3(0001)$ -Film.

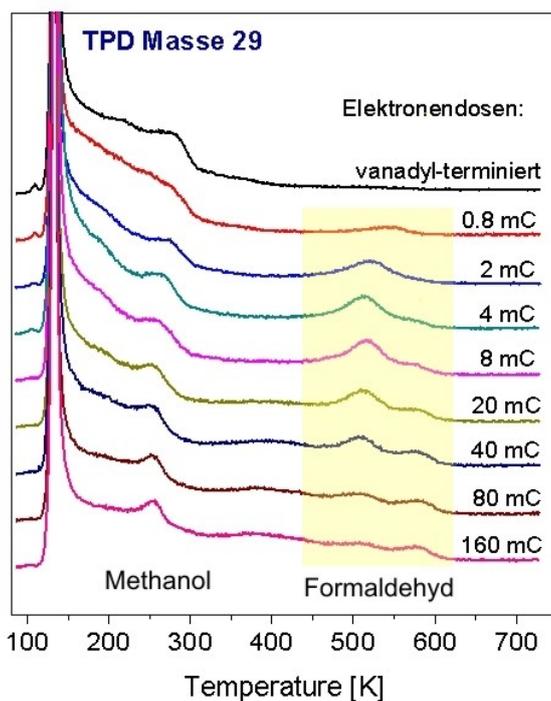
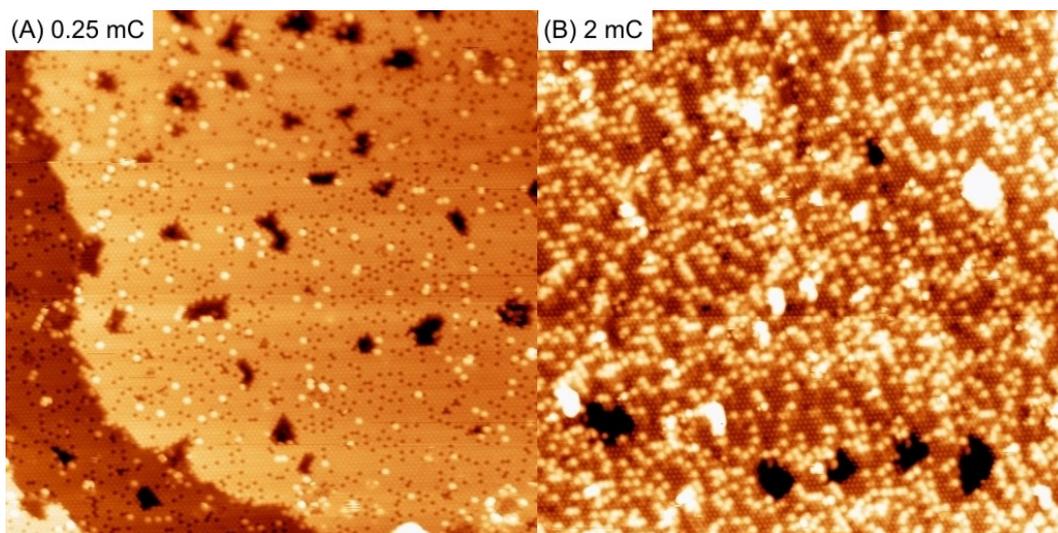


Abb. 3.3.2_2: TDS-Spektrum von 10L Methanol auf verschieden stark reduzierten $V_2O_3(0001)$ -Oberflächen (aus ^[61], leicht geändert)

Abgebildet ist die Masse 29 (CHO- Formaldehyd). Als Vergleich ist außerdem das Spektrum der vanadylterminierten Oberfläche beigefügt, welches keine Formaldehydbildung aufweist (Kapitel 3.3.1). Sobald die Oberfläche etwas reduziert wird, d.h., einige Sauerstoffatome der Vanadylgruppen entfernt werden, sieht man

im Bereich von 500 bis 600K zusätzliche Desorptionen, die aufgrund fehlender Entsprechung im Spektrum der Masse 31 (CH_3O – Methanolfragment) einer Bildung von Formaldehyd entsprechen. Man kann sehen, dass die entstandene Menge vom Grad der Reduktion abhängt. Bei einer nur schwachen Reduktion von 0.8 mC ist ein kleiner Peak bei 545 K zu erkennen. Erhöht man die Elektronendosis geringfügig auf 2 mC, verschiebt sich der Peak, der jetzt eine doppelte Intensität aufweist, auf 520 K. Eine nochmalige Erhöhung der Elektronendosis auf nunmehr 4 mC bringt eine Verschiebung des Peaks, der jetzt die dreifache Intensität aufweist, auf 510K. Außerdem ist eine kleine Schulter bei 580 K sichtbar. Bei einer weiteren Erhöhung der Dosis wird die Intensität des Hauptpeaks geringer, während die Intensität des Peaks bei 580 K etwas zunimmt und dann gleich bleibt. Man kann erkennen, dass bei einer Dosis ab ca. 40 mC und höher beide Peaks die gleiche Intensität aufweisen. *Dupuis et al.*^[11] und *Guimond e. al.*^[12] haben mittels STM- und IRAS-Messungen gezeigt, dass bei dieser Dosis die Vanadylterminierung vollständig der Vanadiumterminierung gewichen ist, d.h., dass alle Sauerstoffatome der Vanadylgruppen entfernt wurden. Es lässt sich also ableiten, dass bereits bei der Anwendung von relativ geringen Elektronendosen ($\approx 4\text{mC}$) und einem daraus resultierenden geringen Reduktionsgrad der Oberfläche (nur einige Vanadylsauerstoffatome wurden entfernt) das Maximum der Formaldehydproduktion erreicht wird. Eine $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche mit einzelnen, statistisch verteilten Defekten, die ein Metallzentrum aufweisen, ist, demnach bezüglich der Formaldehydproduktion produktiver als eine Oberfläche, die ausschließlich Metallzentren in Form einer Metallterminierung aufweist. Die Methanoladsorption auf mit geringen Elektronendosen reduzierten $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen wurde daher mittels STM genauer untersucht. Wie in *Abschnitt 3.3* erwähnt, verläuft die dissoziative Adsorption eines Moleküls Methanol bei tiefen Temperaturen auf einem Defekt über die Bildung einer Methoxygruppe, da nur eine geringe Aktivierungsenergie notwendig ist, um die O-H-Bindung zu spalten. (Obwohl in der Gasphase die O-H-Bindungsenergie mit 84 kJmol^{-1} höher ist als die der C-O-Bindung^[83]. Dass trotzdem die O-H-Bindung gespalten wird, liegt

daran, dass im direkten Vergleich die Barriere zur Spaltung der C-O-Bindung um 80-130 kJmol⁻¹ höher liegt, welches mit der Orbitalgeometrie, die für den Übergangszustand notwendig ist, erklärt wird^[84]. Zusätzlich dürfte der andere Reaktionsablauf auf der Oberfläche zu einer anderen Energetik führen, da dort nicht nur ein Wasserstoffatom abgespalten wird, sondern zusätzlich noch O-H- und V-O-Bindungen gebildet werden.) Das Sauerstoffatom der Methoxygruppe bindet dabei an das Vanadiumatom des Defektes. Das abstrahierte Wasserstoffatom bildet mit einem Sauerstoffatom eine Hydroxygruppe. In *Abb.3.3.2_3* sind zwei mit verschiedenen Elektronendosen (0.25 und 2 mC) reduzierte V₂O₃(0001)-Oberflächen nach der Dosierung von 10 L Methanol bei 100K, gefolgt von einem Flash auf 400 K, dargestellt. Im linken Teilbild **A** sind durch die geringe Elektronendosis von 0.25 mC nur wenige Defekte erzeugt. Da aber nur diese Defekte für die Bindung zu einer Methoxygruppe geeignet sind, finden sich dementsprechend wenige als Methoxygruppen identifizierte helle Spots.



*Abb. 3.3.2_3: STM-Darstellung von Methoxygruppen auf mit unterschiedlichen Elektronendosen (50 eV) reduzierten V₂O₃(0001)-Oberflächen, 10 L MeOH aufgelassen bei 100 K gefolgt von einem 400K Flash, **beide** 50x50 nm², 0.2 nA, 1.5 V*

Im Teilbild **B** sind nach einer höheren Elektronendosis durch die deutlich größere Zahl an erzeugten Defekten auch deutlich mehr Methoxy-Spots zu erkennen. Sie weisen alle den gleichen Kontrast auf, d.h., sie haben in den STM-Bildern die-

selbe Höhe von $\approx 1.7 \text{ \AA}$ (Abb.3.3.2_4). Mit Adsorptionsexperimenten von Wasser auf reduziertem $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ konnte festgestellt werden, dass Hydroxygruppen nur $\approx 0.9 \text{ \AA}$ hoch erscheinen (Abb.3.3.2_4). Bei parallelem Vorhandensein von Hydroxy- und Methoxygruppen sollten sie also aufgrund des unterschiedlichen Kontrastes unterscheidbar sein. Da dieses nicht der Fall ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich bei Raumtemperatur keine Hydroxygruppen mehr auf der Oberfläche befinden. Es stellt sich daher die Frage nach den prinzipiellen Reaktionsmöglichkeiten von Hydroxy- und Methoxygruppen. Eine Möglichkeit wäre die Rekombination einer Hydroxy- mit einer Methoxygruppe, wobei ein Molekül Methanol gebildet wird, welches dann wieder desorbieren könnte.

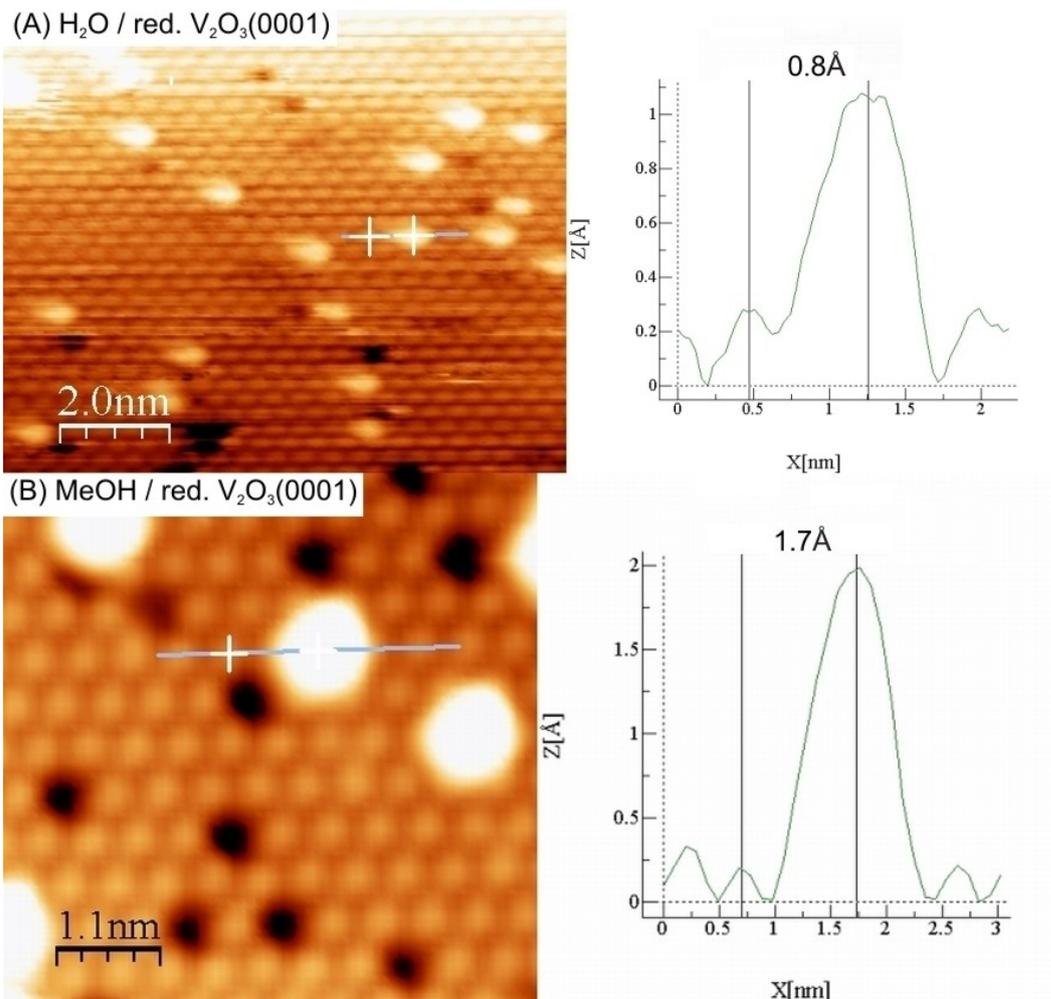


Abb. 3.3.2_4: Höhenvergleich von Hydroxy- und Methoxygruppen auf reduziertem $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$, beide Bilder $+1.5 \text{ V}$, 0.2 nA

Die $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche würde in diesem Fall nach der Desorption die gleiche Beschaffenheit, d.h. Defektdichte, wie vor der Methanoladsorption aufweisen (siehe *Abb. 3.3.2_5*). Eine andere Möglichkeit ist durch die Kombination von zwei Hydroxygruppen gegeben, wobei ein Molekül Wasser entsteht, welches wiederum desorbieren könnte. Hierbei würde auf der $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche ein zusätzlicher Defekt entstehen (siehe *Abb. 3.3.2_5*). Darüber hinaus würde in diesem Fall der Methoxygruppe der Reaktionspartner für die Rekombination entzogen werden, sodass sie andere Möglichkeiten zur Weiterreaktion finden muss.

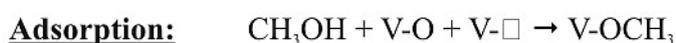


Abb. 3.3.2_5: Schema der ersten Schritte möglicher Reaktionswege von adsorbiertem Methanol auf $V_2O_3(0001)$, $V-\square$: Defekt (fehlender Sauerstoff der Vanadylgruppe)

Ein Auszug dieser Möglichkeiten ist die Bildung von Formaldehyd, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid oder Methan. Da in *Abb.3.3.2_3* nur Methoxygruppen identifiziert werden können, muss die zweite dargestellte Möglichkeit in *Abb.3.3.2_5* vorrangig stattfinden.

Ein weiterer Punkt der Methoxybildung auf $V_2O_3(0001)$ ist in *Abb.3.3.2_6* zu erkennen. Abgebildet sind zwei Serien, die jeweils die $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche nach der Präparation, nach der Reduktion mit unterschiedlichen Elektronendosen und nach der Dosierung von 10 L Methanol bei 100 K, gefolgt von einem Flash auf 400 K, zeigen. Wichtig bei diesem Experiment ist es, dass alle drei waagerechten Bilder in *Abb.3.3.2_6* (die zu einer Serie gehören) nacheinander, d.h., ohne zwischenzeitlich erfolgte Reoxidation, aufgenommen werden. Dabei muss versucht werden, die Zeit, die zwischen der Abbildung der reduzierten Oberfläche und der nachfolgenden Dosierung von Methanol bei 100 K liegt, möglichst kurz zu halten, da die reduzierte Oberfläche auch äußerst reaktiv gegenüber Rest-

gaskomponenten wie Wasser oder Kohlenstoffdioxid ist und die ursprünglich reaktiven Defekte (bei erfolgter Adsorption) dann nicht mehr zur Methoxybildung beitragen würden.

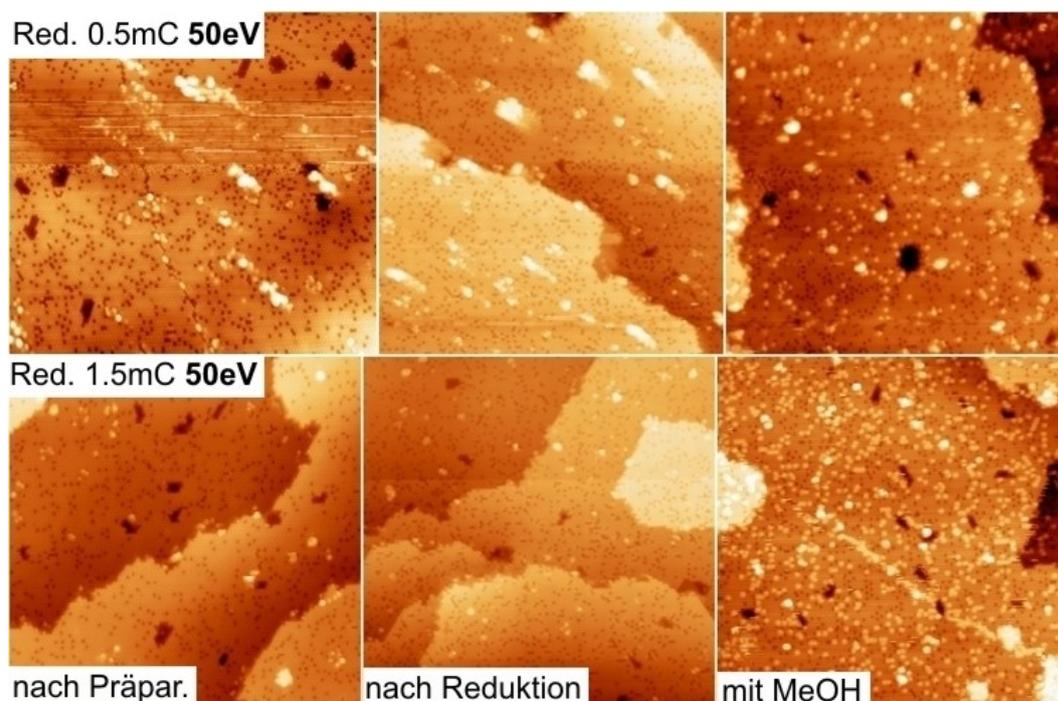


Abb. 3.3.2_6: linke Spalte: $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche nach Präparation; mittlere Spalte: nach Reduktion mit verschiedenen Elektronendosen; rechte Spalte: nach Methanoldosierung (10 L bei 100K, Flash auf 400K), alle $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $-1.5V$, $0.2nA$

Ausgewertet wurden hier die Anzahl der Defekte, die sich nach der Präparation sowie nach der Reduktion auf der Oberfläche befanden. Durch einfache Differenzbildung kann so diejenige Anzahl von Defekten bestimmt werden, die durch die Elektronendosis erzeugt wird. Anschließend vergleicht man sie mit der Anzahl der vorhandenen Methoxygruppen (rechte Spalte *Abb.3.3.2_6*). Dieses wurde für mehrere verschiedene Elektronendosen und Energien (50 und 500 eV) durchgeführt. Die Anzahl der erzeugten Defekte konnte, wie schon am Beginn dieses Kapitels dargestellt, mit $(0.19x)/\text{nm}^2$ für Elektronenenergien von 50 eV bzw. $(0.39x)/\text{nm}^2$ für Elektronenenergien von 500 eV bestimmt werden, womit für die zur Anwendung gekommenen geringen Elektronendosen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Defektdichte und der Elektronendosis angenommen werden kann. Der Faktor zwei ergibt sich durch die erzeugten Sekundär-

elektronen, die ebenfalls in der Lage sein können, die Sauerstoffatome der Vanadylgruppen zu entfernen.

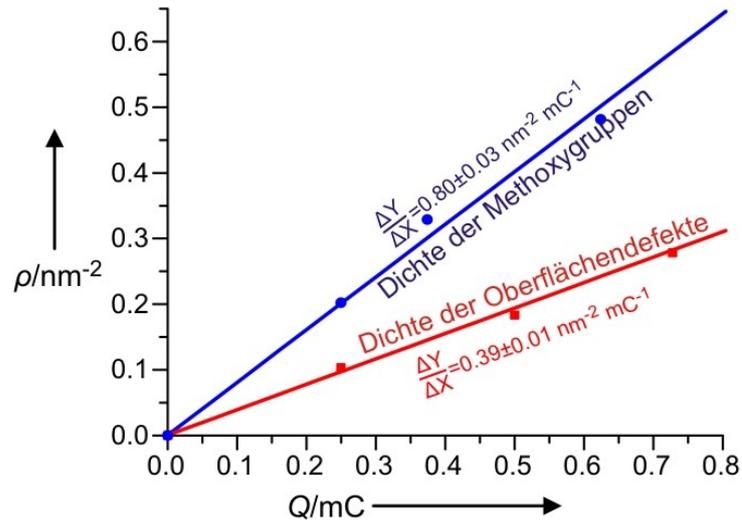


Abb. 3.3.2_7: Defekt- und Methoxydichte als Funktion der Elektronendosis (500 eV) nach Methanoldosierung bei 100 K und einem Flash auf 400 K

Für die Anzahl der Methoxygruppen, die sich nach der Methanoladsorption auf der Oberfläche befinden, wurde ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von der Elektronendosis gefunden. Allerdings ist in diesem Fall die Steigung des besten Fits (Abb.3.3.2_7) doppelt so groß wie derjenige der Defekte. Das bedeutet, ein erzeugter Oberflächendefekt führt zur Ausbildung von zwei Methoxygruppen. Da für die Experimente nur ein Raumtemperatur-STM zur Verfügung stand, mussten für die Untersuchung der Prozesse von der Dosierung bis zur STM-Aufnahme bei Raumtemperatur andere Methoden verwendet werden. In dem linken Bild in Abb.3.3.2_8 sieht man ein Infrarot-Spektrum, in dem im Bereich von 1030-1040 cm^{-1} die Intensität der C-O-Schwingung der Methoxygruppen dargestellt ist^[85]. Die Zuordnung der Bande basiert auf Literaturwerten^[86,87,88]. Nach der Dosierung von Methanol bei 100 K und der Erwärmung auf 240 K hat sich eine gewisse Menge Methoxy auf der $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche gebildet, welches man im Vergleich mit dem Spektrum vor der Methanoladsorption erkennen kann, in dem diese Bande fehlt. Nach einer Erwärmung auf 270 K allerdings sieht man, dass

sich die Intensität dieser Bande verdoppelt hat, was bedeutet, dass jetzt auch die doppelte Zahl von Methoxygruppen auf der Oberfläche vorhanden ist.

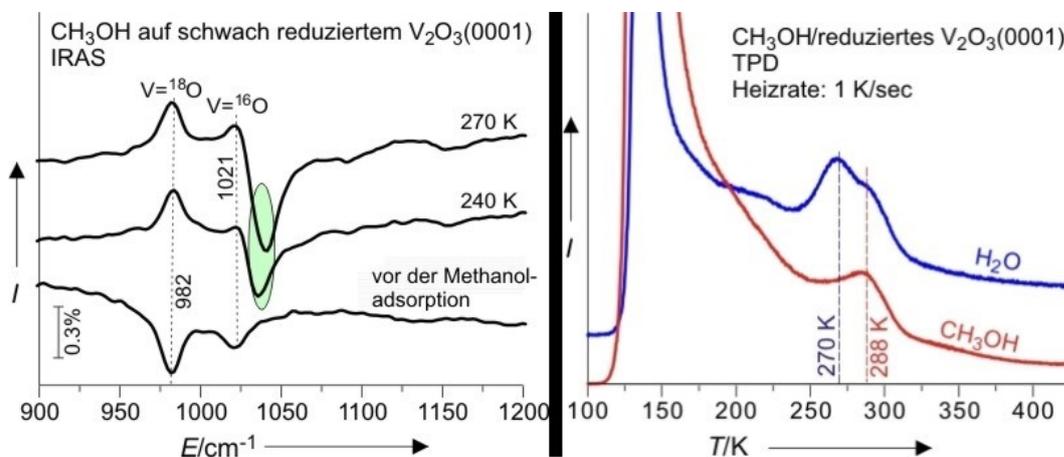
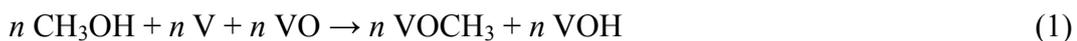


Abb. 3.3.2_8: links: Infrarotspektren von schwach reduziertem V₂O₃(0001) nach Methanoldosierung bei 100 K und Erwärmen auf 240 und 270 K. Zum Vergleich ist ein Spektrum der Oberfläche vor der Methanoladsorption dargestellt (aus^[85]). **rechts:** TDS-Spektrum (Heizgeschwindigkeit 1 Ks⁻¹; Masse 18: Wasser und Masse 31; Methanol) von bei 100 K auf schwach reduzierten V₂O₃(0001) adsorbiertem Methanol

Dieses passt zu den gefundenen STM-Daten. Bei tiefen Temperaturen sind zuerst alle erzeugten Defekte mit Methoxygruppen belegt, welches man anhand des bei 240 K aufgenommenen Infrarot-Spektrums erkennen kann. Bei einer Erwärmung auf 270 K muss es dann einen Mechanismus geben, bei dem sich die Menge der adsorbierten Methoxygruppen verdoppelt, d.h. es müssen neue Defekte entstanden sein, die als zusätzliche reaktive Zentren zur Bildung der Methoxygruppen beitragen können. Eine Möglichkeit zur Schaffung dieser zusätzlichen Defekte zeigt Abb.3.3.2_5. Sie zeigt, dass bei der Kombination von zwei Hydroxygruppen ein Molekül Wasser entsteht, welches bei der Desorption einen Defekt erzeugt. Im rechten Bild von Abb. 3.3.2_8, welches ein TDS-Spektrum von Masse 18 und Masse 31 zeigt, sieht man, dass diese Wasserdesorption bei 270 K auftritt. Abu Haija et al. haben gezeigt, dass Wasserbildung durch adsorbierte Hydroxygruppen bei 266 K^[60] beginnt, was nahe an den hier gefundenen 270 K liegt. Hieraus kann geschlossen werden, dass unterhalb von 270 K eine Methoxygruppe pro Defekt gebildet wird und die Bildung der zweiten Methoxygruppe mit der Defektbildung

durch die Wasserdesorption in Zusammenhang steht. All diese Belege führen zu folgendem Reaktionsmechanismus:

In Schritt (1) der Oberflächenreaktion bilden sich nach der Dissoziation von Methanol an Oberflächendefekten bei 100 K zunächst Hydroxy- und Methoxygruppen.



Hierbei ist n die Zahl der Sauerstofffehlstellen, d.h., die Zahl der erzeugten Defekte, V, VO, VOCH₃ und VOH stehen für Vanadiumatome, Vanadyl-, Methoxy- und Hydroxygruppen.

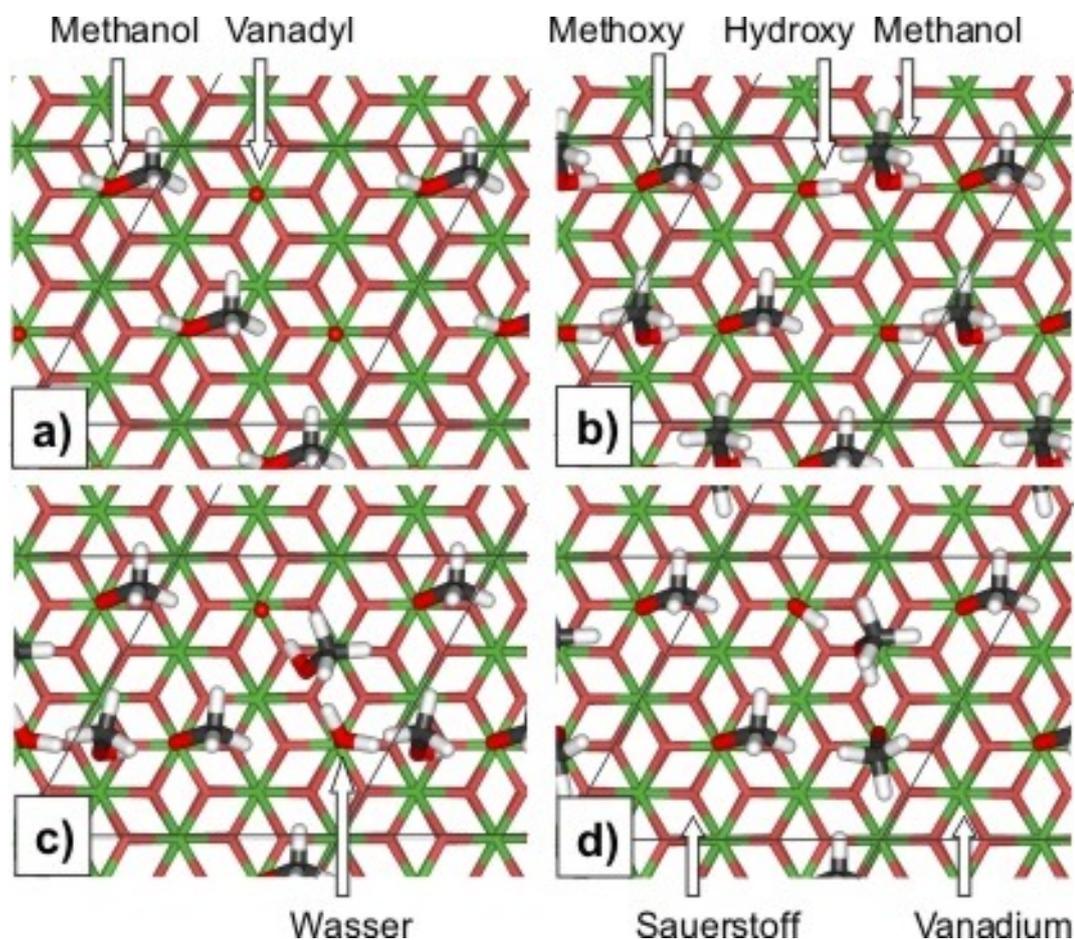


Abb. 3.3.2_9: DFT-Ergebnisse für die Reaktion von Methanol auf partiell reduziertem V₂O₃(0001) (2x2-Zelle), (aus^[89])

DFT-Rechnungen für eine (2x2)-Zelle mit zwei Defekten ergaben 0.94 eV für die Adsorption eines Methanolküls pro Defekt (*Abb. 3.3.2_9a*)^[85]. Zusätzliche Methanolküle können zwischen bereits gebundenem molekularem Methanol und benachbarten Vanadylgruppen adsorbieren, wo sie die Dissoziation von Methanol in Methoxy- und Hydroxygruppen durch Transfer des Wasserstoffatoms unterstützen (*Abb. 3.3.2_9b*). Die Energie des dissoziierten Zustandes beträgt 2.00 eV pro Molekül, und die Methanolküle auf den Brückenplätzen sind mit 0.58 eV gebunden. Nach der Methanoldissoziation können die verbrückt gebundenen Methanolküle eine Position zwischen zwei Hydroxygruppen einnehmen, wo sie die Wasserbildung durch den Transfer von Wasserstoff begünstigen [Schritt (2), *Abb.3.3.2_9c*]:

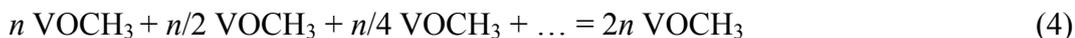


Die Wassermoleküle werden durch einen Teil der verbrückt gebundenen Methanolküle verschoben. Ein weiterer Teil fördert die Dissoziation dieser Methanolküle in Methoxygruppen und Wasserstoff [Schritt (3)] durch den Transfer von Wasserstoff zu den im vorherigen Schritt (2) gebildeten Vanadylgruppen. Hierbei desorbieren die Wassermoleküle (*Abb.3.3.2_9d*).



Die aus der Energiedifferenz der Strukturen in *Abb.3.3.2_9b* und *d* berechnete Wasserdesorptionsenergie von 0.69 eV stimmt gut mit dem experimentellen Wert von 0.74 eV überein, der unter Verwendung der Redhead-Formel aus der Wasserdesorptionstemperatur von 270 K ermittelt wurde. Die Desorptionstemperatur eines Methanolküls aus der in *Abb.3.3.2_9c* dargestellten Struktur ist höher (0.93 eV), was bedeutet, dass es bei der Temperatur, bei der das Wasser desorbiert, noch auf der Oberfläche verbleibt. Das ist eine Voraussetzung für die Reaktion (3); die in diesem Schritt entstandenen 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 *Abb.3.3.2_7* ist. Diese Reaktion läuft auch bei Raumtemperatur ab, wenn die Methanoldosierungszeit nicht zu kurz gewählt wird^[85].

Ähnliche Reaktionen finden auch auf anderen Oberflächen statt. Bei der Adsorption von Methanol auf einem CeO₂(111)-Einkristall können Methoxygruppen auf zwei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen („on-top“ und „three-fold hollow“) gefunden werden^[68]. Beide weisen ungefähr die gleiche Dichte auf. Wenn man längere Zeit Methanol dosiert, bilden sich sehr schnell Liniendefekte, deren Entstehung einer Kettenreaktion zugeschrieben wird, wobei am Beginn auf einem Defekt eine Methoxygruppe gebildet wird. Die Desorption von Formaldehyd und Wasser gibt diesen und einen zusätzlichen Defekt wieder frei. Dieses wiederholt sich dann fortlaufend, wobei die genannten Liniendefekte gebildet werden. Ein entsprechender Mechanismus wurde von *Kim* und *Barteau* auch für Methanol auf einem TiO₂(001)-Einkristall diskutiert^[67].

3.3.3 Wasseradsorption auf reduziertem V₂O₃(0001)/Au(111)

Wie in den Arbeiten von *Dupuis*^[46] und *Haija*^[47] beschrieben, bestehen auch in der Interaktion von Wasser mit der V₂O₃(0001)-Oberfläche Unterschiede, die von der Terminierung und von der Menge des dosierten Wassers bestimmt werden und hier noch einmal kurz dargelegt werden sollen. Die folgenden beiden Abbildungen (*Abb.3.3.3_1* sowie *Abb.3.3.3_2*) wurden daher zuzüglich ihrer sinngemäßen Erklärung der Arbeit von *Haija*^[47] entnommen. *Abb. 3.3.3_1* zeigt ein TDS-Spektrum für die Masse 18 von geringen Mengen Wasser, die bei 90 K ad-

sorbiert wurden. Für die vanadylterminierte Oberfläche zeigt sich lediglich ein Desorptionsmaximum bei 227 K ohne weitere Strukturen.

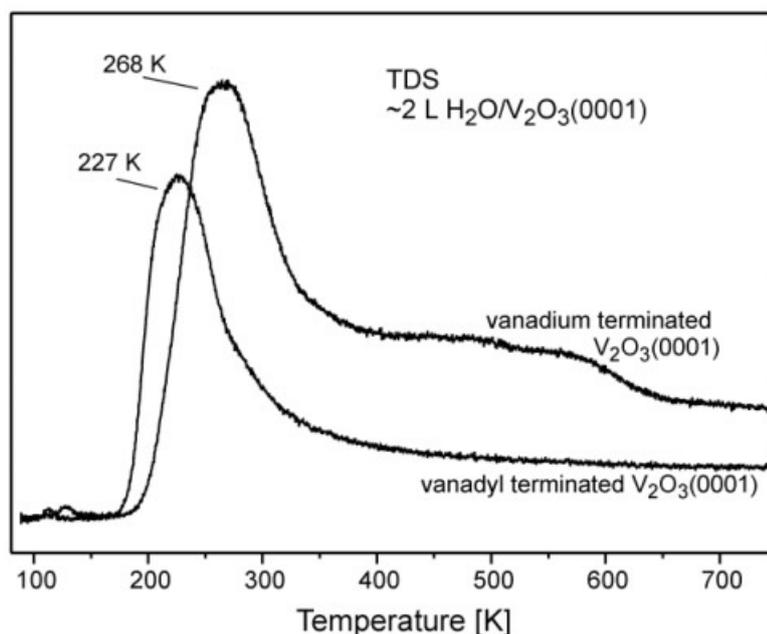


Abb. 3.3.3_1: TDS-Spektrum (Masse 18) von 2 L Wasser auf vanadium- und vanadylterminiertem V₂O₃(0001), Heizrate: 0.7 Ks⁻¹, (aus^[47])

Im zugehörigen PES-Spektrum (Abb.3.3.3_2a) sieht man, dass es sich in diesem Fall um molekulare Adsorption handelt, da nach der Adsorption neben dem Peak für den Gittersauerstoff nur ein weiterer Peak bei 533.5 eV BE erkennbar ist, der molekularem Wasser zugeordnet wird. Oberhalb einer Temperatur von 256 K ist auch dieser Peak verschwunden, d.h., das Wasser ist vollständig desorbiert (siehe TDS-Spektrum). Im Fall der vollständig reduzierten, also vanadiumterminierten Oberfläche, ist im TDS-Spektrum ein starkes Desorptionsmaximum bei etwas höherer Temperatur (268 K) zu finden. Demzufolge muss die Bindung des Adsorbats zu den Vanadiumatomen stärker sein als zum Sauerstoff der Vanadylgruppen. Zusätzlich erfolgt aber noch Desorption bis ca. 600 K, wobei hier einzelne Maxima nicht zu identifizieren sind. Ein Vergleich mit dem zugehörigen PES-Spektrum (Abb.3.3.3_2b) zeigt, dass Wasser ab einer Temperatur von > 165 K teilweise dissoziiert und Hydroxygruppen gebildet werden (Peak mit 531.5 eV

BE). Die Hydroxygruppen rekombinieren erst bei höherer Temperatur, was zu der beobachteten Wasserdesorption bis ca. 600 K führt.

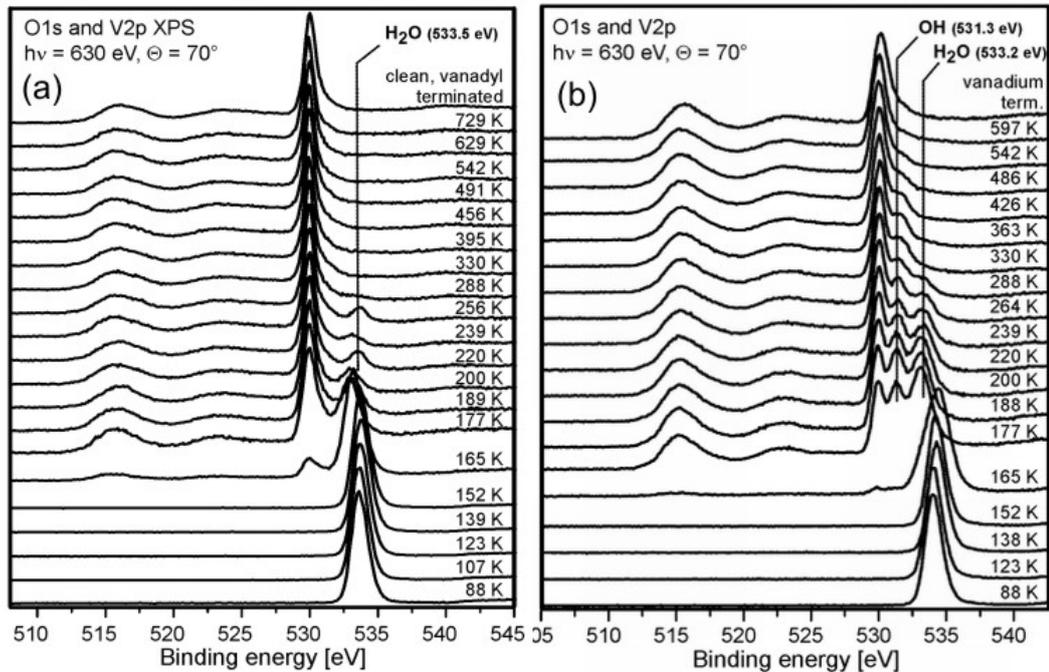


Abb. 3.3.3_2: O_{1s} und V_{2p} PES-Spektren von Multilagenwasser auf $V_2O_3(0001)$ als Funktion der Temperatur; (aus^[47])

Für die vanadiumterminierte Oberfläche ändert sich im Fall, dass große Wassermengen adsorbiert werden, nichts. Es ist wiederum eine Mischung aus molekular adsorbiertem Wasser und Hydroxygruppen zu finden. Die Wasseradsorption auf der vanadylterminierten Oberfläche ist nun aber auch dissoziativ^[46]. Dieses wird mit Wasserstoffbrückenbindungen erklärt, die sich zwischen den Wassermolekülen in der dreidimensionalen Eisschicht ausbilden. Dadurch wirkt ein Hydroxyfragment als Säure und bindet an den Sauerstoff eines anderen Fragmentes, welches durch das freie Elektronenpaar als Base wirkt. Diese Wasserstoffbrückenbindung schwächt die interne O-H-Bindung in der Hydroxygruppe, welches letztendlich zur Dissoziation führt^[46,90]. Für die Wasseradsorption auf $MgO(100)$ wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet und theoretisch bestätigt^[91].

Ausgehend von der Tatsache, dass bei der dissoziativen Methanoladsorption auf partiell reduziertem $V_2O_3(0001)$ Hydroxygruppen entstehen, diese aber nicht

im (Raumtemperatur)-STM abgebildet werden können, da sie schon unterhalb Raumtemperatur wieder kombinieren und als Wasser desorbieren, wurde versucht, größere Mengen Wasser auf diese partiell reduzierte Oberfläche aufzubringen. Hierzu wurden ≈ 180 L Wasser bei 575 K auf eine mit einer Elektronendosis von 1 mC (50 eV) reduzierte $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche aufgebracht. Die Methanol-desorption oberhalb RT in den TDS-Daten (*Abb.3.3.3_2b*) zeigt, dass einige Hydroxygruppen auch bis oberhalb RT auf der Oberfläche stabilisiert werden können. STM-Ergebnisse in *Abb.3.3.3_3* bestätigen dieses. Deutlich erkennbar sind weiße Adsorbate, die auf einem frisch präparierten $V_2O_3(0001)$ -Film nicht zu finden sind. Dass es sich um Hydroxygruppen handelt, ist aus *Abb. 3.3.3_2* ersichtlich, da bei Temperaturen von 575 K kein molekulares Wasser vorhanden ist. Die Höhe der Methoxygruppen konnte mit ≈ 0.8 Å bestimmt werden, welches viel weniger ist als die 1.7 Å, die für Methoxygruppen gefunden wurden.

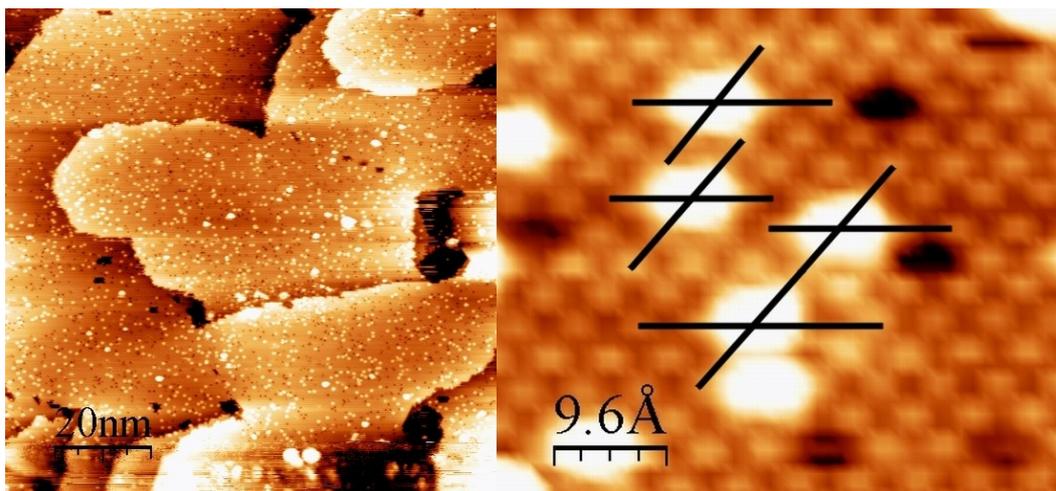


Abb. 3.3.3_3: STM-Abbildung von Hydroxygruppen nach Dosierung von 180 L Wasser auf partiell reduziertem (1 mC, 50 eV) $V_2O_3(0001)$ bei 575 K, -1.5 V, 0.2 nA

Dieser Wert stimmt auch sehr gut mit den 0.7 Å überein, die für Hydroxygruppen auf $TiO_2(110)$ gefunden wurden[92]. Im rechten Teilbild der *Abb.3.3.3_3* ist zu erkennen, dass die Hydroxygruppen auf regulären (Defekt-)Vanadylpositionen adsorbiert sind. Es müssen allerdings weitere Hydroxygruppen existieren, die durch das abstrahierte Wasserstoffatom gebildet werden. Die statistische Aus-

wertung der erzeugten Oberflächendefekte und der nach der Wasserdosierung vorhandenen Hydroxygruppen ergab auch nur ein Verhältnis von 1 : 1.

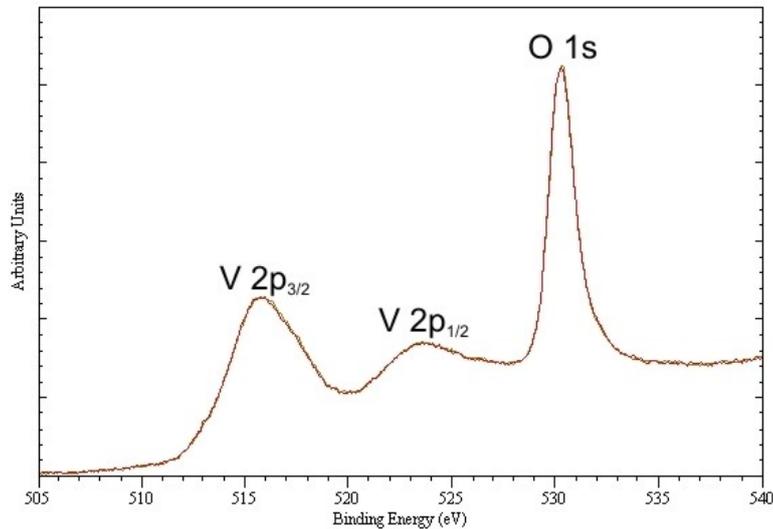


Abb. 3.3.3_4: PES-Spektrum (O 1s und V 2p-Bereich) einer frisch präparierten $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche und nach einer Elektronendosis von 1 mC (50 eV) und der Dosierung von 180 L Wasser bei 575 K, Mg-K $_{\omega}$, $\theta=70^\circ$

(Durch eine Erhöhung des Reduktionsgrades könnte man demnach den Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Hydroxygruppen steigern.) Eine Erklärung dafür liefern Kröger *et al.*^[93]. Mittels Photoelektronenbeugung wurde dort festgestellt, dass adsorbierte Hydroxygruppen auf Vanadylpositionen für höchstens 25 Prozent des Bedeckungsgrades mit Hydroxygruppen verantwortlich sind. Die weitaus häufiger gebildeten Hydroxygruppen auf den Positionen des verbückenden Sauerstoffs sind im STM lediglich nicht erkennbar. Die Identifizierung der Hydroxygruppen mittels PES (Abb.3.3.3_4) durch einen zusätzlichen Sauerstoffpeak bei 531.3 eV BE schlägt fehl, da man sieht, dass sich die Spektren einer frisch präparierten Oberfläche und derselben Oberfläche nach der Reduktion und der Wasserdosierung völlig gleichen. Dafür kommen zwei Gründe in Betracht. Erstens ist das Auflösungsvermögen der Laborröntgenröhre zu gering (die Aufnahmen von Abb.3.3.3_2 stammen von BESSY II) und Zweitens ist die Be-

legung mit Hydroxygruppen in der Größenordnung von $\approx 5\%$ einer Monolage, welches wahrscheinlich zu gering ist, um mit Labormitteln detektiert zu werden.

3.3.4 Propanadsorption auf reduziertem $V_2O_3(0001)/Au(111)$

In der Literatur gibt es mehrere Beispiele für Reaktionen von Kohlenwasserstoffen auf Oxidoberflächen unterhalb 300 K^[94,95,96]. *Abb.3.3.4_1* gibt einen Überblick über die generellen Möglichkeiten, die für eine Weiterreaktion von z.B. adsorbiertem Propan bzw. Propen auf Metalloxidoberflächen bestehen.

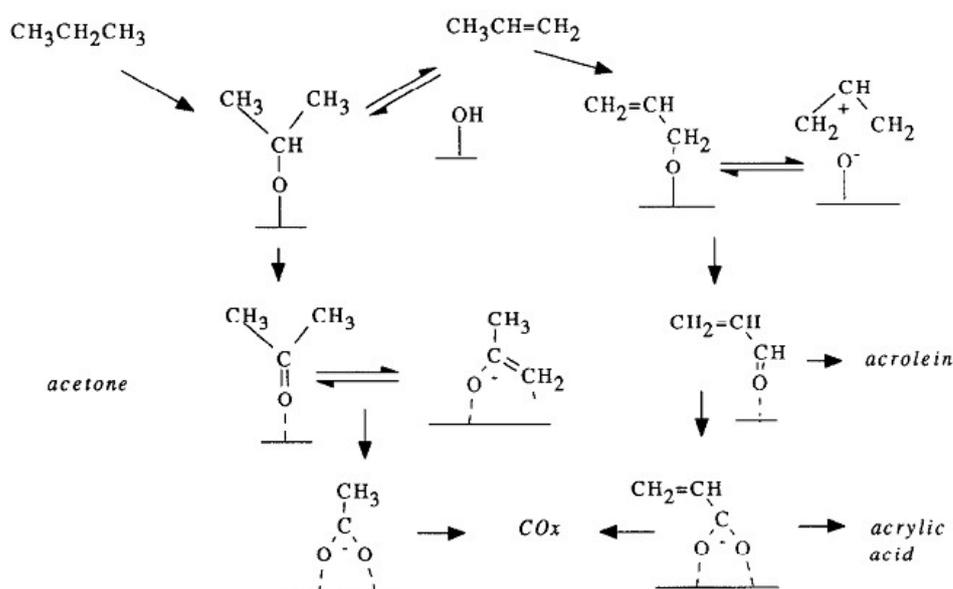


Abb. 3.3.4_1: mögliche Reaktionspfade von Propan/Propen auf Metalloxidoberflächen (aus Busca et.al.^[97])

In der Arbeit von *Haija*^[47] wurden mittels PES, NEXAFS und TDS Belege gefunden, die nach der Propanadsorption bei 100 K auf vanadiumterminiertem $V_2O_3(0001)$ beim Erwärmen auf oxidierte Verbindungen hinweisen. Allerdings konnten die Experimente nicht erfolgreich nachvollzogen werden. Da in der Arbeit von *Haija* kein STM zur Verfügung stand, das Entstehen von oxidierten Verbindungen des Propans auf der $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche durch zusätzlich entstehende Sauerstofffehlstellen (Defekte) mittels STM aber gut zu verfolgen sein sollte, wurden die Experimente unter diesem Gesichtspunkt noch einmal wieder-

holt. Zu klären ist auch die Frage, ob wie im Fall der oxidativen Dehydrierung von Methanol auf $V_2O_3(0001)$ eine Art Kettenreaktion durch neu entstehende Defekte auftritt. Da dort die Methanoldosierung auf eine schwach reduzierte Oberfläche das meiste Formaldehyd lieferte, wurde für die Propanadsorption zu Beginn ebenso eine Oberfläche gewählt, die lediglich einer geringen Elektronendosis von 1 mC (50 eV) ausgesetzt wurde. In weiteren Experimenten wurden dann auch 40 mC (50 eV) verwendet. Um die Aktivierung zu erleichtern und der Gefahr eines geringen Haftkoeffizienten zu entgehen, wurde Propan mehrere Minuten bei einem Druck von 1 – 7 mbar bei 573 K dosiert. Dieses entspricht Dosen im Bereich von 9×10^9 L. Aufgrund des hohen Propandruckes wurden diese Experimente in der Hochdruckzelle durchgeführt.

Die im Laufe dieses Experimentes erhaltenen Ergebnisse sind durchaus als widersprüchlich zu bezeichnen. *Abb.3.3.4_2* zeigt die $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche nach der Präparation (**A**), nach der Propandosierung (**B**) (1 mbar, 3 min, 575 K) und nach erfolgter Reduktion (**C**) (1 mC, 50 eV). Zu sehen ist, dass die nach Präparation vereinzelt vorhandenen, größtenteils rund erscheinenden Adsorbate in dieser Form nicht mehr vorhanden sind. Stattdessen kann man Inseln erkennen, welche die Form eines Dreieckes besitzen. Einzeladsorbate fehlen völlig.

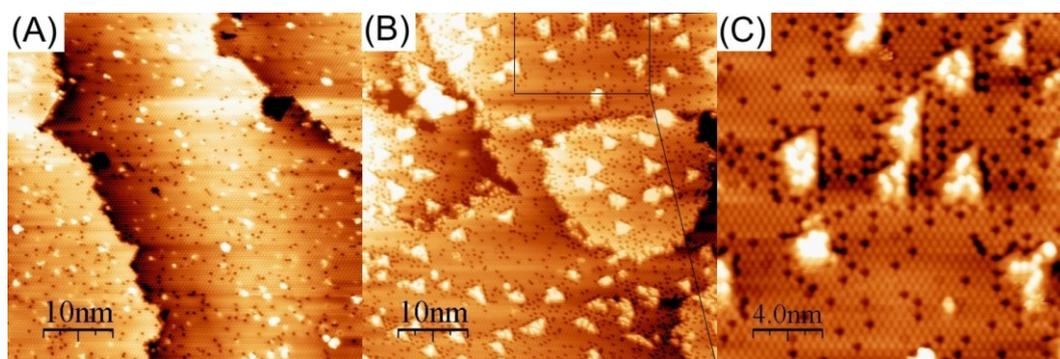


Abb. 3.3.4_2: STM-Darstellung der $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche (**A**) nach der Präparation und (**B**) nach der Reduktion (1 mC, 50 eV) und Propandosierung (1 mbar, 3 min, 575 K), (**C**) Zoom in (B), (A) und (B): $50 \times 50 \text{ nm}^2$ (C) $20 \times 20 \text{ nm}^2$, alle -1.5 V , 0.2 nA

Die Höhe dieser Inseln wurde mit $\approx 2.5 \text{ \AA}$ bestimmt, welches auf eine neue Lage $V_2O_3(0001)$ hinweisen würde, da deren Stufenhöhe ebenfalls 2.5 \AA beträgt. Es ist

aber in jedem Fall mehr als die 1 – 1.5 Å, die die Defekte nach der Präparation aufweisen. Auffallend ist ebenfalls die im angrenzenden Bereich dieser Inseln erhöhte Defektdichte verglichen mit Gebieten, die weiter entfernt sind. Des Weiteren fällt bei einem Vergleich der Stufenkanten vor und nach dem Experiment auf, dass diese nach der Propandosierung „zerklüftet“ erscheinen. Die neuen Inseln auf den Terrassen sind demzufolge durch Migration umliegender Vanadylgruppen entstanden, welches die erhöhte Defektdichte erklären würde, während für die Inseln an den Terrassenrändern auch Vanadylgruppen von den Stufenkanten eingebaut wurden. Eine weitere Möglichkeit, die Identifizierung der Adsorbate mittels PES (Labor) als Reaktionsprodukte des Propans, konnte nicht bestätigt werden, da sich im Kohlenstoff 1s-Bereich keine Abweichung im Gegensatz zu einem Spektrum nach der Präparation feststellen ließ. Der in ^[47] erwähnte intensive Peak bei 284.7 eV BE (90 K) lässt sich allenfalls mit dem gefundenen schwachen Peak bei 284.3 eV BE korrelieren. Dieser ist allerdings auch nach der Präparation zu finden, sodass er eher auf eine Kohlenstoffkontamination, hervorgerufen durch reaktives Vanadium, während der Filmpräparation zurückzuführen ist, als auf adsorbiertes Propan bzw. ein Reaktionsprodukt. Der von *Haija* nur bei tiefen Temperaturen gefundene Peak im Bereich von 289 – 293 eV BE konnte ebenso unter den verwendeten Reaktionsbedingungen bei der bei Raumtemperatur erfolgten Messung nicht nachgewiesen werden. Im Sauerstoff 1s- und Vanadium 2p-Bereich wurden ebenfalls keine Zeichen registriert, die auf eine zusätzliche, Sauerstoff enthaltene Kohlenstoffverbindung oder auf eine Sauerstoffentfernung durch eine Reduktion des Vanadiums hinweisen. Zusammenfassend konnten also keine oxidierten Kohlenwasserstoffe ausgehend von Propan identifiziert werden. Es konnte lediglich ein Effekt bezüglich der Oberflächenstruktur des Oxidfilmes festgestellt werden. Vanadylgruppen wurden aus den Stufenkanten herausgelöst und auf die Terrassen transportiert, wo sie sich zu neuen, dreieckigen Inseln zusammenlagerten. Bei Propandosierung auf den unreduzierten V₂O₃(0001)-Film, aber auch beim Heizen des reduzierten Oxidfilmes ohne Propandosierung in der Hochdruckzelle konnte dieser Effekt nicht beobachtet

werden. Bei einer späteren Wiederholung des Experimentes konnte jedoch kein Effekt der Propandosierung festgestellt werden, d.h., die $V_2O_3(0001)$ -Oberflächen vor und nach der Dosierung waren identisch, keine dreieckigen Inseln und keine „zerklüfteten“ Stufenkanten. Als Erklärung hierfür bietet sich ein STM-Spitzeneffekt an, der dann allerdings mehrmals aufgetreten sein müsste, oder eine Kontamination in der Hochdruckzelle, die zusammen mit dem Propan die Veränderung hervorgerufen haben könnte.

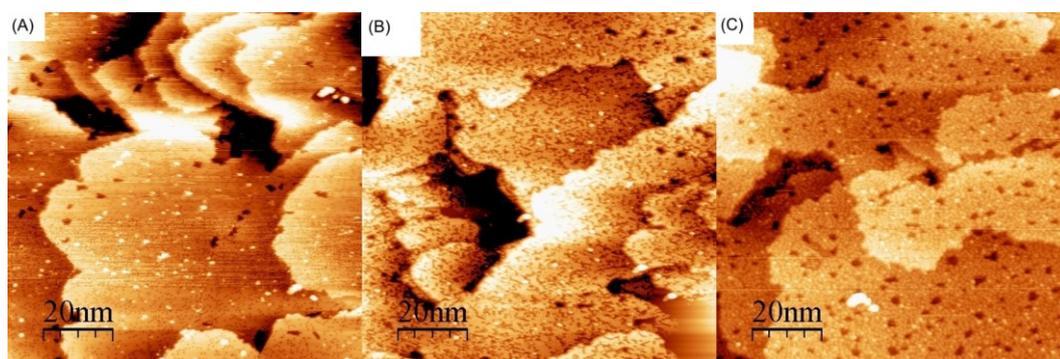


Abb. 3.3.4_3: STM-Abbildung einer $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche (A) nach der Präparation; (B) nach der Reduktion (40 mC, 50 eV); (C) nach der Propandosierung (1 mbar, 575 K); alle: $100 \times 100 \text{ nm}^2$, -1.5 V, 0.2 nA

Um einen Einfluss des Reduktionsgrades feststellen zu können, wurde das Experiment mit einer Oberfläche wiederholt, die einer Elektronendosis von 40 mC (50 eV) ausgesetzt wurde. Bei dieser Elektronendosis werden eine deutlich höhere Zahl der Vanadylsauerstoffatome entfernt. *Abb.3.3.4_3(B)* zeigt dieses auch deutlich. Nach der Propandosierung in *Abb.3.3.4_3(C)* ist die normalerweise hexagonale $V_2O_3(0001)$ -Struktur nicht mehr zu erkennen. Auch haben sich einzelne Defekte zu größeren Löchern zusammengelagert. *Abb.3.3.4_4* zeigt ein PES-Spektrum des Vanadium 2p- und Sauerstoff 1s-Bereiches unter oberflächensensitiven Bedingungen. Dieses zeigt nach der Reduktion (grüne Linie) das erwartete Aussehen (Verschiebung der Vanadiumpeaks zu niedrigerer BE, Verminderung der oberflächennahen V^{5+} -Intensität (517. e eV BE) durch Entfernen des Vanadylsauerstoffes und dadurch auch Verminderung der Sauerstoffintensität). Nach der Propandosierung sieht man, dass eine weitere schwache Reduktion des

Vanadiums stattgefunden hat (Schulter bei niedrigerer BE). Der Sauerstoff 1s-Peak nach Reduktion und Propandosierung ändert sich nur geringfügig.

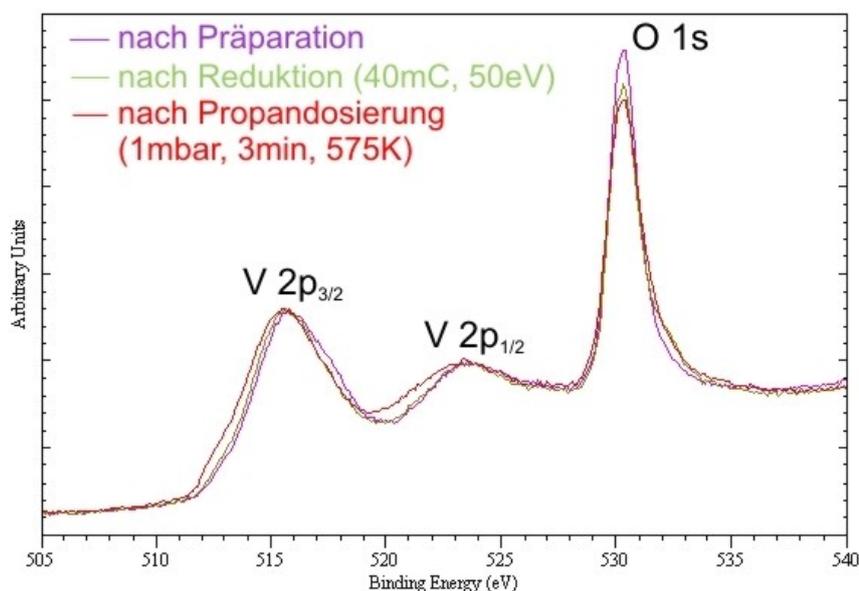


Abb. 3.3.4_4: PES-Spektrum der V_{2p} und O_{1s} – Region eines $V_2O_3(0001)$ -Filmes nach Präparation (lila); nach Reduktion (40 mC, 50 eV) (grün); nach Propandosierung (1 mbar, 3 min, 575 K) (rot); $Mg-K_{\alpha}$, $\theta=70^\circ$

Allerdings soll auf diese Punkte nicht weiter eingegangen werden, da sich, nach dem Heizen eines gleich stark reduzierten $V_2O_3(001)$ -Filmes ohne Propandosierung in der Hochdruckzelle, die Oberfläche in den STM-Aufnahmen sehr der Oberfläche in *Abb.3.3.4_3(C)* ähnelte, sodass der Propaneinfluss fraglich ist.

4 Reaktivität der $V_2O_5(001)/Au(111)$ -Oberfläche

4.1 Einleitung

Die gegenwärtige industrielle Bedeutung von Vanadiumpentoxid (V_2O_5) geht über die der übrigen Vanadiumoxide hinaus. Es findet Anwendung in Geräten, die auf Elektrochromie^[98,99] beruhen oder in Lithium-Mikrobat-terien^[100]. Das Haupteinsatzgebiet liegt allerdings in der chemischen Industrie, wo es als Oxidationskatalysator bei der Schwefelsäureherstellung nach dem Kontaktverfahren für die Oxidation von SO_2 zu SO_3 sowie der selektiven Oxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe^[4,101,102,103] verwendet wird. Als Grund für den Einsatz als Katalysator wird vielfach die Fähigkeit des Vanadiumatoms zitiert, verschiedene stabile Oxidationszustände annehmen zu können, zwischen denen es je nach Oxidation bzw. Reduktion leicht wechseln kann. Bei dem in den genannten Verwendungen benutzten V_2O_5 handelt es sich allerdings um solches, welches auf einem Trägeroxid, wie SiO_2 , Al_2O_3 oder CeO_2 , aufgetragen ist. Die Dicke dieser V_2O_5 -Filme, von denen im Allgemeinen angenommen wird, dass sie lediglich eine Monolage beträgt^[102,104], ist allerdings in den meisten Fällen nicht abschließend geklärt. Für Vanadium auf $CeO_2(111)$ konnte dagegen kürzlich geklärt werden, dass sich die bei geringen Mengen Vanadium gebildeten, tetraedrisch geformten $O=V^{5+}O_3$ -Monomere bei höheren Temperaturen (700 K) zu Trimeren zusammenlagern^[105]. Bei größeren Mengen Vanadium bilden sich dann auch Heptamere und größere Inseln aus, die dann auch 3-dimensional wachsen, wobei der Oxidationszustand des Vanadiums in der zweiten Lage wahrscheinlich nur noch +3 beträgt. V_2O_5 weist in der Reihe der Vanadiumoxide mit +5 den formal höchsten Oxidationszustand des Vanadiums auf. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ist es auch das thermodynamisch stabilste Vanadiumoxid^[106].

V_2O_5 ist ein Nichtleiter (Bandlücke $\approx 2eV$) und kristallisiert in einem orthorhombischen Gitter mit 14 Atomen in der Einheitszelle. Die Gitterkonstanten betragen $a = 11.512 \text{ \AA}$, $b = 3.564 \text{ \AA}$ und $c = 4.368 \text{ \AA}$ ^[107,108]. Entlang der (001)-

Ebene besteht das Gitter aus parallelen Schichten, die lediglich durch van - der - Waals Kräfte zusammengehalten werden (Abb.4.1_1A)^[109,110].

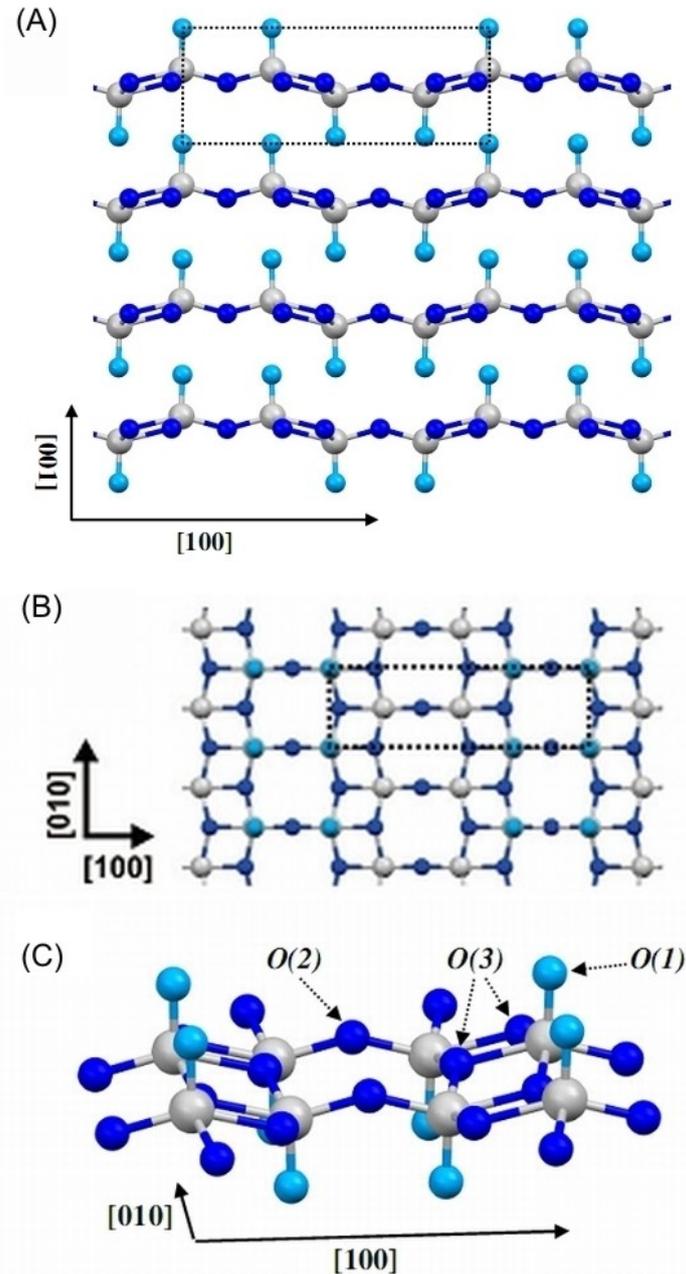


Abb. 4.1_1: Struktur des V_2O_5 -Gitters (A) entlang (010) um die Schichten in (001) zu verdeutlichen (B) entlang (001) (C) Darstellung der Koordinationsphäre (Grau – Vanadiumatome; Blau-Sauerstoffatome, Hellblau-Vanadylsauerstoffatome)

Innerhalb dieser Schichten lässt sich die Koordinationsphäre des Vanadiumatoms am besten als verzerrte quadratische Pyramide beschreiben, wobei die VO₅-Einheiten über Kanten oder Ecken innerhalb der (001)-Ebene verbunden sind. Innerhalb dieser Einheiten gibt es drei strukturell verschiedene Sauerstoffzentren (*Abb.4.1_IC*): terminalen Sauerstoff, der über eine Doppelbindung an ein Vanadiumatom gebunden ist (O(1)) und verbrückenden Sauerstoff, der mit zwei (O(2)) bzw. drei (O(3)) Vanadiumatomen verbunden ist. Das terminale Sauerstoffatom O(1) bildet dabei eine Doppelbindung mit dem Vanadiumatom (Länge $\approx 1.6 \text{ \AA}$) aus. Wenn man die Koordinationsphäre des Vanadiumatoms auf die zweite Lage ausgedehnt betrachtet, erhält man ein verzerrtes Oktaeder. Verzerrt deshalb, weil die Bindung zum O(1), dem Vanadylsauerstoff, mit $\approx 1.6 \text{ \AA}$ sehr kurz, die Bindung zum O(1) in der zweiten Lage mit $\approx 2.8 \text{ \AA}$ aber sehr lang ist (daher auch nur van-der-Waals-Kräfte)^[110]. Durch die nur sehr schwachen Kräfte zwischen diesen Lagen ist es auch die bevorzugte Stelle, um einen V₂O₅-Einkristall zu spalten.

4.2 Präparation der V₂O₅(001)-Filme

Für die Präparationsmethoden von dünnen V₂O₅-Filmen sind in der Literatur viele Beispiele bekannt (Magnetronspütern^[111,112], CVD^[113] oder Spray Pyrolyse^[114]). Sie liefern aber oftmals keine stöchiometrischen Filme, da V⁴⁺ Fraktionen entdeckt wurden. Die erste Methode, um flache, gut geordnete und für Reaktivitätsstudien geeignete V₂O₅(001)-Filme zu präparieren, wurde von *Guimond et al.*^[81] veröffentlicht. Dabei handelt es sich um die Methode der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD), durch die Vanadiumschichten bei Raumtemperatur auf einem Gold(111)-Substratkristall hergestellt wurden. Die folgende Oxidation dieser Schichten ist ein kritischer Punkt. Die Verwendung von Sauerstoffdrücken im Bereich von 10⁻⁷-10⁻⁶ mbar führt lediglich zu Oxiden mit den Oxidationsstufen V³⁺ und V⁴⁺^[11,115,116]. Bei der Oxidation von Monolagen abgeschiedenen Vanadiums konnte bei einem Sauerstoffdruck von 10⁻³ mbar neben V⁵⁺ nur noch eine sehr kleine Fraktion V⁴⁺ identifiziert werden^[117]. Dieses

könnte allerdings auch durch einen Zeitfaktor bedingt sein, da DFT-Rechnungen besagen, dass V_2O_5 auch unter UHV-Bedingungen das stabilste Vanadiumoxid ist. Um diesen Problemen zu entgehen, wurde mit 50 mbar ein entsprechend hoher Sauerstoffdruck gewählt. Da dieser Druck für die UHV-Hauptkammer ungeeignet ist, wurde die Oxidation in der Hochdruckzelle durchgeführt. Dafür wurde die Probe 10 min auf 675 K geheizt. Der Sauerstofffluss wurde beim Abkühlen bis zu einer Temperatur von 375 K konstant gehalten, ehe er eingestellt und der Sauerstoff abgepumpt wurde.

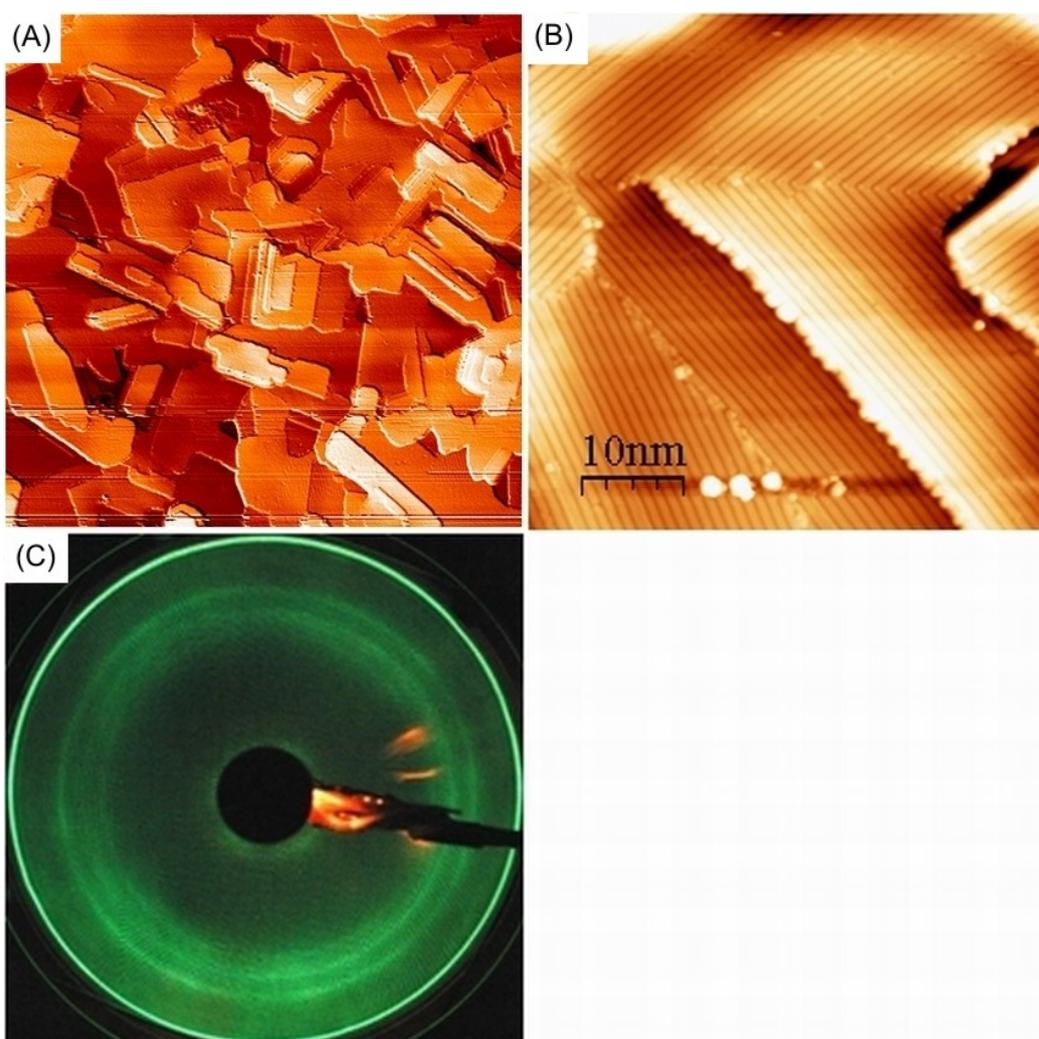


Abb.4.2_1:STM- (A) $300 \times 300 \text{ nm}^2$ (B) $50 \times 50 \text{ nm}^2$ (beide 3 V, 0.2 nA) und LEED-Abbildung (C) 50 eV eines $V_2O_5(001)/Au(111)$ -Filmes nach Deposition und Oxidation von $3 \times 5 \text{ \AA}$ Vanadium

Dieser Zyklus muss mehrmals (in dieser Arbeit $3 \times 5 \text{ \AA}$ Vanadium) wiederholt werden, um einen geschlossenen Film zu erhalten^[12]. *Abb.4.2_1(A)* zeigt einen Ausschnitt der Oberfläche dieses Filmes. Die nicht vorhandene azimutale Ordnung der Kristallite erklärt die Ringe im LEED-Bild in *Abb.4.2_1(C)*. Die recht hohe Hintergrundintensität im LEED-Bild, die normalerweise nicht auf eine wohlgeordnete Oberfläche schließen lassen würde, ist auf die starke Sensitivität des V_2O_5 gegenüber Elektronenstrahlen zurückzuführen^[118,119]. Sie bewirkt eine sehr schnelle (bei den LEED-Messungen innerhalb von Sekunden) Reduktion des Oxidfilmes. In *Abb.4.2_1(B)* kann man erkennen, dass der Film sehr defektarm präpariert werden kann. Valenzbandmessungen bestätigen dieses, die UPS-Spektren zeigen keine Intensität von Vanadium 3d-Niveaus^[12]. Der Kontrast in den STM-Bildern wird durch die Doppelreihen aus den Sauerstoffatomen der Vanadylgruppen (O(1) in *Abb.4.1_1*) bestimmt. Eine detaillierte Analyse der PES-Daten der $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ -Filmes findet sich in ^[12].

4.3 Reduktion des $\text{V}_2\text{O}_5(001)/\text{Au}(111)$ -Filmes

Genau wie $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ (unter den in Kap. 3.2 genannten Präparationsbedingungen) ist die $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ -Oberfläche von Vanadylgruppen terminiert. Wie schon erwähnt, ist die Sensitivität gegenüber Elektronenstrahlen allerdings höher, sodass die Sauerstoffatome der Vanadylgruppen leichter entfernt werden können. Einen Hinweis darauf liefern auch theoretische Untersuchungen. 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 $\text{V}_2\text{O}_5(001)$. Diese 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^[120,121]. Dabei wird ein $\text{V}^{3+}/\text{V}^{5+}$ -Paar in ein $\text{V}^{4+}/\text{V}^{4+}$ -Paar umgewandelt, wodurch die Fehlstellenbildungsenergie der benachbarten Vanadylgruppen reduziert wird. Da im Fall von $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ die Vanadiumatome im Bulk im Oxidationszustand +3 sind, ist diese Art von Stabilisierung hier nicht möglich.

Da bei der thermischen Reduktion von V_2O_5 durch die Migration von Sauerstoff an die Probenoberfläche die Reduktion hauptsächlich im Kristallgitter (Bulk) und nicht an der Oberfläche stattfindet^[12], wurden erneut Elektronenstrahlen für die selektive Entfernung der Vanadylsauerstoffatome gewählt und das Verhalten der $V_2O_5(001)/Au(111)$ -Filme gegenüber Elektronenstrahlen näher untersucht.

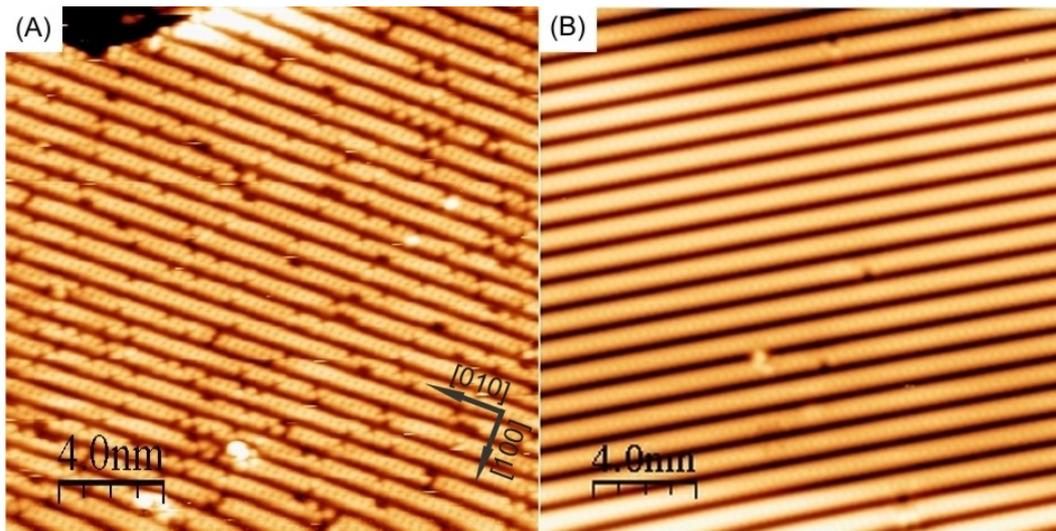


Abb. 4.3_1: (A) $V_2O_5(001)$ -Film nach einer Elektronendosis von 1 mC (50 V), (B) nach Heizen auf 650 K (2 min), beide $20 \times 20 \text{ nm}^2$, 2.5 V, 0.2 nA

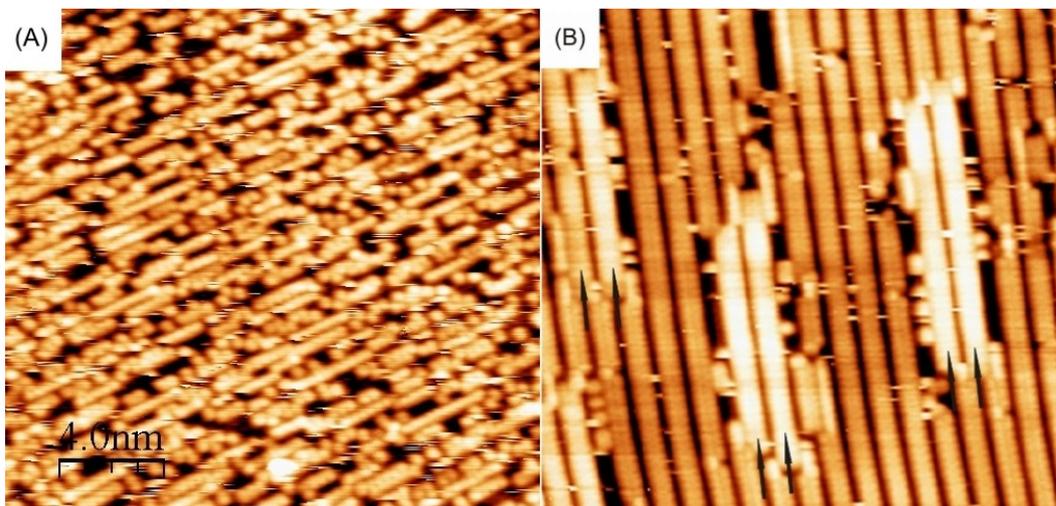


Abb. 4.3_2: (A) $V_2O_5(001)$ -Film nach einer Elektronendosis von 10 mC (50 V), 1.5 V, 0.2 nA (B) nach Heizen auf 560 K (2 min), die Pfeile weisen auf Stapelfehler hin, 2.5 V, 0.2 nA, beide $20 \times 20 \text{ nm}^2$

DFT-Rechnungen über die Bildung von Sauerstofffehlstellen auf dieser Oberfläche hatten zum Ergebnis, dass die Fehlstellenbildungsenergie für die Entfernung eines Vanadylsauerstoffatoms viel geringer ist als für den zwei- und dreifach koordinierten Sauerstoff^[120,122]. Dieses konnte experimentell bestätigt werden. *Abb.4.3_1(A)* zeigt diesen Film nach einer Elektronendosis von 1mC (50V). Die typische Doppelreihenstruktur der Vanadylgruppen ist noch erkennbar. Die Defektdichte innerhalb dieser Reihen hat, wie erwartet, zugenommen. Dabei treten allerdings nicht nur Einzeldefekte auf, sondern auch Doppeldefekte entlang (010) und (101) sowie alternierende Defekte in Richtung der Doppelreihen. Die Elektronendosis ist in diesem Fall noch zu gering, um die ebenfalls zu erwartenden Defektreihen entlang (010) beobachten zu können. Diese defektierte Oberfläche kann durch Ausheizen (im Beispiel 2 min 650 K) wieder vollständig regeneriert werden, d.h., Sauerstoffatome aus tieferen Lagen müssen durch Diffusion an die Oberfläche gelangen^[123]. *Abb.4.3_2(A)* zeigt dieselbe Oberfläche nach einer Elektronendosis von 10 mC (50V). Sie ist jetzt nicht mehr als V_2O_5 zu identifizieren. Die Doppelreihenstruktur ist vollständig verschwunden, was ein Beleg für die bevorzugte Entfernung von Vanadylsauerstoffatomen entlang (010) bei fortschreitender Reduktion ist. In *Abb. 4.3_2(B)* kann man erkennen, dass man selbst diese Oberfläche durch Heizen (2min 560K) wieder fast vollständig regenerieren kann. Allerdings ist diese Rekonstruktion nicht mehr so perfekt wie im ersten Beispiel der schwachen Reduktion. An den durch schwarze Pfeile gekennzeichneten Stellen in *Abb.4.3_2(B)* erscheinen die Vanadyl-doppelreihen in (100)-Richtung verschoben. Der Kontrast weist darauf hin, dass sie gegenüber den regulären Vanadylgruppen etwas erhöht liegen (20pm). Diese Stapelfehler könnten eine Vorstufe bei der Ausbildung der Scherflächen zum Übergang in die V_6O_{13} -Struktur darstellen, welche entsteht, wenn die Konzentration der Vanadylsauerstofffehlstellen eine kritische Konzentration erreicht hat. Um die beiden Strukturen ineinander zu überführen, wird in die $V_2O_5(001)$ -Struktur in jede dritte (010)-Ebene eine Scherebene mit dem Schervektor $b = \frac{1}{6} [1\bar{3}0]$ V_2O_5 eingefügt

werden. Aus diesen Ebenen muss ebenfalls der Vanadylsauerstoff entfernt werden [118,124]. Dieser Vorgang ist in *Abb.4.3_3* dargestellt. Die in der Realität verzerrten oktaedrischen Baueinheiten des V_2O_5 -Gitters sind dort zur Vereinfachung regulär dargestellt. Die versetzten Vanadyldoppelreihen in *Abb.4.3_2B* können sich aus einem Zwischenschritt des dargestellten Schervektors b ergeben.

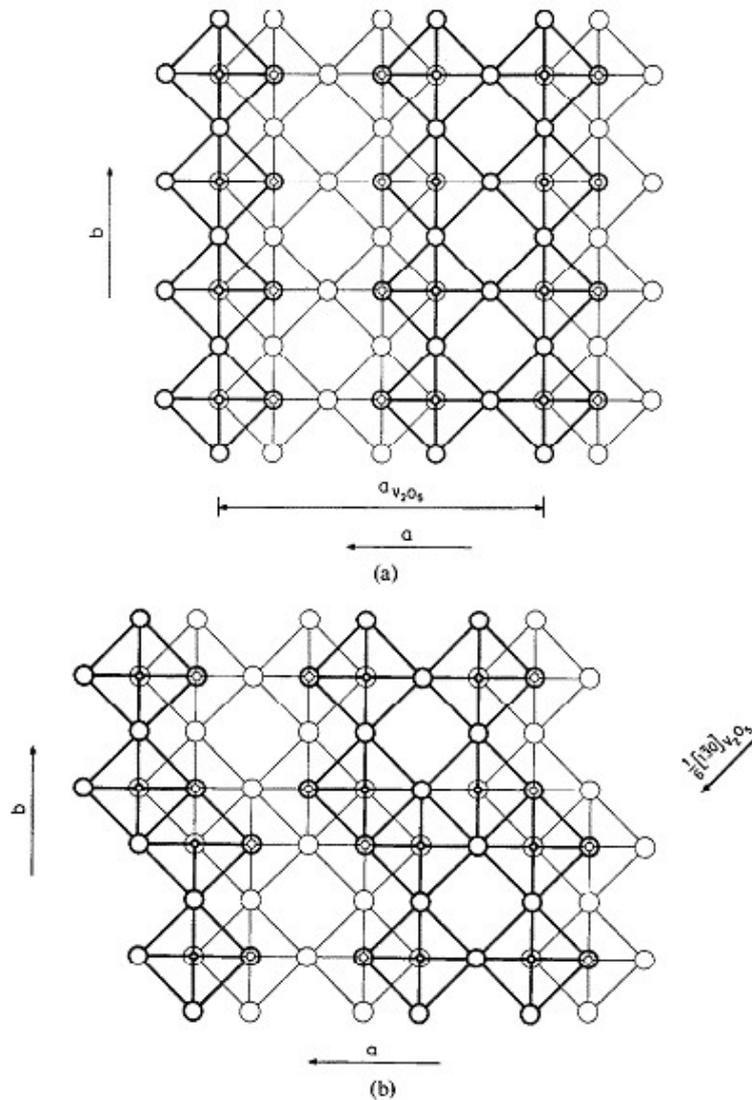


Abb. 4.3_3: Projektion der c -Ebene (001) einer idealen V_2O_5 -Struktur (a) ohne, (b) mit (010)-Scherebene und Schervektor $b = \frac{1}{6} [1\bar{3}0]_{V_2O_5}$ (aus [118])

Diesen kann man auch folgendermaßen schreiben:

$$\frac{1}{6}[1\bar{3}0]_{V_2O_5} = \frac{1}{6}[100]_{V_2O_5} + \frac{1}{2}[0\bar{1}0]_{V_2O_5} [118] .$$

Der erste Summand angewandt auf die V_2O_5 -Struktur ergibt eine Verschiebung der Vanadyldoppelreihen um $\frac{1}{6}a$, welches im Ergebnis dann sehr der Struktur der Stapelfehler in *Abb.4.3_2B* nahekommt. Da dort die Doppelreihen nicht aufgelöst sind, kann die Verschiebung nicht exakt bestimmt werden, aber sie scheint etwas größer zu sein.

Da der $V_2O_5(001)/Au(111)$ -Film wegen seiner begrenzten Dicke nur eine bestimmte Menge an Sauerstoff zur Regenerierung seiner reduzierten Oberfläche zur Verfügung stellen kann, sollte es möglich sein, seinen Anteil durch mehrere Reduktions- und Heizzyklen zu senken. Dieses würde eine Möglichkeit darstellen, den Übergang in eine V_6O_{13} - bzw. V_2O_3 -Struktur zu erzwingen. *Abb.4.3_4* zeigt eine $V_2O_5(001)$ -Oberfläche nach einer Elektronendosis von insgesamt 60 mC, die in vier Schritten appliziert wurde, unterbrochen jeweils von einem Heizschritt. Im Bild **(A)** kann man erkennen, dass sich an der Oberfläche zwei verschiedene Strukturen ausgebildet haben. Um diese besser erkennen zu können, wurde das Bild differenziert (Teilbild **(B)**). Im oberen Bereich kann man noch deutlich die Vanadyldoppelreihen der V_2O_5 -Struktur erkennen. Im unteren Bereich erscheint die Struktur dagegen recht homogen ohne besondere Merkmale. Wenn man dagegen diese Struktur vergrößert darstellt (Teilbild **(C)**, die rechte untere Ecke ist FFT gefiltert) erkennt man auch eine Art Doppelreihenstruktur, bei der eine Reihe etwas heller als die andere erscheint. Diese Struktur entspricht $V_6O_{13}(001)$ ^[124]. Eine mögliche Erklärung für diese Struktur liefern *Guimond et al.*^[81]. Wenn man beginnt, den V_2O_5 -Film zu präparieren, bilden sich auf dem Au(111)-Substrat zuerst zwei Lagen V_6O_{13} als Interface. Auf diesen Lagen beginnen dann die V_2O_5 -Kristallite zu wachsen. Da der letzte Heizschritt zum Ordnen der Oberfläche bei einer Temperatur durchgeführt wurde, bei der schon die teilweise Sublimation des Filmes beginnt (850 K), könnte man annehmen, dass in *Abb.4.3_4(B)* und *(C)* genau dieses Interface abgebildet ist. Dem spricht aber das Höhenprofil der Stufe

im V_6O_{13} -Bereich entgegen. Sollte hier wirklich das Interface zu sehen sein, müsste dieses die Morphologie des darunter liegenden Goldes annehmen.

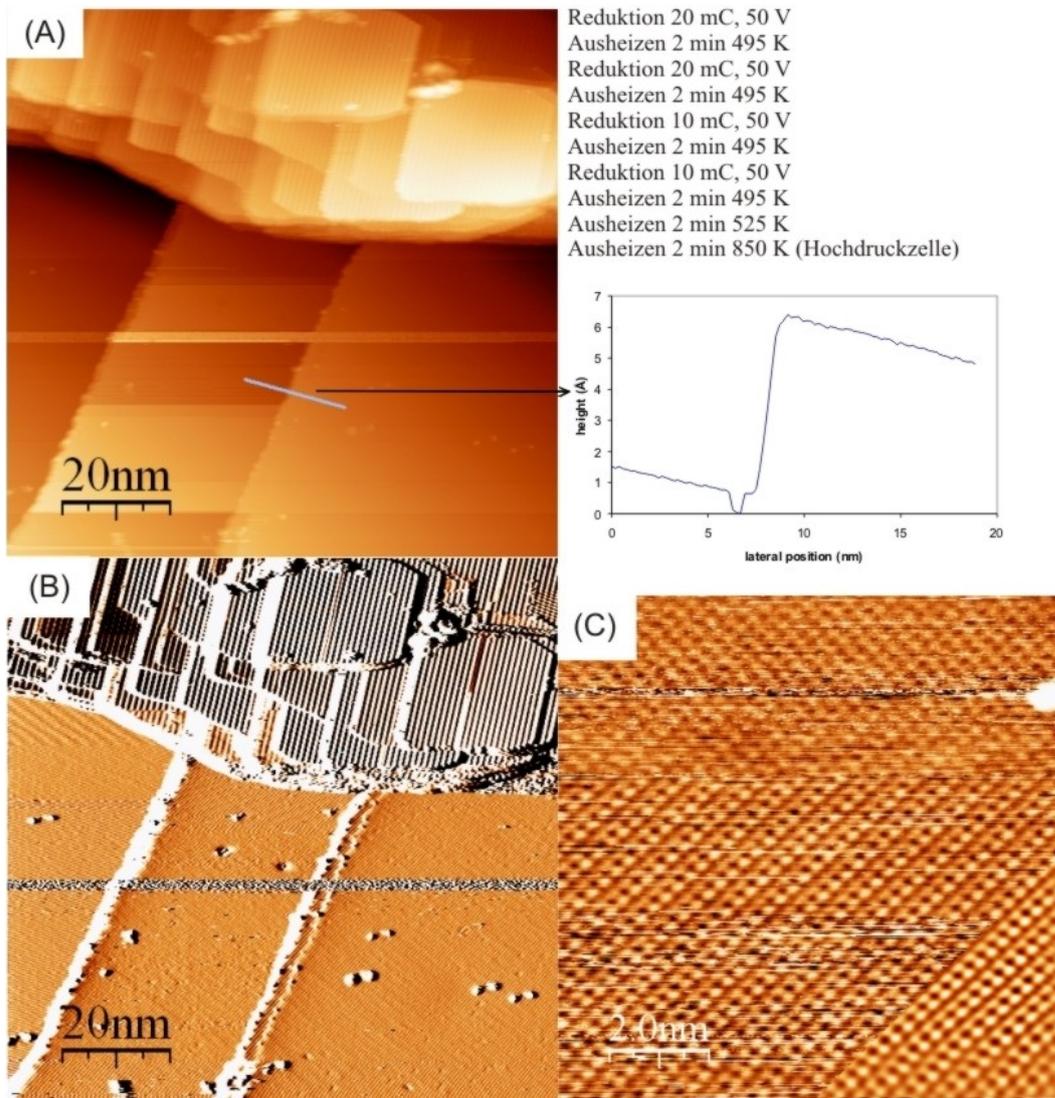


Abb. 4.3_4: (A) $V_2O_5(001)/Au(111)$ -Film nach den neben dem Bild erwähnten Schritten und Höhenprofil der Stufe, (B) Bild (A) differenziert, beide $100 \times 100 \text{ nm}^2$ (C) V_6O_{13} -Struktur, Zoom in den unteren Teil von Bild (B), $10 \times 10 \text{ nm}^2$, alle: 2.5 V, 0.2 nA

Da die abgebildete Stufe eine Höhe von ungefähr 6 Å aufweist (durch erfolgtes Dewetting), die Stufenhöhe von Gold(111) aber 2.36 Å beträgt, kann man davon ausgehen, dass man hier kein Interface, sondern die Folgen der $V_2O_5(001)$ -Reduktion sieht. Nach einem weiteren Reduktions- (10 mC) und Heizschritt

(2min 850K) konnten in den STM-Bildern keine V_2O_5 -Bereiche mehr festgestellt werden.

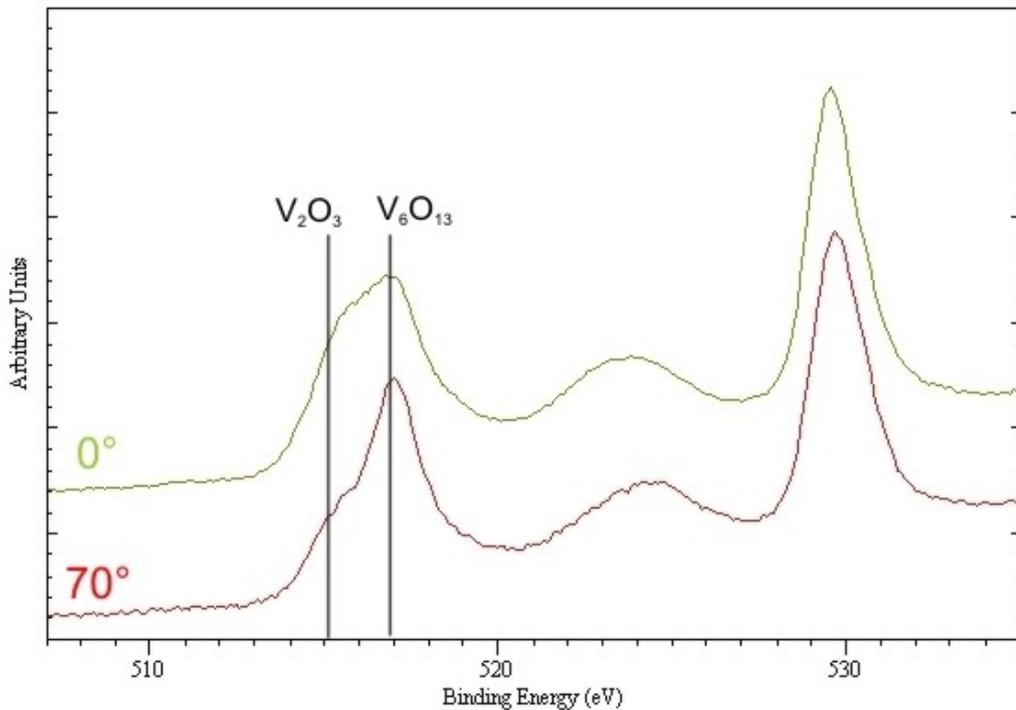


Abb. 4.3_5: PES-Spektrum der Vanadium-2p- und Sauerstoff 1s-Region des V_2O_5 -Filmes nach den in Abb.4.3_4 erwähnten Reduktions- und Ausheizzyklen für 70° und 0° zwischen Probenoberfläche und Analyserachse, Mg-K α

Die Oberfläche ist jetzt einheitlich durch die $V_6O_{13}(001)$ -Struktur bedeckt. Die PES-Messungen in Abb.4.3_5 bestätigen dieses Bild. Dort ist einmal ein Spektrum des V_2O_5 -Filmes nach den erwähnten Reduktions- und Heizschritten unter oberflächensensitiven Bedingungen (70° zwischen Probenoberfläche und Analysatorachse) und unter Bedingungen, welches mehr Sensitivität für die tieferen Lagen (0°) liefert, abgebildet. In beiden Spektren findet man in der Vanadium $2p_{3/2}$ -Region zwei Peaks. Derjenige bei 515.15 eV BE deutet auf das Vorhandensein von V_2O_3 hin, während der Peak bei 516.9 eV BE die Präsenz von V_6O_{13} oder V_2O_5 andeutet^[64]. Unter oberflächensensitiven Bedingungen ist der Peak bei höherer BE dominant, während für die tieferen Lagen der Peak bei

niedrigerer BE die höhere Intensität aufweist. Das zeigt, wie auch schon anhand der STM-Aufnahmen zu sehen war, dass die Oberfläche aus V_6O_{13} besteht. Die tieferen Lagen dagegen sind durch die Diffusion des Sauerstoffs an die Oberfläche während des Ausheizens stärker reduziert worden und weisen die BE von V_2O_3 auf. Diese Ergebnisse entsprechen in etwa denjenigen, die für reine Reduktion von $V_2O_5(001)$ -Einkristallen von *Blum et al.* gefunden wurden^[125]. Einmaliges Heizen auf 800 K führte dort zur Ausbildung einer V_6O_{13} -artigen Struktur, die sich nach mehreren Heizzyklen in eine defektierte $V_2O_3(0001)$ -Struktur umwandelte. Die tieferen Lagen wurden hier jedoch nicht untersucht. Etwas überraschend fiel der nächste Schritt aus. Dort wurde versucht, den reduzierten Film unter Bedingungen, wie sie normalerweise für die Präparation eines V_2O_5 -Filmes verwendet werden, zu reoxidieren (10min, 673K, 50mbar O_2). *Abb.4.3_6* zeigt, dass dieses jedoch nicht möglich ist. In beiden Spektren sieht man, dass die Intensität des Der Oxidationszustand des Vanadiums an der Oberfläche hat sich ebenfalls nicht geändert, wie anhand des 70° -Spektrums zu erkennen ist. Sauerstoff 1s-Peaks gleich bleibt, d.h., es findet keine Sauerstoffaufnahme statt.

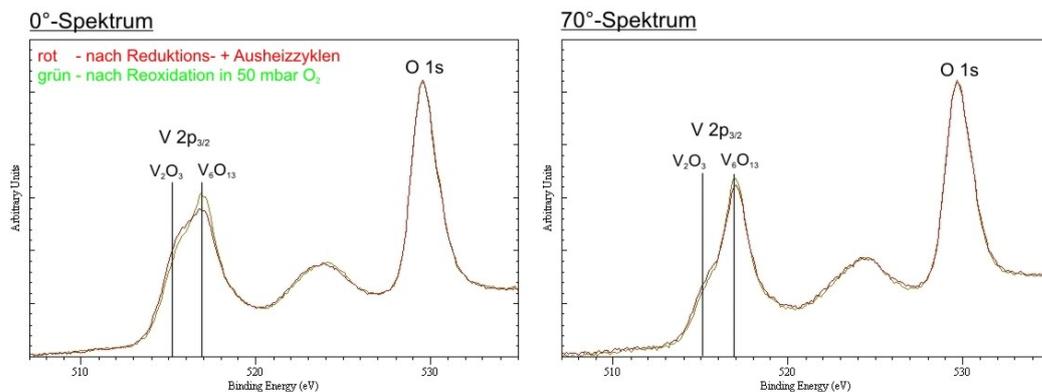


Abb. 4.3_6: PES-Spektrum der Vanadium 2p- und Sauerstoff1s-Region des V_2O_5 -Filmes nach den in *Abb.4.3_4* erwähnten Reduktions- und Ausheizzyklen (roter Graph) und nach einem Reoxidationsversuch (10min 50mbar O_2 673K) (grüner Graph), Mg-Ka

STM-Aufnahmen (nicht gezeigt) bestätigen dieses, auf ihnen sind keinerlei V_2O_5 ähnliche Strukturen zu finden. In den tieferen Lagen hat der Anteil des V^{3+} etwas abgenommen, während der Anteil des V^{4+} bzw. V^{5+} etwas zugenommen hat. Eine

weitere Erklärung für die nicht erfolgte Reoxidation könnte die Anreicherung von Kontaminationen wie Kohlenstoff während der Heizschritte an der Oberfläche sein, welches das Gitter dementsprechend verändert bzw. verengt, dass keine Sauerstoffaufnahme mehr möglich ist. Der relativ breite Kohlenstoff 1s-Peak im aufgenommenen PES-Spektrum (nicht gezeigt) ist diesbezüglich nicht sehr aussagekräftig, da es sich um ein Übersichtsspektrum handelt. Für die Verbreiterung des Peaks können auch die dafür gewählten Parameter (wie z. B. die hohe Passenergie) verantwortlich sein.

4.4 Methanoladsorption auf $V_2O_5(001)/Au(111)$ / Ergebnisse und Diskussion

Da es, wie schon in *Abschnitt 3.3* erwähnt *Guimond et al.* gelungen ist, qualitativ hochwertige $V_2O_5(001)$ -Filme auf Gold(111) zu präparieren, die aufgrund ihrer geringen Defektdichte und einfachen Regenerierbarkeit entscheidende Vorteile gegenüber der Verwendung von Einkristallen bieten, sollen auch diese bezüglich der partiellen Oxidation von Methanol untersucht werden. Da die Oberflächenterminierung durch die Doppelreihen von Vanadylgruppen (V^{5+}) derjenigen von $V_2O_3(0001)$ ähnelt, stellt sich die Frage nach Gemeinsamkeiten oder Unterschieden bezüglich der Reaktivität. Wie dort soll auch hier zwischen einer unreduzierten und einer reduzierten Oberfläche unterschieden werden. Die Möglichkeit der thermischen Erzeugung dieser Defekte scheidet hier wiederum aus, da die hierdurch erzeugten Defekte die Tendenz haben zu agglomerieren. Zusätzlich führt die erhöhte Temperatur zur Migration von Sauerstoffatomen aus dem Volumen an die Oberfläche^[81,123]. Diese Gründe machen es schwierig, einen wohldefinierten Reduktionsgrad zu erhalten. Deshalb wurden zur Reduktion wiederum Elektronenstrahlen eingesetzt, welche zur Entfernung des Sauerstoffatoms der Vanadylgruppen führen. Die folgende Adsorption von Methanol auf diesen Oberflächen wurde mittels TPD, STM und PES (unter Verwendung von Synchrotronstrahlung) durchgeführt.

4.4.1 Methanol auf $V_2O_5(001)/Au(111)$ / TPD-Ergebnisse

Abb. 4.4.1_1 zeigt ein TDS-Spektrum von 10L Methanol, welche bei 100 K auf eine frisch präparierte, unreduzierte und damit vanadylterminierte $V_2O_5(001)$ -Oberfläche dosiert wurden. Wie man sehen kann, lässt sich als einziges Desorptionsprodukt lediglich molekulares Methanol identifizieren, welches aufgrund der Multilagenadsorption in mehreren Stufen desorbiert. Dadurch, dass auch andere Oxidationsprodukte wie z. B. CO fehlen, kann man die defektfreie $V_2O_5(001)$ -Oberfläche als unreaktiv gegenüber der Methanoloxidation einstufen.

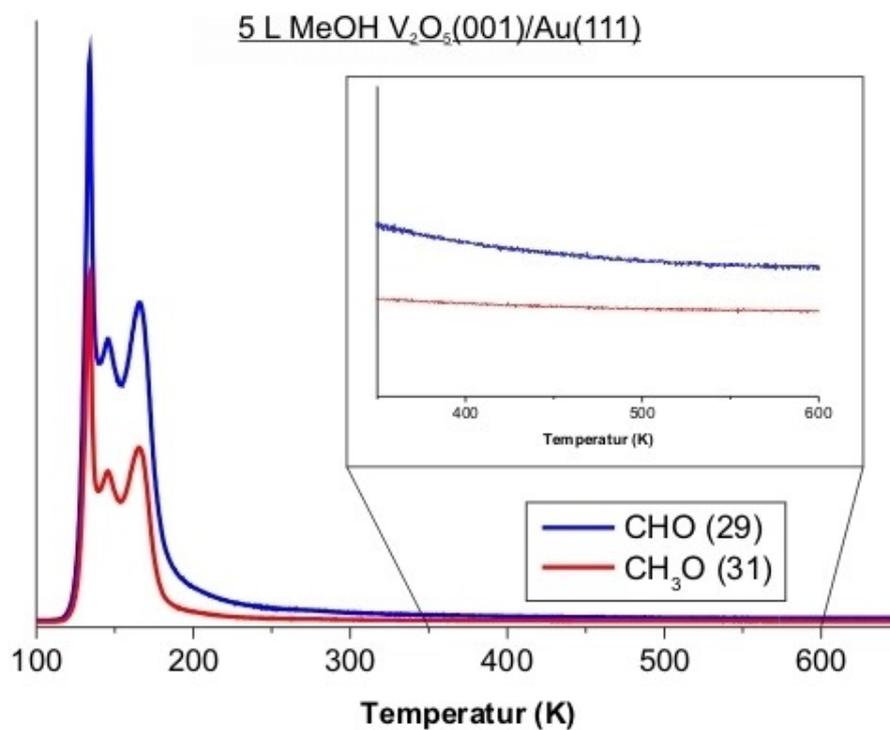


Abb.4.4.1_1: TDS-Spektrum von 5L Methanol @ 100K auf nicht reduziertem $V_2O_5(001)/Au(111)$, gezeigt sind Masse 29 und Masse 31

Damit weist diese Oberfläche das gleiche Verhalten wie die vanadylterminierte $V_2O_3(0001)$ -Oberfläche auf. Dass es sich hierbei um ein systematisches Verhalten dieser Oberfläche handelt, erkennt man daran, dass auch für unreduzierte, dünne, mehrlagige Vanadiumoxidfilme auf $TiO_2(110)$ (für Dicken bis zu einer Monolage wurde ausschließlich V^{5+} identifiziert, für dickere V^{5+} und V^{4+}) keinerlei Reaktivität bezüglich der Methanoloxidation gefunden wurde^[126]. Anders sieht es dagegen

aus, wenn mittels Elektronenstrahlen Defekte erzeugt werden, indem der Vanadylsauerstoff entfernt wird. Auf diesen Oberflächen kann die Entstehung von Formaldehyd beobachtet werden. *Abb.4.4.1_2* vergleicht TDS-Spektren der Masse 29, welche nach der Dosierung von 5 L Methanol auf verschiedenen stark reduzierte V_2O_5 -Oberflächen erhalten wurde. Als Vergleich ist ebenfalls ein Spektrum der unreduzierten Oberfläche zu sehen. Im Bereich sehr schwacher Reduktion bis etwa 0.5 mC findet die Desorption bei 510 K statt. Ab einer Elektronendosis von 1 mC verschiebt sich der Desorptionspeak um etwa 10 K zu tieferen Temperaturen. Erwähnenswert ist ebenfalls, dass sich bereits in diesem Bereich schwacher Reduktion (0.5 – 1 mC) das Maximum der Formaldehydbildung findet. Anhand *Abb.4.3_1* kann man erkennen, dass bei solch einem Reduktionsgrad die typische Vanadyldoppelreihenstruktur noch großflächig intakt ist.

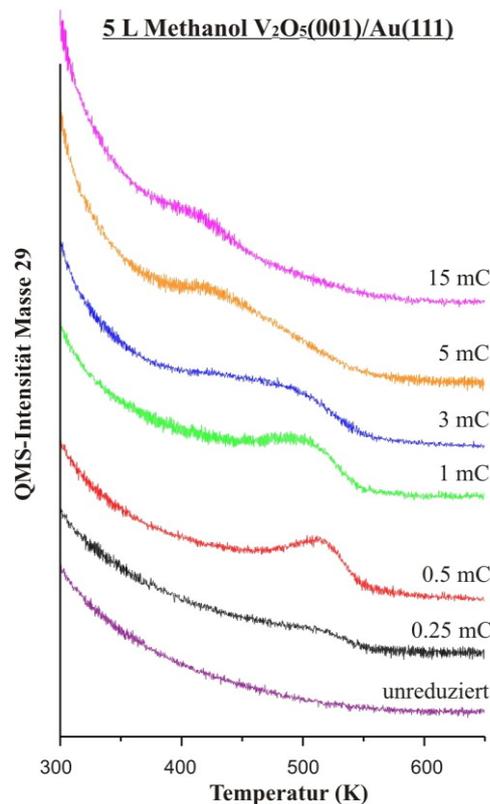


Abb.4.4.1_2: TDS-Spektrum (Masse 29) von 5 L Methanol (dosiert bei 100 K) auf verschiedenen stark reduzierte $V_2O_5(001)$ -Oberflächen, Elektronendosen in mC

Bei einer Elektronendosis von 3 mC, bei der nach *Abb.4.3_3* die V_2O_5 -Struktur nicht mehr zu identifizieren ist, findet man Desorption über einen sehr breiten Bereich, wobei sich das Maximum bei ca. 450 K befindet. Diese Desorption über einen weiten Temperaturbereich findet man auch bei Oberflächen, die einer Elektronendosis > 3 mC ausgesetzt wurden. Das Maximum verschiebt sich außerdem zu tieferen Temperaturen, zudem nimmt die Intensität ab. Dieses Verhalten lässt sich durch die unterschiedlichen Auswirkungen der Reduktion auf die Oberflächenstruktur nicht mit dem von $V_2O_3(0001)$ vergleichen. Dort kommt es durch die verwendeten Elektronendosen (bis ca. 160 mC) lediglich zur Entfernung der Vanadylsauerstoffatome (bis hin zur Metallterminierung), wobei aber die hexagonale V_2O_3 -Struktur erhalten bleibt. Bei V_2O_5 kann schon, wie erwähnt, ab 3 mC die ursprüngliche Struktur nicht mehr festgestellt werden, bei höheren Dosen (und Heizen des Filmes) kommt es dann zur Ausbildung von Scherebenen und Umwandlung in die V_6O_{13} -Struktur.

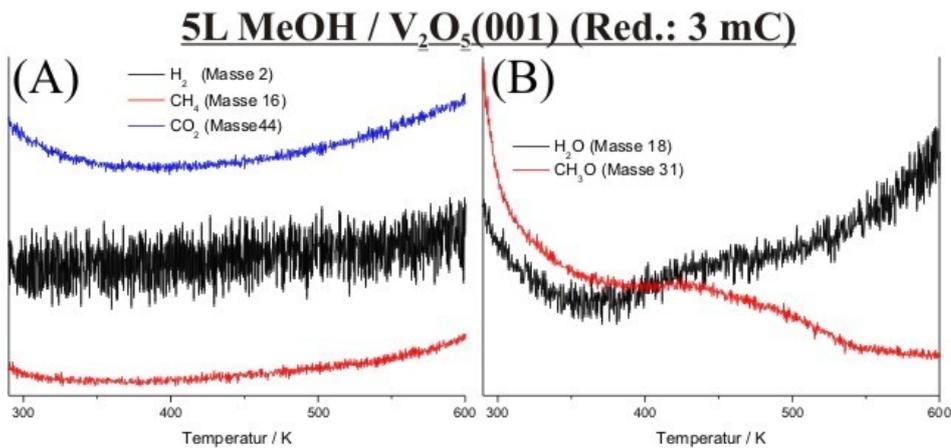


Abb.4.4.1_3: TDS-Spektrum von 5L Methanol (dosiert bei 100K) auf reduziertem V_2O_5 (Elektronendosis 3 mC), Darstellung der Massen 2, 16, 44 (A) und 18, 31 (B)

Des Weiteren konnten neben Formaldehyd noch Wasser und Methanol als weitere Desorptionsprodukte bestimmt werden (*Abb.4.4.1_3B*). Die korrespondierenden Massen für die Bildung von H_2 , CO_2 und CH_4 konnten dagegen nicht identifiziert werden (*Abb.4.4.1_3A*). Da die TDS-Spektren nur bis zu einer Temperatur von

650 K aufgenommen wurden, wurde mittels STM untersucht, ob sich noch evtl. bei höheren Temperaturen desorbierende Spezies auf der Oberfläche befinden. Dafür konnte aber keinerlei Beleg gefunden werden. Durch die Tatsache, dass weder CO noch CO₂ als Desorptionsprodukt entstanden, kann geschlossen werden, dass bei der Methanoxidation auf V₂O₅(001) keine Formiate gebildet werden, da die genannten Verbindungen zu deren Zerfallsprodukten gehören.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Desorptionstemperaturen von Formaldehyd für V₂O₃(0001)^[61] und V₂O₅(001) im gleichen Bereich liegen, außerdem befinden sich die Desorptionsmaxima von beiden bei bereits sehr geringen Elektronendosen (d.h. bei wenigen indizierten Defekten). Diese Systematik erstreckt sich auch auf Vanadiumoxidcluster und dünne Filme auf anderen Trägermaterialien^[127,128].

4.4.2 Methanol auf V₂O₅(001)/Au(111) / STM-Ergebnisse

Um die im vorangegangenen Kapitel getroffenen Aussagen zu bestätigen, wurden sie mittels STM überprüft. *Abb.4.4.2_1(A)* zeigt einen V₂O₅(001)-Film, dessen Oberfläche durch eine Elektronendosis von 1 mC reduziert wurde. Die dadurch erzeugten Defekte (Vanadylsauerstofffehlstellen) werden im STM-Bild innerhalb der Vanadyldoppelreihen als dunkle Vertiefung dargestellt. Zu finden sind verschiedene Arten von Defekten. Einzeldefekte, Doppeldefekte in (010)- und (100)-Richtung (also entlang und quer zu den Doppelreihen) und Defekte mit mehreren entfernten Sauerstoffatomen (wie auch schon für *Abb.4.3_1* beschrieben). Diese Defekte agieren nun wiederum wie im Fall von V₂O₃(0001) als Adsorptionsplätze für Methoxygruppen, welche in *(B)* als helle Erhebungen auf den Vanadyldreihen zu erkennen sind. Diese Methoxygruppen entstehen aus Methanol durch die Abgabe eines Wasserstoffatoms. Man kann erkennen, dass nicht alle Defekte von Methoxygruppen bedeckt sind, wobei der Hauptanteil dieser unbedeckten Defekte von Mehrfachdefekten gestellt wird. Ein Flash auf 523 K, welcher nach *Abb.4.4.1_2* ungefähr das Maximum der Formaldehyd-

desorption darstellt, zeigt, dass bei dieser Temperatur noch einige Methoxygruppen vorhanden sind (C).

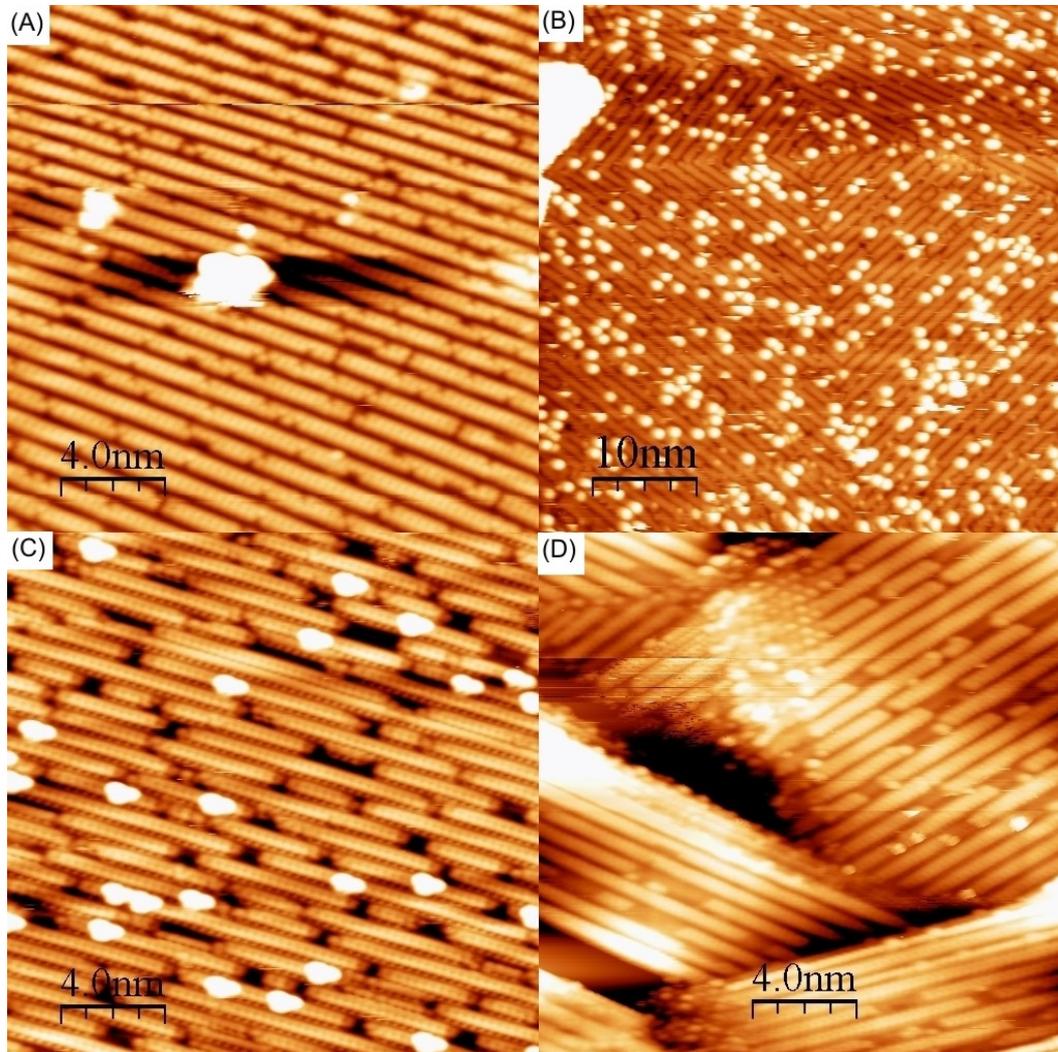


Abb.4.4.2_1: $V_2O_5(001)$ -Film (A) nach einer Elektronendosis von 1 mC, (B) nach anschließender Dosierung von 10 L Methanol bei 300 K, (C) nach einem Flash auf 523 K, (D) nach einem Flash auf 563 K, (A+B) 3 V, 0.2 nA, (C+D) 2.5 V, 0.2 nA, (A+C+D) 20 x 20 nm², (B) 50 x 50 nm²

Ein Flash auf 563 K (D) dagegen entfernt diese letzten Methoxygruppen in Übereinstimmung mit Abb.4.4.1_2. Wenn man innerhalb Abb.4.4.2_1 die Bilder (A) und (D) vergleicht, fallen einem die verschiedenen Defektdichten vor der Methoxyadsorption und nach der Formaldehyddesorption auf. Wenn man diese quantitativ auswertet und vergleicht, kommt man zu dem Ergebnis, dass in Bild

(D), also nach der Desorption, 40% weniger Defekte zu finden sind, welches durch die Diffusion von Sauerstoff an die Oberfläche bei erhöhten Temperaturen^[81,123] erklärt werden kann. Zusätzlich haben sich die anfänglich in großer Zahl vorhandenen Einzeldefekte zusammengelagert, was auf eine hohe Defektbeweglichkeit innerhalb der Oberflächenebene schließen lässt. Aus diesen Gründen ist es auch nicht möglich zu überprüfen, ob die Formaldehydproduktion zusätzliche Defekte erzeugt. Bestimmt werden können aber die durch die Elektronendosis erzeugten Defekte, die nach der Methanoldosierung vorhandenen Methoxygruppen sowie die nach der Dosierung unbedeckt gebliebenen Defekte. *Abb.4.4.2_2* zeigt eine quantitative Auswertung dieser drei Parameter. Dafür wurden für jede Stufe mindestens drei STM-Bilder von verschiedenen Bereichen der Oberfläche ausgezählt. Die Defekte wurden dabei in die fünf am häufigsten vorkommenden Sorten unterteilt: Typ A: Einzeldefekte, Typ-B: Doppeldefekte quer zu den Vanadylreihen, Typ C: Doppeldefekte entlang der Vanadylreihen und die Typen D und E: Drei- und Vierfachdefekte entlang der Vanadylreihen. Die Ergebnisse sind in Prozent der Vanadylpositionen der unreduzierten Oberfläche dargestellt.

Vergleicht man die Zahl und Art der erzeugten Defekte nach einer schwachen Reduktion mittels einer Elektronendosis von 1 mC und einer stärkeren durch eine Elektronendosis von 3 mC, sieht man sofort, dass in beiden Fällen die Einzeldefekte überwiegen. Rechnet man die Anzahl aller Defekte zusammen, bekommt man wie im Fall von $V_2O_3(0001)$ eine lineare Beziehung zwischen der Elektronendosis und der Anzahl der erzeugten Sauerstofffehlstellen. Nach der Methanoldosierung nimmt die Zahl aller Defektarten, mit Ausnahme des Defekttyps B, durch die Belegung mit den gebildeten Methoxygruppen ab. Dieses soll später diskutiert werden. Ein weiterer Punkt fällt auf, wenn man die Menge des dosierten Methanols vergleicht. Werden nur 10 L bei Raumtemperatur dosiert, sieht man, dass nicht alle reaktiven Defekte durch Methoxygruppen belegt worden sind. Erhöht man dagegen die Dosis (im Beispiel 200 L), werden fast alle Defekte belegt.

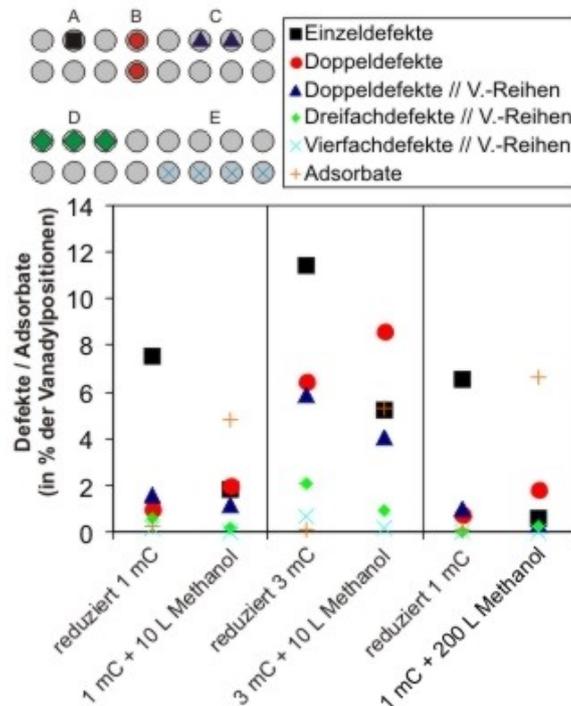


Abb.4.4.2_2: Statistik der Anzahl der Defekte nach der Reduktion und der Anzahl der Defekte und der Methoxygruppen nach der Methanoldosierung bei Raumtemperatur in Prozent der Vanadyldpositionen der unreduzierten $V_2O_5(001)$ -Oberfläche anhand von STM-Bildern, die grauen Kreise links oben stellen die Vanadyldoppelreihen dar

Die Daten in *Abb.4.4.2_2* stammen von Oberflächen, bei denen nach der Reduktion die Vanadyldoppelreihen noch erkennbar sind. Bei der mit der geringeren Elektronendosis reduzierten Oberfläche in *Abb.4.4.1_2* erreicht man bereits das Maximum der Formaldehydproduktion, welche mit wachsender Elektronendosis sehr schnell abnimmt. Vergleicht man diese Desorptionsmaxima von $V_2O_3(0001)$ und $V_2O_5(001)$, so stellt man fest, dass die entstandene Formaldehydmenge auf der $V_2O_5(001)$ -Oberfläche ungefähr eine Größenordnung geringer ist. Die Antworten auf diese Fragen sind bisher nur spekulativ. Die STM-Ergebnisse haben gezeigt, dass Typ-B-Defekte inaktiv bezüglich der Methoxyadsorption sind. Da mit zunehmendem Reduktionsgrad auch die Zahl dieses Defekttyps zunimmt, kann man dadurch teilweise die Abnahme der Reaktivität erklären. Allerdings wird in Abschnitt 4.4.5 gezeigt, dass dieser Defekttyp bei der Wasserbildung erzeugt werden kann, sodass die generelle Inaktivität

fraglich ist. Außerdem wurde gezeigt, dass die Reduktion von $V_2O_5(001)$ zu $V_6O_{13}(001)$ -artigen Strukturen führt. Die Reaktivität von $V_6O_{13}(001)$ hinsichtlich der Methanoloxidation wurde bisher noch nicht untersucht, sodass es sehr wohl möglich ist, dass diese Oberfläche diesbezüglich unreaktiv ist. Hierbei müsste man wahrscheinlich wieder zwischen einer unreduzierten und einer reduzierten Oberfläche differenzieren.

4.4.3 Methanol auf $V_2O_5(001)/Au(111)$ / Synchrotron-PES-Ergebnisse

Bis jetzt ist die Frage, warum nach der Methanoldosierung nur ein Teil der reaktiven Defekte mit Methoxygruppen bedeckt ist, noch unbeantwortet. Hierfür kann man sich zwei Gründe vorstellen. Erstens könnte es prinzipiell zwei Defekttypen geben, die man anhand der STM-Bilder nicht unterscheiden kann, von denen aber nur einer reaktiv ist.

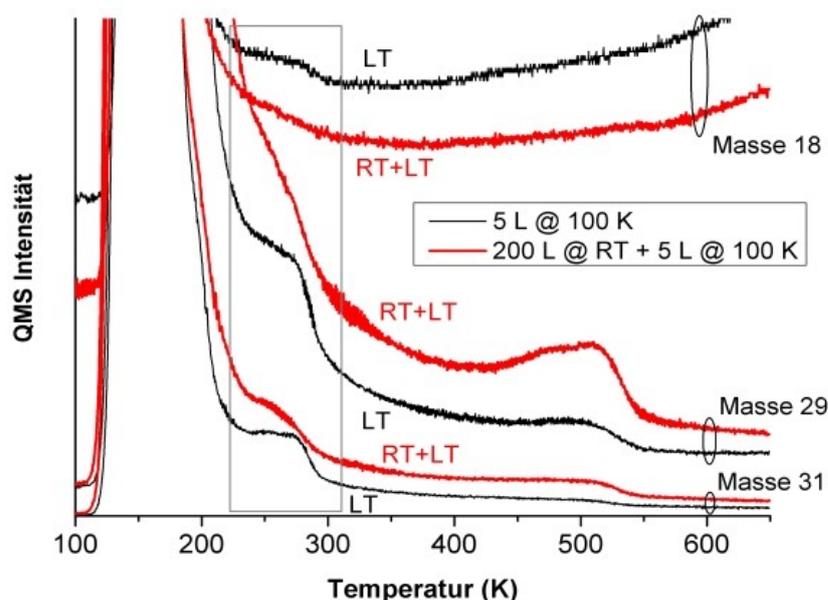


Abb. 4.4.3_1: TDS-Spektrum von Methanol auf reduziertem V_2O_5 (Elektronendosis $1mC$), schwarze Graphen (Label: „LT“) entsprechen 5L Methanol dosiert bei 100K, rote Graphen (Label: RT+LT“) entsprechen 200L Methanol bei Raumtemperatur + 5L Methanol bei 100K (um vergleichbaren Hintergrund zu besitzen)

Da man die zwischen den Vanadyldoppelreihen liegenden Vanadium- und Sauerstoffatome mittels STM nicht auflösen kann, könnte es sein, dass Defekte in

diesem Bereich die Reaktivität der Defekte der Vanadylgruppen beeinflussen. Da man allerdings in *Abb.4.4.2_2* sehen kann, dass nach der Dosierung einer größeren Menge Methanol bei Raumtemperatur alle Defekte belegt sind, scheidet diese Möglichkeit aus. Eine zweite Erklärung wäre, dass ein Teil der Methoxygruppen mit den gebildeten Hydroxygruppen rekombiniert, wobei molekulares Methanol entsteht, welches dann von der Oberfläche desorbieren kann. Dieses würde zu der partiellen Defektbelegung bei Raumtemperatur führen, wie sie in den STM-Bildern beobachtet werden kann. In *Abb.4.4.3_1*, einem TDS-Spektrum von Methanol auf reduziertem V_2O_5 , kann man zwischen 230 K und 300 K deutlich eine Methanoldesorption erkennen (schwarze Graphen der Masse 31 und 29 mit Label „LT“). Dieses Methanol könnte durch die genannte Rekombinationsreaktion gebildet worden sein. Um diesbezüglich sicher zu gehen und auszuschließen, dass dieses Methanol schon vor der Desorption in molekularer Form vorgelegen hat, wurden am Berliner Synchrotron BESSY II PES-Experimente durchgeführt. *Abb.4.4.2_2* zeigt eine Serie von C-1s-Spektren der V_2O_5 -Oberfläche vor und nach der Methanoldosierung, die bei 100K unter oberflächensensitiven Bedingungen aufgenommen wurden. Oberflächensensitiv heißt, dass die Position der Probe zum Photoelektronenanalysator so gewählt wird, dass der Austrittswinkel der Photoelektronen relativ zur Oberflächennormalen 70° beträgt. Zusätzlich wurde mit einer Photonenenergie von 380 eV gearbeitet, so dass sich abzüglich der 283 eV für die Kohlenstoff 1s-Bindungsenergie eine kinetische Energie der Photoelektronen von ungefähr 100 eV ergibt. Im Bereich dieser Energie hat die unelastische freie Weglänge der Elektronen ihr Minimum, sodass wirklich nur Photoelektronen aus den obersten Lagen detektiert werden können.

Die Abbildung zeigt durch den Peak bei einer Bindungsenergie von 283.8 eV, dass bereits nach der Präparation Kohlenstoff vorhanden ist (schwarzer Graph). Dieser ist, wie im Fall der V_2O_3 -Präparation, auf die hohe Reaktivität des Vanadiums zurückzuführen, welches metallisch aufgedampft wird und in der Lage ist, CO aus dem Restgas zu spalten, sodass sich der Kohlenstoff im Laufe der Präparation im

Film anreichert. Im Anschluss an die Reduktion des Filmes wurde bei einer Temperatur von 100 K Methanol dosiert.

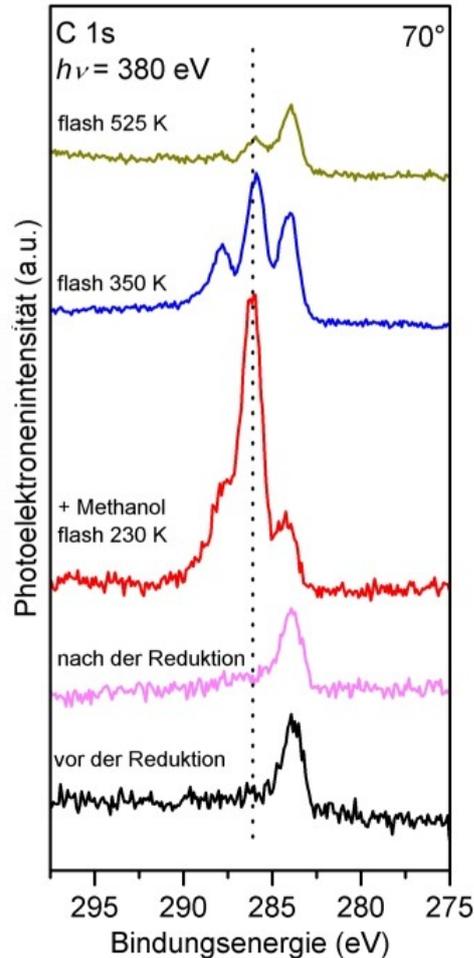


Abb.4.4.3_2: V_2O_5 -C-1s-PES-Spektrum, gemessen bei 100 K, unter Verwendung von Synchrotronstrahlung (Photonenenergie 380eV), die gepunktete Linie kennzeichnet die Bindungsenergie der Methoxygruppen (286.2 eV)

Um darauf molekular adsorbiertes Methanol (Multilagen) zu entfernen, wurde dieser kurz auf 230 K geheizt. Im zugehörigen Spektrum (rot) sind zwei zusätzliche Peaks zu sehen. Der größere der beiden bzw. der größte aller drei Peaks bei 286.2 eV Bindungsenergie wird dabei Methoxygruppen zugeschrieben. Ein kleiner Teil molekulares Methanol (Peak bei 288.0 eV Bindungsenergie) ist ebenso vorhanden. Die Zuordnung dieser Peaks ist in Übereinstimmung mit Literaturwerten^[67,76,85,129,130,131], wobei diese aber in Abhängigkeit vom ver-

wendeten Substrat etwas variieren. Dieses Vorkommen ist auf das weniger gut regulierbare Dosierungssystem in der BESSY-Apparatur im Gegensatz zum Laborsystem zurückzuführen, wodurch das Restgas während der Dosierung ebenfalls in geringem Maße mit Methanol versetzt wurde, sodass nach dem Flash Re-adsorption möglich ist. Nach einem Flash auf 350 K (blauer Graph) sieht man, dass ein Großteil der Methoxygruppen nicht mehr vorhanden ist, während der Methanolpeak ungefähr dieselbe Intensität wie vor dem Flash aufweist. Nachdem der Film kurz auf 525 K geheizt wurde (grüner Graph), ist die Intensität des Peaks der Methoxygruppen durch die Formaldehydproduktion und -desorption nahezu auf null abgesunken. Diese PES-Daten zeigen deutlich, dass der Methanoldesorptionspeak zwischen 230 und 260 K in *Abb.4.4.3_1* seinen Ursprung in der Rekombinationsreaktion von Methoxy- und Hydroxygruppen zu Methanol hat. Durch die folgende Desorption des Methanols gelangt man zu der im STM beobachteten partiellen Belegung der Defekte mit Methoxygruppen.

Die Frage, warum nur ein Teil der Methoxygruppen mit Hydroxygruppen rekombiniert, ist Thema des folgenden Abschnittes.

4.4.4 Methanoldosierung bei Raumtemperatur

In allen bisherigen Experimenten wurde nur eine relativ geringe Menge Methanol (5 – 10 L) dosiert. Bei einer Temperatur von 100 K ist diese Dosis ausreichend, um alle Defekte zu bedecken und darüber hinaus Multilagen an Adsorbat auszubilden. Wird dieser Film auf Raumtemperatur aufgewärmt oder bei Raumtemperatur dosiert, sind aber nicht alle Defekte belegt, und man könnte das Argument gelten lassen, dass die nur teilweise Bedeckung der Defekte durch die geringe Methanoldosis in Verbindung mit einem geringen Haftkoeffizienten verursacht wird. *Abb.4.4.4_1* stellt in visueller Weise das Ergebnis der rechten Spalte in *Abb.4.4.2_2* dar. Man sieht, dass bei einer relativ hohen Dosis von 200 L Methanol, dosiert bei Raumtemperatur, nahezu alle reaktiven (Einzel-)Defekte mit Methoxygruppen belegt sind, während dieses bei einer Dosis von 10 L nicht der Fall ist. Ebenso ist zu erkennen, dass der Großteil der jetzt noch unbedeckten

Defekte, Defekte des Typs B (Doppeldefekte quer über beide Vanadylreihen) sowie Einzeldefekte sind.

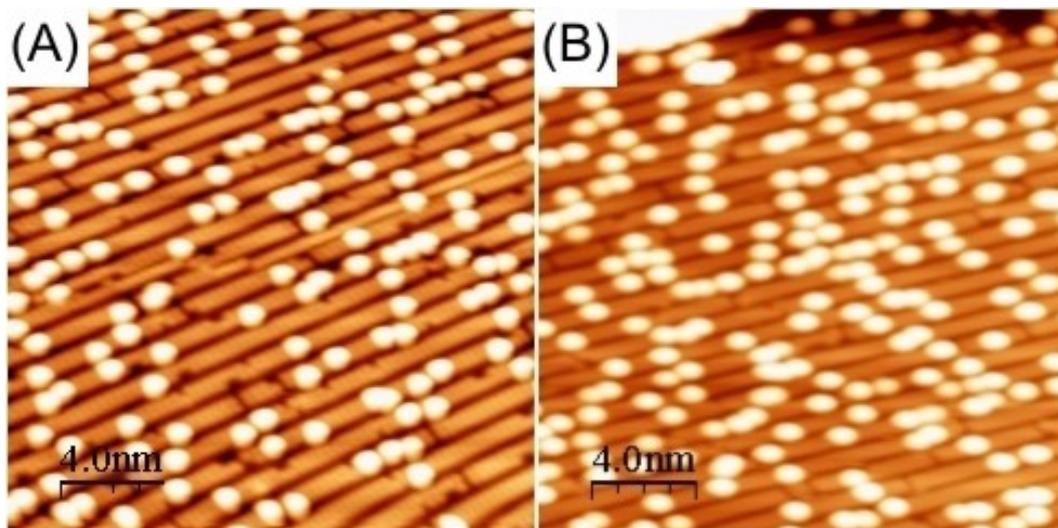


Abb.4.4.4_1: reduzierter $V_2O_5(001)$ -Film (Elektronendosis 1 mC) nach Methanoldosierung bei Raumtemperatur, Methanoldosis: (A) 10 L, (B) 200 L, beide: 2.5 V, 0.2 nA, $20 \times 20 \text{ nm}^2$

Um die Auswirkung auf die Formaldehydproduktion abschätzen zu können, wurde von beiden Oberflächen nach der Methanoldosierung ein TDS-Spektrum aufgenommen.

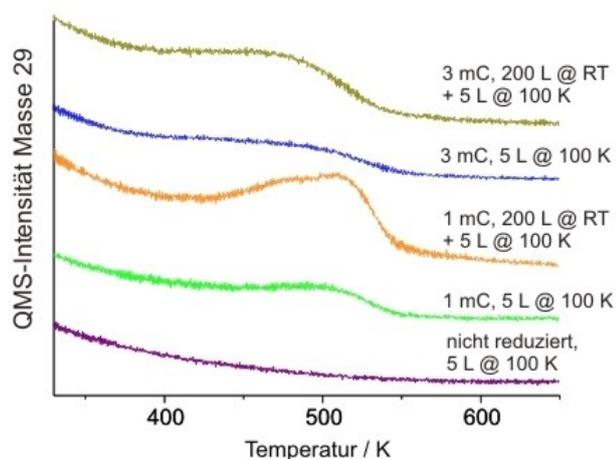


Abb.4.4.4_2: Vergleich von TDS-Spektren der Masse 29 von 5 L und 200 L Methanol auf verschieden stark reduzierten $V_2O_5(001)$ -Oberflächen

Für einen direkten Vergleich der 5 L Tieftemperatur-mit der 200 L Raumtemperaturdosierung wurde der Film nach der Raumtemperaturdosierung (200 L) auf 100 K abgekühlt. Um nun in den TDS-Spektren einen annähernd gleichen Hintergrund für einen direkten Vergleich zu bekommen, wurden bei dieser Temperatur noch einmal zusätzliche 5 L Methanol dosiert. In *Abb.4.4.4_2* ist dieser Vergleich grafisch dargestellt und man erkennt, dass die Belegung nahezu aller Defekte eine um den Faktor zwei bis drei höhere Formaldehyddesorption mit sich bringt. Vergleicht man dieses mit den PES-Daten in *Abb.4.4.3_2*, sieht man, dass die Methoxybedeckung nach dem Flash auf 230 K (roter Graph) ebenfalls ungefähr um den Faktor zwei größer ist als nach einem Flash auf 350K (blauer Graph).

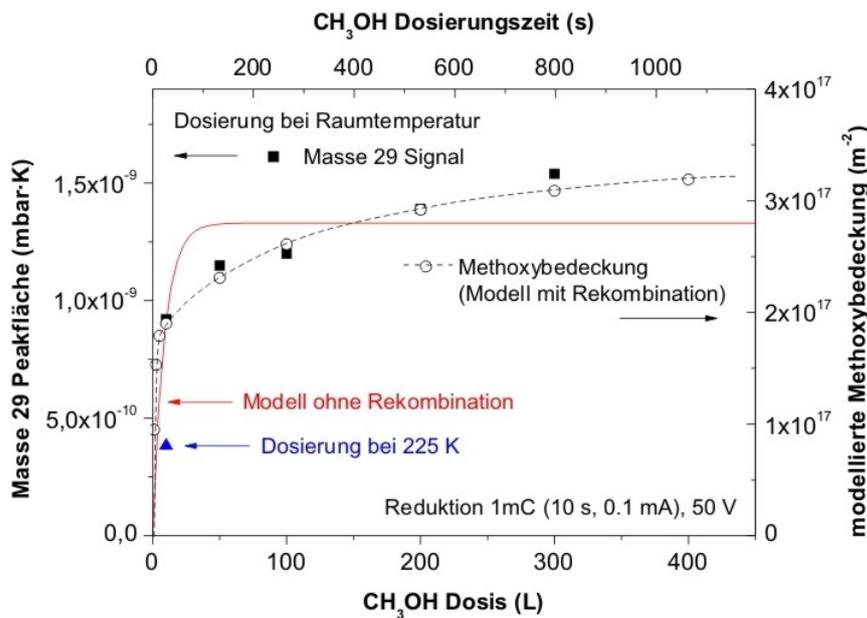


Abb.4.4.4_3: TDS-Peakflächen Masse 29 (Formaldehyd) in Abhängigkeit der Methanoldosierungszeit bei Raumtemperatur (schwarze Quadrate) und von 10 L bei 225 K (blaues Dreieck), roter Graph: der beste Fit für die Raumtemperaturdaten unter Annahme eines zu der Anzahl unbedeckter Defekte proportionalen Haftkoeffizienten ohne Rekombination, verbundene schwarze Kreise: modellierte Methoxybedeckung unter simultaner Einbeziehung der Rekombination von Methoxy- und Hydroxygruppen zu Methanol und der Kombination von Hydroxygruppen zu Wasser

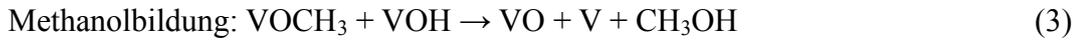
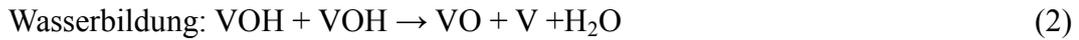
Hieraus kann man schließen, dass selbst bei der geringer dosierten Menge Methanol bis zu einer Temperatur von 230 K alle vorhandenen Defekte mit Methoxygruppen belegt sind. Für die *Abb.4.4.4_3* wurde die Methanoldosis bei Raumtemperatur weiter variiert und der entsprechende Formaldehydpeak in Abhängigkeit der Methanoldosis (bei konstanter Dosierungsrate) grafisch dargestellt. Unter der Annahme, dass alle Methoxygruppen zur Formaldehydbildung beitragen, ist die Masse 29 TDS-Peakfläche mit dem Bedeckungsgrad durch Methoxygruppen korreliert. Man sieht, dass bereits für geringe Methanoldosen (bei Raumtemperatur) ein signifikanter Bedeckungsgrad der reduzierten V_2O_5 -Oberfläche mit Methoxygruppen vorliegt. Eine Erhöhung dieser Dosis bis hin zur Vervielfachung bringt dann nur noch eine relativ geringe Zunahme dieses Bedeckungsgrades. Dahinter verbirgt sich ein komplexer Adsorptionsprozess. Wenn man dieses Verhalten nur mit einem Haftkoeffizienten zu erklären versucht, welcher proportional zu der Zahl der noch unbedeckten Defekte ist, sieht man anhand des roten Graphen, welches den Fit mit der größtmöglichen Übereinstimmung mit den experimentellen Daten darstellt, dass dieser den realen Verlauf nur ungenügend beschreibt. Verwendet man dagegen ein Modell unter gleichzeitiger Einbeziehung der Rekombination von Methoxy- und Hydroxygruppen zu Methanol und der Kombination von Hydroxylgruppen zu Wasser (mit gestrichelter Linie verbundene schwarze Kreise), erkennt man, dass dieses das experimentell gefundene Verhalten nahezu perfekt beschreibt. Auf dieses Modell soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

4.4.5 Modell für die Methanoladsorption auf $V_2O_5(001)$

Wie im Fall von $V_2O_3(0001)$ führt die Adsorption eines Methanolmoleküls auf einem Defekt zur Ausbildung einer Methoxygruppe auf diesem Defekt und einer Hydroxylgruppe auf einer benachbarten Vanadylgruppe^[61].



worin V einen Defektplatz, VO eine Vanadylgruppe, VOH eine Hydroxygruppe und VOCH₃ eine Methoxygruppe (auf einem Defektplatz) symbolisieren. Ein Teil der Methoxygruppen rekombiniert mit Hydroxygruppen und bildet molekulares Methanol, welches dann von der Oberfläche desorbiert und freie Defektplätze zurücklässt. Für einlagige V₂O₅(001)-Filme auf anderen Trägeroxiden wurde ebenfalls berichtet, dass die dissoziative Chemisorption von Methanol reversibel ist[132]. Es stellt sich bei diesem Prozess allerdings die Frage, warum nur ein Teil der Methoxygruppen rekombiniert, ein anderer Teil dagegen bis zu einer Temperatur von ~ 500 K auf der Oberfläche verbleibt, um dann Formaldehyd auszubilden. Es muss also einen Faktor geben, der bestimmt, ob die Methoxygruppen rekombinieren oder nicht. Dieser Faktor ist höchstwahrscheinlich die Anzahl der Hydroxygruppen auf der Oberfläche. Für sie gibt es zwei mögliche Reaktionswege. Sie können sich, wie schon erwähnt, mit Methoxygruppen zu molekularem Methanol verbinden. Sie können aber auch mit anderen Hydroxygruppen zu Wassermolekülen kombinieren, die dann ebenfalls von der Oberfläche desorbieren. Wenn Letzteres erfolgt, nimmt die Zahl der Hydroxygruppen gegenüber der Zahl der Methoxygruppen ab. Daher gibt es jetzt nicht mehr für alle Methoxygruppen einen Reaktionspartner in Form einer Hydroxygruppe, sodass diese auf der Oberfläche verbleiben und schließlich bei höheren Temperaturen Formaldehyd ausbilden können. Für diesen Mechanismus spricht eine ganze Reihe von Argumenten. Für den Fall der Dosierung von Methanol bei tiefen Temperaturen wurde nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur mittels STM festgestellt, dass nur eine teilweise Belegung der reaktiven Defekte mit Methoxygruppen vorliegt. Dieses kann anhand des vorgestellten Modells sehr gut erklärt werden, da durch die beiden Reaktionswege, die Rekombination zu Methanol sowie die Kombination zu Wasser, nach der Desorption der Produkte von der Oberfläche unbedeckte Defekte entstehen. Diese beiden Konkurrenzreaktionen lassen sich folgendermaßen darstellen:



Unter der Annahme, dass kein molekulares Methanol mehr vorhanden ist, um erneut mit den gebildeten Defekten reagieren zu können, sind genau die in den STM-Bildern zu sehenden Features theoretisch zu erwarten, nämlich Methoxygruppen und unbelegte Defekte. Die TDS-Daten (schwarze Spektren, „LT“ bezeichnet, im grauen Kasten in *Abb.4.4.3_1*) für Methanol auf reduziertem V_2O_5 zeigen innerhalb des Temperaturbereiches von 230 bis 300 K eine Methanol-desorption. Dieses Methanol stammt von der Rekombinationsreaktion (3), welches durch die PES-Daten in *Abb.4.4.3_2* bestätigt wird. Die Beweise für die Wasserbildung sind dagegen nicht ganz so klar. *Abb.4.4.5_1(A)* zeigt ein TDS-Spektrum von 5 L Wasser auf schwach reduziertem $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ (Elektronendosis 1 mC). Man erkennt, dass ein Teil der Hydroxygruppen, die sich durch Wasserdissoziation auf den Defekten ausgebildet haben, bei ~ 230 K, also unterhalb Raumtemperatur, zu Wasser rekombiniert und desorbiert.

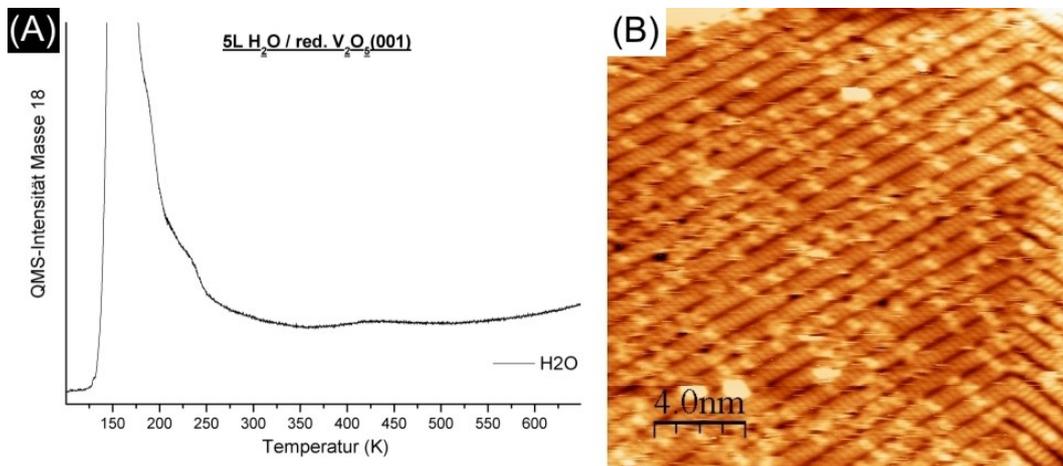


Abb.4.4.5_1: (A) TPD-Spektrum von Masse 18 nachdem bei 100 K 5 L H_2O auf reduziertes $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ dosiert wurden (Elektronendosis: 1 mC, 50 eV), (B) STM-Bild von 5 L H_2O (dosiert bei 100 K) auf reduziertem $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ (Elektronendosis: 1 mC, 50 eV), 2.5 V, 0.2 nA, $20 \times 20 \text{ nm}^2$

Ein anderer Teil dagegen bleibt auf der Oberfläche und desorbiert erst bei einer Temperatur von ~ 425 K. Dieses kann durch *Abb.4.4.5_1(B)* bestätigt werden, da man diese erst bei 425 K desorbierenden Hydroxygruppen im STM-Bild erkennen kann. Für die Wasseradsorption auf reduziertem $V_2O_3(0001)$ gelangt man zu ähnlichen Ergebnissen. Dort gibt es ebenso Rekombination und Desorption unterhalb sowie oberhalb Raumtemperatur[60]. Für den Fall der Methanoladsorption auf reduziertem $V_2O_3(0001)$ konnte die Kombination der Methoxygruppen zu Wasser eindeutig bei ~ 270 K identifiziert werden (*Abb.3.3.2_8*). Auf den STM-Aufnahmen der $V_2O_5(001)$ -Oberfläche nach der Methanoldosierung (*Abb.4.4.2_1* und *4.4.4_1*) lassen sich jedoch keine Hydroxygruppen feststellen, woraus man schließen kann, dass die Kombination zu Wasser bereits unterhalb Raumtemperatur abgeschlossen ist. Allerdings ist hier zu bemerken, dass die parallele Identifizierung aufgrund des stark unterschiedlichen Kontrastes durch die verschiedenen Höhen (Hydroxygruppe: $0.2 - 0.8 \text{ \AA}$, Methoxygruppe: $> 1.7 \text{ \AA}$) generell schwierig ist. In den PES-Daten konnte ebenso keinerlei Hinweis auf Hydroxygruppen entdeckt werden. Dieses könnte aber in dem geringen Bedeckungsgrad, kombiniert mit der relativ geringen Differenz in der Bindungsenergie zwischen den Hydroxysauerstoff (531.3 eV)^[60] und dem Sauerstoff des V_2O_5 -Gitters (529.9 eV) begründet liegen. Ein kleiner Hinweis auf die Wasserbildung unterhalb Raumtemperatur lässt sich im TDS-Spektrum in *Abb.4.4.3_1* (Masse 18: schwarzer Graph mit „LT“ bezeichnet) in Form eines schwachen Wasserpeaks zwischen 230 K und Raumtemperatur (innerhalb des grauen Kastens) finden. Dieser ist allerdings als Beweis nicht ausreichend, da in diesem Bereich ebenso Methanoldesorption stattfindet und die TDS-Spektren der Methanoldesorption ebenfalls immer ein paralleles Signal der Masse 18 aufweisen, welches wahrscheinlich durch Austauschreaktionen an den Wänden des Massenspektrometergehäuses entsteht.

Die STM- und TDS-Experimente zeigen, dass die Zahl der nicht mit Methoxygruppen belegten Defekte verringert werden kann, wenn man die Dauer der Methanoldosierung bei Raumtemperatur erhöht. Dabei wird während der

Wasser- und Methanoldesorption weiter Methanol auf die Oberfläche dosiert. Die bei dieser Desorption entstehenden Defekte können dann wiederum mit Methanol reagieren und erneut Methoxy- und Hydroxygruppen ausbilden. Da Wasser und Methanol desorbieren, aber aus der Gasphase lediglich Methanol nachgereicht wird, führt dieses zu einer Verarmung der Oberfläche an Hydroxygruppen. Bei einer langen Dosierungsdauer sinkt der Anteil der Hydroxygruppen letztlich auf null. Ist dieser Punkt erreicht, stoppen die Rekombinationsreaktionen und alle Defekte sind mit Methoxygruppen belegt.

Als Grundlage für diesen Mechanismus dient wiederum *Abb.4.4.3_1*. Betrachtet man den Graph der Masse 31, nachdem 200 L Methanol bei Raumtemperatur und noch einmal zusätzliche 5 L bei 100 K dosiert wurden (roter Graph: „RT+LT“), erkennt man, dass der Methanoldesorptionspeak zwischen 230 K und Raumtemperatur fast vollständig verschwunden ist. Dieses passt zu dem vorgestellten Adsorptionsmodell: Durch die hohe Dosis Methanol und die damit verbundene lange Dosierungszeit sind praktisch alle verfügbaren Adsorptionsplätze mit Methoxygruppen bedeckt. Demzufolge adsorbieren die zusätzlichen 5 L Methanol bei 100 K molekular. Dieses Methanol desorbiert dann zwischen 120 und 200 K wieder, wogegen der Desorptionspeak aus der Rekombination mit Hydroxygruppen fehlt.

Durch die Desorption des aus der Kombination der Hydroxygruppen gebildeten Wassers entstehen natürlich zusätzliche Defekte. Diese könnten jetzt wiederum als Adsorptionsplätze für Methoxygruppen dienen, sodass sich wie im Fall von V_2O_3 eine Art Kettenreaktion ausbildet. Das passiert aber nicht, wie man anhand von *Abb.4.4.2_2* erkennen kann. Dort sieht man, dass ein Defekttyp (Typ B, Doppeldefekt senkrecht zu den Vanadylreihen) nach der Methanoldosierung, bei tiefen Temperaturen sowie bei Raumtemperatur, zunimmt. Dieser Defekttyp könnte bei der Desorption des Wassers entstehen. Dazu müsste ein einzelner Defekt die Kombination zweier Hydroxygruppen begünstigen, wodurch nach der Wasserdesorption der Doppeldefekt ausgebildet wird. Dieses Modell kann aber nicht mit den Daten von *Abb.4.4.4_3* reproduziert werden.

4.4.6 Energiebarrieren der (Re)kombinationsreaktionen

Dieses Kapitel dient dazu abzuschätzen, wie gut das Modell mit simultaner Methoxy-Hydroxygruppen Rekombination und Kombination zweier Hydroxygruppen die Abhängigkeit der Formaldehydproduktion von der Methanoldosis (bei Raumtemperatur) erklären kann (Abb. 4.4.4_3). Der Adsorptionsprozess selbst kann dargestellt werden durch zwei Differentialgleichungen, die die Änderung der Bedeckung der Oberfläche mit Methoxygruppen θ_M und Hydroxygruppen θ_{OH} in Abhängigkeit von der Zeit t beschreiben:

$$N_{\text{tot}} \frac{d\theta_M}{dt} = S(\theta) \cdot \phi_M - N_{\text{tot}} \theta_M \theta_{OH} \nu \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right) \quad (4)$$

$$N_{\text{tot}} \frac{d\theta_{OH}}{dt} = S(\theta) \cdot \phi_M - 2N_{\text{tot}} \theta_{OH}^2 \nu \exp\left(-\frac{E_{OH}}{kT}\right) - N_{\text{tot}} \theta_M \theta_{OH} \nu \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right) \quad (5)$$

$N_{\text{tot}} = 4.8 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ beschreibt hier die Dichte der Vanadylgruppen auf der Oberfläche. $S(\theta_M)$ ist ein vom Bedeckungsgrad abhängiger Haftkoeffizient, $\Phi_M = 1.35 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($\approx 0.38 \text{ L s}^{-1}$) ist der Methanolfluss zur Oberfläche. ν_M , ν_{OH} , E_M , E_{OH} sind Fitparameter und stellen die Frequenzfaktoren und die Aktivierungsenergien für die Bildung von Methanol bzw. Wasser dar, k , t and T sind die Boltzmann-Konstante, Zeit und Temperatur (298 K). In diesem Modell steckt die Annahme, dass beide Reaktionen ihrem eigenen Reaktionspfad folgen, außerdem wird die Oberflächendiffusion nicht berücksichtigt. Im Hinblick auf die geringe Defektdichte spielt Diffusion sicherlich eine Rolle, wenn diese aber viel schneller als die Bildung von Wasser bzw. Methanol abläuft, ist ihr Einfluss durchaus vernachlässigbar. Der bedeckungsgradabhängige Haftkoeffizient hat folgende Form:

$$S(\theta) = \frac{N_0 - N_M}{N_{\text{tot}}} \quad (6)$$

wobei hier N_{tot} die Zahl der möglichen Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit ($4.8 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$) und N_M die Zahl der Methoxygruppen pro Flächeneinheit angibt.

Es wird angenommen, dass ein Methanolmolekül, welches auf einen unbelegten Defekt trifft, adsorbiert, während ein Methanolmolekül, welches auf eine intakte Vanadylgruppe oder einen bereits belegten Defekt trifft, nicht reagiert bzw. nicht adsorbiert. Da die Rate mit der die Methanolmoleküle auf die Oberfläche stoßen allerdings drei Größenordnungen über der berechneten Desorptionsrate der gebildeten Wasser- und Methanolmoleküle liegt, ist die korrekte Formulierung des Haftkoeffizienten nur von untergeordneter Bedeutung. Dieses hat zur Folge, dass die reaktiven Defekte während der Methanoldosierung praktisch immer vollständig belegt sind.

Für die beiden Differentialgleichungen (4) und (5) existiert keine analytische Lösung, da beide nicht linear sind. Daher konnten die Lösungen nur angenähert werden. Der Lösungsweg wurde hierbei in zwei Schritte unterteilt. Im Ersten werden die Schritte modelliert, die ablaufen, während Methanol auf die Oberfläche dosiert wird. Im Zweiten werden die Reaktionen betrachtet, die stattfinden, nachdem die Methanoldosierung eingestellt wurde. Im ersten Schritt werden die Bedeckungsgrade mit Methoxy- und Hydroxygruppen berechnet, wobei bei man beim Zeitpunkt $t=0$ von einem Bedeckungsgrad null ausgeht. Für den Wert von N_0 wurden 7.5% von N_{tot} verwendet. Dieser Wert beruht auf der Zunahme der Einzeldefekte (Typ A in *Abb.4.4.2_2*) einer $V_2O_5(001)$ -Oberfläche nach einer Elektronendosis von 1 mC. Unter der Annahme, dass auch die Mehrfachdefekte Typ C, D und E Methoxygruppen binden können, da deren Anzahl nach der Methanoldosierung abnimmt, ist dieser Wert für N_0 zu gering. Die Abweichung ist allerdings nicht sehr groß, da nach einer genauen Auswertung der STM-Bilder festgestellt werden konnte, dass ungefähr 90% der Methoxybedeckung durch Adsorption auf Einzeldefekte zurückgeführt werden kann. Wird außerdem die Berechnung mit einer höheren Defektdichte als der genannten durchgeführt, um Mehrfachdefekt einzuschließen, ist der Einfluss auf das Adsorptionsverhalten im Bereich von 1%, welches natürlich ein sehr kleiner Fehler im Gegensatz zur Streuung der experimentellen Daten ist. Des Weiteren ist nicht bekannt, ob sich die Energien für die (Re)kombinationsreaktionen von

Methoxygruppen auf Einzel- und Mehrfachdefekten unterscheiden, sodass sie als gleich angenommen werden. Mit diesen Parametern und Annahmen wird der erste Berechnungsschritt gestartet und abgebrochen, wenn t das Ende der Dosierdauer erreicht hat. Für den folgenden zweiten Schritt wurden die im ersten Schritt erhaltenen Bedeckungen verwendet sowie der Methanolfluss Φ_M auf null gesetzt. Wenn der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Hydroxylgruppen θ_{OH} ungefähr null erreicht, kann auch dieser zweite Schritt abgebrochen werden. Zu diesem Zeitpunkt enden die (Re)kombinationsreaktionen. Der resultierende Bedeckungsgrad mit Methoxygruppen $\theta_{M,end}$ entspricht den Methoxygruppen, die für die Formaldehydproduktion bei höheren Temperaturen verantwortlich sind und kann mit dem gemessenen Formaldehydsignal für verschiedene Methanoldosen bei Raumtemperatur verglichen werden. Solch ein Vergleich ist in *Abb.4.4.4_3* dargestellt, wobei die durch die gestrichelte Linie verbundenen offenen Kreise dem modellierten Bedeckungsgrad mit Methoxygruppen $\theta_{M,end}$ bei verschiedenen Methanoldosen entsprechen. Für einen identischen Energiewert von 0.85 eV pro Molekül für E_M und E_{OH} sieht man, dass die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten (gefüllte schwarze Quadrate) und den modellierten Daten nahezu perfekt ist. In diesem Modell wurde ebenso vorausgesetzt, dass nur die durch die Elektronenstrahlen erzeugten Defekte als Adsorptionsplätze für Methoxygruppen agieren können. Für die Methanoladsorption auf $V_2O_3(0001)$ wurde gezeigt, dass dort die durch Wasserbildung und -desorption entstehenden Defekte ebenso Methoxygruppen aufnehmen können, sodass sich die endgültige Belegung mit Methoxygruppen um den Faktor zwei gegenüber der ursprünglichen Defektdichte erhöht[89]. Dass dieses für $V_2O_5(001)$ nicht der Fall ist, erkennt man in der rechten Spalte von *Abb.4.4.2_2*. Dort zeigt sich, dass die Zahl der Methoxygruppen, die sich nach einer Dosis von 200 L (bei Raumtemperatur) auf der Oberfläche befinden ungefähr so hoch ist, wie die Zahl der Defekte, die durch die Elektronenstrahlen erzeugt wurden. Dieses sieht man auch daran, dass es nach der Methanoldosierung fast keine unbelegten Einzeldefekte mehr gibt. In allen drei Spalten steht dagegen die Zahl der unbelegten Defekte Typ B nach der

Dosierung an. Hier kann man zu der Schlussfolgerung gelangen, dass Einzeldefekte die Wasserbildung begünstigen, sodass nach der Wasserdesorption Doppeldefekte zurückbleiben. Dieser Prozess würde also dazu führen, dass die ursprünglich die Wasserbildung begünstigenden Einzeldefekte sowie die durch die Wasserdesorption entstehenden Defekte inaktiv bezüglich der Aufnahme einer Methoxygruppe werden. Es kann aber ebenso nicht ausgeschlossen werden, dass diese Katalyse nicht stattfindet und durch die Wasserdesorption lediglich Einzeldefekte entstehen. Falls dieses ebenso geschieht, sollten die hierbei entstehenden Defekte den Verlust aktiver Einzeldefekte durch die Umwandlung in Doppeldefekte des Typs B teilweise oder vollständig ausgleichen.

Dosiert man 10 L Methanol bei Temperaturen, die sich unterhalb des Bereiches befinden, in denen die Methanol- und Wasser(re)kombinationsreaktionen stattfinden, erhält man eine viel geringere Formaldehydausbeute, verglichen mit 10 L Methanol dosiert bei Raumtemperatur und der gleichen Dosierungsdauer (*Abb.4.4.4_3*, Datenpunkt: blaues Dreieck). Das deutet darauf hin, dass nach der Dosierung bei niedrigen Temperaturen, gefolgt vom Aufwärmen mehr Methanol durch die Rekombination von Methoxy- und Hydroxygruppen gebildet wird und dadurch weniger Methoxygruppen für die Formaldehydbildung zurückbleiben, verglichen mit einer Dosierung bei Raumtemperatur. Die Höhe des Unterschiedes der resultierenden Formaldehydausbeute bzw. der Methoxybedeckung hängt in diesem Fall von der Dosierungsdauer und der dosierten Menge an Methanol ab, da im Fall der Dosierung bei Raumtemperatur der Zeitraum des Methanolangebotes höher ist. Bei der Tieftemperaturdosierung ist dagegen nach der Methanol-desorption das Angebot erschöpft, da während des Erwärmens keines nachgeliefert wird.

Ab Dosierungstemperaturen, bei denen Diffusion auftritt, spielt diese wahrscheinlich eine entscheidende Rolle hinsichtlich der resultierenden Methoxybedeckung. Auf den bei Raumtemperatur aufgenommenen STM-Bildern zeigen die Methoxygruppen keinerlei Anzeichen einer Diffusion, da sie sich selbst bei mehrmaliger Abbildung desselben Bereiches an der gleichen Stelle befinden. Für

die Hydroxylgruppen dagegen besteht eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit für ihre Diffusion, da ansonsten die Wasserbildung durch zwei Hydroxygruppen in Hinblick auf die doch recht geringe Defektdichte nicht erklärbar wäre. Eine diffundierende Hydroxygruppe hat nun zwei Möglichkeiten: entweder sie trifft auf eine Methoxygruppe und bildet Methanol oder sie stößt auf eine andere Hydroxygruppe, wobei es zur Wasserbildung kommt. Im Fall der Wasserbildung diffundieren beide Reaktionspartner auf der Oberfläche, sodass diese Reaktion von einer größeren Diffusionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen mehr profitieren würde als die Methanolbildung. Als Folge werden mehr Methoxygruppen auf der Oberfläche stabilisiert. Dieses müsste allerdings durch theoretische Berechnungen überprüft werden, um Hinweise auf eventuell vorliegende Reaktionsbarrieren zu erhalten. Die experimentell gefundenen Daten scheinen dieses aber zu bestätigen. Die größere Mobilität der Hydroxygruppen bei höheren Temperaturen resultiert in einer stärkeren Wasserbildungsrate, sodass die Bedeckung mit Hydroxygruppen schneller absinkt und schließlich ein höherer Bedeckungsgrad mit Methoxygruppen erreicht werden kann. Allerdings können auch andere Gründe wie die geringe räumliche Trennung bzw. Entfernung der Hydroxy- und Methoxygruppen kurz nach der Bildung aus Methanol eine Rolle spielen. Dieses würde die Rekombination zu Methanol bei tiefen Temperaturen, bei denen die Diffusionsgeschwindigkeit der Hydroxygruppen gering ist, begünstigen und auch verschiedene Frequenzfaktoren für die Wasser- und Methanolbildung zur Folge haben. In *Abb.4.4.5_1* konnte allerdings kein Hinweis auf eine Diffusion der Hydroxygruppen festgestellt werden. Die meisten Features in dieser Abbildung erscheinen nach der Wasserdosierung doppelt, d.h., die nach der Wasserspaltung gebildeten Hydroxygruppen sitzen auf benachbarten Positionen in [100]-Richtung und sind auch nach mehrmaliger Abbildung bei Raumtemperatur auf derselben Position. Es könnte sein, dass sich die zwei Hydroxygruppen hier gegenseitig stabilisieren, welches im Fall der Methanoladsorption nicht gegeben ist, da dort nur eine Hydroxygruppe gebildet wird.

Um zu überprüfen, ob die ermittelten Aktivierungsenergien für die Wasser- und Methanolbildung von 0.85 eV korrekt sind, kann man Wasser- und Methanoldesorptionsspektren (durch die Kombination von Hydroxygruppen und die Rekombination von Methoxy- mit Hydroxygruppen) berechnen. Die Energien kann man direkt aus der Methanoldesorptionstemperatur (≈ 275 K) im TDS-Spektrum aus *Abb.4.4.3_1* extrahieren. Da die Wasser- und die Methanolbildungsreaktion gleichzeitig betrachtet werden müssen, kann man die Standardanalyse nach Redhead nicht direkt verwenden. Unter der Annahme einer linearen Heizrate β kann man die Änderung des Bedeckungsgrades mit Hydroxy- und Methoxygruppen mit der Zeit T durch folgende Differentialgleichungen ausdrücken:

$$\frac{d\theta_M}{dT} = -\frac{\nu}{\beta} \theta_M \theta_{OH} \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right) \quad (7)$$

$$\frac{d\theta_{OH}}{dT} = -2\frac{\nu}{\beta} \theta_{OH}^2 \exp\left(-\frac{E_{OH}}{kT}\right) - \frac{\nu}{\beta} \theta_M \theta_{OH} \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right) \quad (8)$$

Die Wasser- und Methanoldesorptionssignale (I_W und I_M) im TDS-Spektrum sind proportional zur Rate der (Re)kombinationsreaktionen:

$$I_M \propto \frac{\nu}{\beta} \theta_M \theta_{OH} \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right) \quad (9)$$

$$I_W \propto \frac{\nu}{\beta} \theta_{OH}^2 \exp\left(-\frac{E_M}{kT}\right) \quad (10)$$

Weiterhin wird angenommen, dass bei Temperaturen weit unterhalb der Desorptionstemperatur alle reaktiven Defekte mit Methoxygruppen belegt sind, sodass gilt: $\theta_M(100 \text{ K}) = \theta_{OH}(100 \text{ K}) = 0.075$ (welches die aus den STM-Bildern gewonnene Defektdichte repräsentiert). Die Methoxy- und Hydroxybedeckungen wurden dann durch numerisches Lösen der Differentialgleichungen (7) und (8) gewonnen. Für (Re)kombinationsenergien von $E_M = E_{OH} = 0.75$ eV pro Molekül ergibt sich dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Abb.4.4.6_1a zeigt die berechneten Bedeckungsgrade mit Methoxy- und Hydroxygruppen als Funktion der Temperatur für eine Methanoldosierung bei 100 K, während b die ermittelten TDS-Signale des Wassers und des Methanols darstellt.

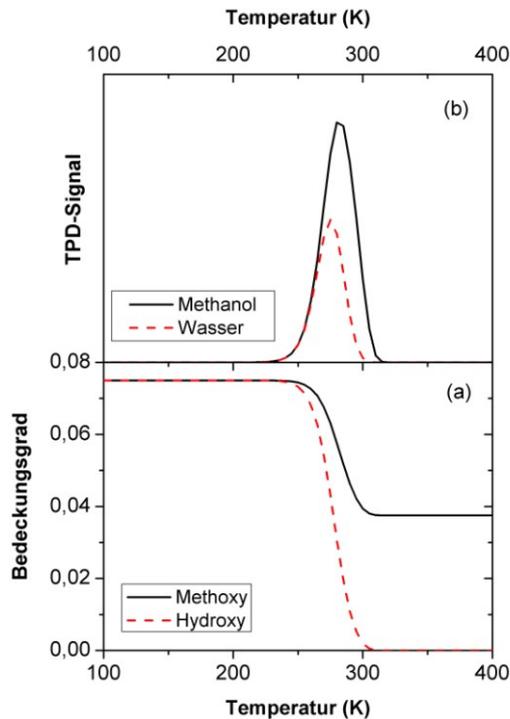


Abb.4.4.6_1: **a)** berechneter Bedeckungsgrad mit Methoxygruppen (schwarze durchgezogene Linie) und Hydroxygruppen (rote gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Temperatur des Modells mit simultaner Methanol und Wasserbildung, **b)** die dazu korrespondierenden berechneten TDS-Signale des Methanols

Nachdem alle Hydroxygruppen auf der Oberfläche durch die Wasserbildung aufgebraucht sind, erkennt man, dass sich der Bedeckungsgrad mit Methoxygruppen ungefähr bei der Hälfte des ursprünglichen Bedeckungsgrades stabilisiert. Dieses kann durch die PES-Messung in Abb.4.4.3_2 bestätigt werden, welche zeigt, dass das Methoxysignal bei 230 K ungefähr doppelt so groß ist wie bei 350 K. Man sieht ebenso, dass die Peaks für die berechneten Methanol- und Wasser-TDS-Signale ungefähr bei derselben Temperatur liegen. Dieses bedeutet, dass im gemessenen TDS-Spektrum (Abb.4.4.3_1) der Peak der Masse 18, der von der Wasserbildung durch die Kombination von Hydroxygruppen stammt, mit dem Masse 18 Peak überlappt, der aus Austauschreaktionen des desorbierten

Methanols an den Wänden des Massenspektrometers resultiert. Es könnte also sein, dass das schwache Wasserdesorptionssignal in dieser Abbildung einen Beitrag des Wassers enthält, welches durch die Kombination von Hydroxygruppen gebildet wird.

Die Energiebarrieren für die Rekombination von Hydroxy- und Methoxygruppen bzw. die Kombination zweier Hydroxygruppen sind für das Modell der Methanoldosierung bei tiefen Temperaturen 0.1 eV geringer als für das Modell der Dosierung bei Raumtemperatur. Im Hinblick auf die Annahmen, die in den Modellen getroffen wurde, ist dieses aber durchaus verständlich. Neben den Vereinfachungen, wie der Nichteinbeziehung des Diffusionseinflusses und der Annahme von festen Frequenzfaktoren (10^{13} s^{-1}), wurden ebenso mögliche Einflüsse des Bedeckungsgrades auf die Energiebarrieren und die Frequenzfaktoren nicht berücksichtigt. Eine weitere Fehlerquelle ist das Vorhandensein von unterschiedlichen Defektypen (Einzel-, Doppel-, Dreifachdefekte etc.), die wahrscheinlich verschiedene Reaktivitäten gegenüber der Methanoladsorption aufweisen und deshalb in Gleichung (4) und (5) unabhängig behandelt werden müssten. Im Hinblick auf die recht geringe Datenmenge und dem Rauschen dieser Daten würde die Einbeziehung dieser Punkte keine große Verbesserung der Ergebnisse liefern und es ist somit gerechtfertigt, sich bei der Berechnung auf die gleiche Aktivierungsenergie und den gleichen Frequenzfaktor für beide Reaktionen zu beschränken, wodurch man den häufigsten und aktivsten Defektyp (Einzeldefekte) modellieren kann.

4.4.7 DFT Ergebnisse der Methanoladsorption

Die Experimente haben gezeigt, dass unreduziertes $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ nur schwach bis gar nicht mit Methanol reagiert. DFT-Untersuchungen (PBE-Methode, (3x1)-Einheitszelle) der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sauer (Humboldt-Universität zu Berlin) ergaben diesbezüglich eine Adsorptionsenergie von nur 0.16 eV, was sich sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis deckt. Die Energie für die Ausbildung einer Vanadylsauerstofffehlstelle, d.h., zur Entfernung des Sauerstoffatoms der

Vanadylgruppe ist mit 1.84 eV im Gegensatz zu $V_2O_3(0001)$ (3.56eV) viel geringer^[120,121]. Die recht geringe Energie wird durch eine Gitterrelaxation verursacht, indem das reduzierte Vanadiumatom eine V-O-V-Bindung zum Vanadylsauerstoffatom der nächsten Lage bildet. Dabei kommt es zur Ausbildung zweier V^{4+} -Ionen, welche gegenüber einem V^{3+}/V^{5+} -Paar bevorzugt sind. Durch diese Bindung behält das Vanadiumatom an der Oberfläche zusätzlich seine fünffache Koordination. Es hat allerdings auch zur Konsequenz, dass der Energiegewinn durch die Adsorption nur recht gering ist. DFT Berechnungen für ein nach *Abb.4.4.7_1A* gebundenes Molekül Methanol ergeben eine Adsorptionsenergie von 0.64 eV. Hierbei wirkt eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem benachbarten Vanadylsauerstoffatom in [010]-Richtung stabilisierend auf das Arrangement. Unter der Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung zum benachbarten Vanadylsauerstoffatom in [100]-Richtung ist dieses nur 0.01 eV weniger stabil.

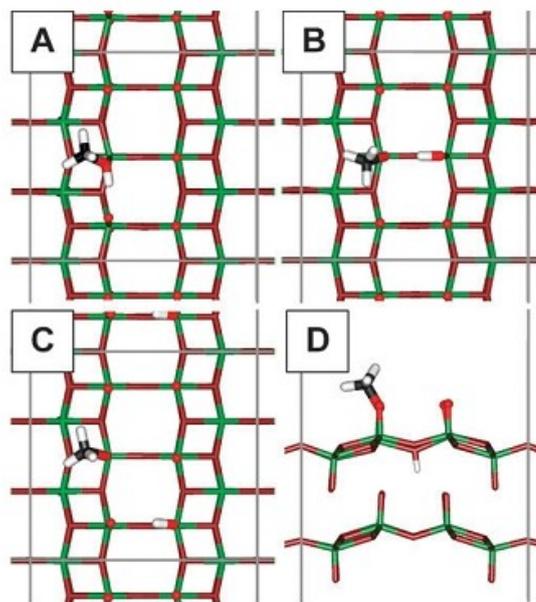


Abb.4.4.7_1: berechnete Strukturen für die Methanoladsorption auf einem Einzeldefekt^[133]

Die Energie für die dissoziative Adsorption, d.h. die Methoxygruppe bindet auf dem Defekt und das Wasserstoffatom an einem Oberflächensauerstoffatom, hängt vom Bindungsplatz des Wasserstoffatoms ab. Für die Strukturen in *Abb.4.4.7_1B*

und *C* berechnen sich Adsorptionsenergien von 0.41 eV bzw. 0.57 eV. Für die nicht gezeigte Variante, bei der das Wasserstoffatom mit der sich in [010]-Richtung befindenden Vanadylgruppe reagiert, ergibt sich eine Energie von nur 0.34 eV. In diesen drei Fällen ist der Energiegewinn der molekulare Adsorption größer als bei der dissoziativen. Lediglich die (dissoziierte) Struktur in *D*, in der das Wasserstoffatom unterhalb der Oberfläche an ein verbrückendes Sauerstoffatom bindet und dabei wahrscheinlich zusätzlich durch die Vanadylsauerstoffatome der zweiten Lage stabilisiert wird, ist energetisch gegenüber der molekularen Adsorption bevorzugt. Diese liefert eine Adsorptionsenergie von 0.67 eV, welche um 0.03 eV über dem Wert der molekularen Adsorption liegt.

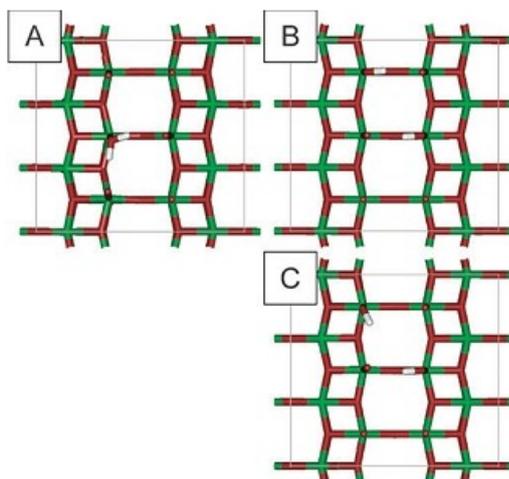


Abb.4.4.7 2: berechnete Strukturen für die Wasseradsorption auf einem Einzeldefekt^[133]

Im Fall der Wasseradsorption auf einem Einzeldefekt ist die molekulare Adsorption gegenüber der dissoziativen klar favorisiert. Die jeweils stabilste Adsorptionsgeometrie für beide Fälle ist in *Abb.4.4.7_2A* (molekular) und *B* (dissoziiert unter Ausbildung zweier Hydroxygruppen) dargestellt. Sie liefern Bindungsenergien von 0.64 eV (molekular) bzw. 0.44 eV (dissoziiert). Das bedeutet, dass die Hydroxygruppen auf der Oberfläche Wasser bilden, sobald die Temperatur hoch genug ist, um die damit verbundenen Energiebarrieren zu überwinden. Die Hydroxygruppen in *B* werden dabei durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Vanadylgruppen in der gegenüberliegenden Reihe stabilisiert.

Möglich ist auch eine Konfiguration, wie sie in *C* gezeigt wird. Dort werden durch die beiden Hydroxygruppen Wasserstoffbrückenbindungen zur gleichen Vanadylgruppe ausgebildet. Da sie allerdings nur eine Bindungsenergie von 0.36 eV aufweist, ist sie gegenüber der Situation in *B* leicht im Nachteil.

Mit dem Ziel, mehr Informationen über die Bildung des Defekttyps *B* in *Abb.4.4.2_2* (Doppeldefekt quer über die Vanadyl-doppelreihe), welcher als Einziger nach der Methanoldosierung an Häufigkeit zunimmt, zu erhalten, wurde die Adsorption von molekularem und dissoziiertem Wasser auf diesem Defekttyp untersucht. *Abb.4.4.7_3* zeigt die Adsorption eines Wassermoleküls auf einem dieser beiden Defekte. Die Bindungsenergie ist mit 0.74 eV etwas höher als auf einem Einzeldefekt (0.64 eV). Werden beide Wasserstoffatome abstrahiert und zu den benachbarten Vanadylgruppen transferiert, ergibt sich die Struktur in *B*.

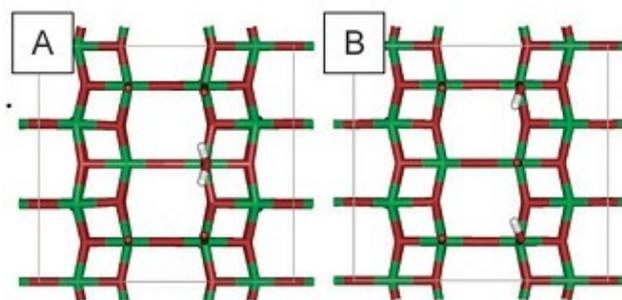


Abb.4.4.7_3: berechnete Strukturen für die Wasseradsorption auf einem Doppeldefekt^[133]

Dessen Energie beträgt aber lediglich 0.38 eV. Diese Ergebnisse liefern keinen direkten Hinweis auf den Bildungsmechanismus dieses Defekttyps, da die unterschiedlichen Bindungsenergien nicht bedeuten, dass die Wasserdessorption von einer einem Defekt benachbarten Position gegenüber anderen Positionen, wo dieses nicht der Fall ist, bevorzugt ist. Sie zeigen allerdings klar, und dieses war auch nicht unerwartet, dass das Vorhandensein eines Defektes die Adsorptionsenergien modifiziert. Dieses trifft allerdings nicht nur auf Bildungsenergien zu, sondern auch auf Reaktionsbarrieren. Daher kann man annehmen, dass die Entstehung der Typ *B* Defekte durch eine modifizierte Reaktionsbarriere zustande kommt. Die Hydroxygruppen, die bei der Methanoldissoziation gebildet werden,

können nicht direkt desorbieren, sondern müssen erst miteinander reagieren, wobei Wasser entsteht, welches dann desorbieren kann. Das Vorhandensein eines Defektes könnte die Energiebarriere für die Wasserbildung erniedrigen, sodass diese Reaktion durch die Nähe zu dem Defekt begünstigt wird. Nach der Bildung und Desorption dieses Wassermoleküls könnte dieses einen Defekt zurücklassen, der mit dem bereits vorhandenen einen Typ B Defekt ausbildet. In dem Fall würde es sich bei den Einzeldefekten um katalytische Zentren für die Wasserbildung handeln. Für diese Hypothese sind allerdings weitere Untersuchungen notwendig.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Oxide von Übergangsmetallen und speziell Vanadiumoxide besitzen als Komponenten von Katalysatoren im Bereich der heterogenen Katalyse eine sehr weite Verbreitung. Als Grund hierfür wird allgemein die Annahme mehrerer formaler Oxidationszustände (+2 bis +5 für Vanadium) und der relativ leichte Übergang zwischen ihnen angesehen. Diese Übergänge sind mit der vergleichsweise einfachen Aufnahme bzw. Abgabe von Sauerstoff verknüpft, sodass das bevorzugte Anwendungsgebiet der Vanadiumoxide im Bereich der Katalyse für Reaktionen liegt, bei denen ein Transfer von Sauerstoffatomen stattfindet. Ein Beispiel hierfür ist das Kontaktverfahren in der Schwefelsäuregewinnung, in der ein erster wichtiger Schritt die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid ist (V_2O_5 als Katalysator). Allerdings ist in vielen dieser Fälle der Katalysator ein Gemisch aus mehreren Metalloxiden, um die Reaktivität und die Selektivität einer Reaktion nochmals zu erhöhen. Ein Beispiel aus der Klasse der oxidativen Dehydrierung, die Bildung von Formaldehyd aus Methanol, wurde im Rahmen dieser Arbeit betrachtet. Hierbei wurde der Schwerpunkt allerdings nicht auf die Formaldehydbildung an sich gelegt, sondern auf einen Zwischenschritt, der Ausbildung der Methoxygruppen.

Im Zuge des Verständnisses der Komplexität einer chemischen Reaktion, die auf der Oberfläche eines (heterogen) Katalysators abläuft, ist die Verwendung eines sogenannten Modellkatalysators von großem Vorteil. Darum wurden dünne Filme von V_2O_3 und V_2O_5 verwendet, die auf einem Gold(111)-Substrat präpariert wurden [11,12,13]. Die dabei entstehenden (0001)- bzw. (001)-Oberflächen sind sehr defektarm und weisen eine vollständige Terminierung mit Vanadylgruppen (V_2O_3) bzw. Vanadyldoppelreihen (V_2O_5) auf.

Auf diesen frisch präparierten Oberflächen konnte für beide Oxide keine Formaldehydbildung nach der Methanoldosierung bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. Auch die in geringer Anzahl vorhandenen Punktdefekte dienen in diesem Fall nicht als Ausgangspunkt für die Bildung von Methoxygruppen,

wie STM-Bilder bei Raumtemperatur zeigen. Bei diesen unreaktiven Defekten handelt es sich um ganze fehlende Vanadylgruppen[54] bzw. Kohlenstoffeinlagerungen. Um die Reaktivität zu erhöhen, wurden auf beiden Oberflächen durch Elektronenbeschuss zusätzliche Defekte erzeugt. Bei diesen wird nur das Sauerstoffatom der Vanadylgruppe entfernt, sodass die darunter liegenden Vanadiumatome als reaktive Zentren dienen können.

Auf V_2O_3 bilden sich auf diesen Defekten nach der Methanoldosierung bei 100 K Methoxygruppen aus. Der dabei abstrahierte Wasserstoff reagiert mit dem Sauerstoff der benachbarten Vanadylgruppen zu Hydroxygruppen. Wird die Temperatur erhöht, können zwei dieser Hydroxygruppen kombinieren. Hierbei entsteht Wasser, welches dann desorbiert. Bei dieser Desorption entsteht ein neuer Defekt, auf dem sich wiederum eine Methoxygruppe ausbildet. Die entstehenden Hydroxygruppen kombinieren erneut, was abermals neue Defekte erzeugt. Diese selbst limitierende Kettenreaktion läuft solange ab, bis sich die Zahl der ursprünglich erzeugten Defekte verdoppelt hat. Dieser Reaktionsmechanismus wurde anhand statistischer Auswertung von STM-Bildern aufgeklärt und konnte anhand von TDS- und IRAS-Daten bestätigt werden. Die höchste Formaldehydbildungsrate wurde bei einem sehr geringen Reduktionsgrad festgestellt, d.h., bei einer Oberfläche, bei der nur bei wenigen Vanadylgruppen der Sauerstoff entfernt wurde. Daraus ergibt sich die Frage, wie die Formaldehydbildung bei einer voll reduzierten Oberfläche, welche eine Vanadiumterminierung aufweist, ablaufen würde. TDS-Experimente zeigen, dass die Methanbildung auf der voll reduzierten Oberfläche überwiegt, während auf der partiell reduzierten Oberfläche die Formaldehydbildung vorherrscht. Eine wichtige Rolle hat hierbei die Konzentration der Wasserstoffatome.

Auf der reduzierten $V_2O_5(001)$ -Oberfläche bilden sich auf den Defekten ebenfalls Methoxygruppen. Der Wasserstoff bildet wiederum Hydroxygruppen. Wärmt man die Probe auf Raumtemperatur auf, laufen die Rekombination von Methoxy- und Hydroxygruppen zu Methanol und die Kombination zweier Hydroxygruppen zu Wasser parallel ab. (Dass es sich bei dem desorbierten

Methanol nicht um molekular adsorbiertes Methanol handelt, konnte anhand von PES-Messungen nachgewiesen werden.) Das führt zu einer Abnahme des Bedeckungsgrades mit Methoxygruppen, wodurch man bei Raumtemperatur viele unbesetzte reaktive Defekte erhält. Dieses erklärt auch die geringere Formaldehydbildung verglichen mit V_2O_3 . Wenn man dagegen eine größere Menge Methanol bei Raumtemperatur dosiert, sind alle Defekte mit Methoxygruppen bedeckt, was sich auch in einer höheren Formaldehydbildung niederschlägt. Der kritische Parameter in diesem Fall ist die Konzentration der Hydroxygruppen. Je mehr von ihnen durch Wasserbildung der Oberfläche entzogen werden, desto mehr Methoxygruppen können darauf stabilisiert werden. Diese Zeitabhängigkeit konnte sehr gut anhand kinetischer Modelle reproduziert werden. Die meiste Formaldehydbildung konnte wiederum auf einer schwach reduzierten Oberfläche registriert werden. Da man bei höheren Reduktionsgraden allerdings einen Übergang in eine V_6O_{13} -Oberfläche beobachten kann, wäre es interessant, die Reaktivität dieses Vanadiumoxides zu prüfen.

Abkürzungsverzeichnis

PES: Photoelektronenspektroskopie

XPS: X-Ray (Röntgen) Photoelektronenspektroskopie

UHV: Ultrahochvakuum

QMS: Quadrupol-Massenspektrometer

LEED: Low Energy Electron Diffraction (Beugung niederenergetischer Elektronen (an Oberflächen))

STM: Scanning Tunneling Microscope (Rastertunnelmikroskop)

TDS: Thermische Desorptionsspektroskopie

DFT: Dichtefunktionaltheorie

BESSY: Berliner Elektronen-Speicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung

MIT: metal – insulator – transition (Metall – Nichtleiter – Übergang)

Literaturverzeichnis

- [1] BASF (2008): The Catalyst Group Resources "Intelligence Report"
- [2] Ertl, Gerhard (2008): Reaktionen an Oberflächen: vom Atomaren zum Komplexen (Nobel-Vortrag)13, Angewandte Chemie (Band 120), Nr. 19, Seite 3578-3590
- [3] Bielanski, A. und Haber, J. (1991): Oxygen in Catalysis, Marcel Dekker, New York
- [4] Hermann, K. und Witko, M. Theory of physical and chemical behaviour of transition metal oxides: vanadium and molybdenum oxides. In The chemical physics of solid surfaces; Woodruff, D. P., Ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 2001; Vol. 9, Oxide surfaces (Chapter 4)
- [5] Pearce, R. und Patterson, W.R. (1981): Catalysis and Chemical Processes, Wiley-Halsted, New York
- [6] Henrich, V.E. und Cox, P.A. (1994): The Surface Science Of Metal Oxides, University Press, Cambridge
- [7] Rao, C.N.R. und Raven, B. (1995): Transition Metal Oxides, VCH Publishers, New York-Weinheim-Cambridge
- [8] Burcham, L. J.; Deo, G.; Gao, X. T. und Wachs, I. E. (2000): In situ IR, Raman, and UV-Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation, Topics in Catalysis (Band 11), Nr. 1-4, Seite 85-100
- [9] Wachs, I. E. (2005): Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials, Catalysis Today (Band 100), Nr. 1-2, Seite 79-94
- [10] Hucho, C. und Jachmann, F. (2005): High elastic modulus in *c*-axis-oriented single crystal V₂O₅, Solid State Communications (Band 135), Nr. 7, Seite 440-3
- [11] Dupuis, A. C.; Abu Haija, M.; Richter, B.; Kuhlenbeck, H. und Freund, H. J. (2003): V₂O₃(0001) on Au(111) and W(110): growth, termination and electronic structure, Surface Science (Band 539), Nr. 1-3, Seite 99-112

- [12] Guimond, S. (2009): Vanadium and molybdenum oxide thin films on Au(111): growth and surface characterization, Ph.D., Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Humboldt-Universität zu Berlin
- [13] Guimond, S.; Abu Haija, M.; Kaya, S.; Lu, J.; Weissenrieder, J.; Shaikhutdinov, S.; Kuhlenbeck, H.; Freund, H. J.; Dobler, J. und Sauer, J. (2006): Vanadium oxide surfaces and supported vanadium oxide nanoparticles, Topics in Catalysis (Band 38), Nr. 1-3, Seite 117-125
- [14] Liu, X. Y.; Madix, R. J. und Friend, C. M. (2008): Unraveling molecular transformations on surfaces: a critical comparison of oxidation reactions on coinage metals, Chemical Society Reviews (Band 37), Nr. 10, Seite 2243-2261
- [15] Feulner, P. und Menzel, D. (1980): Simple Ways to Improve Flash Desorption Measurements from Single-Crystal Surfaces, Journal of Vacuum Science & Technology (Band 17), Nr. 2, Seite 662-663
- [16] Stempel, S. (1998): Nukleation, Wachstum und Struktur kleiner Metallpartikel auf einer geordneten Aluminiumoxidunterlage, Ph.D., Fachbereich Chemie, Freie Universität Berlin
- [17] Creveling, L.; Luo, H. L. und Knapp, G. S. (1967): Ferromagnetism in Au₄V, Physical Review Letters (Band 18), Nr. 20, Seite 851
- [18] Carter, C. B. und Hwang, R. Q. (1995): Dislocations and the reconstruction of (111)fcc metal-surfaces, Physical Review B (Band 51), Nr. 7, Seite 4730-4733
- [19] Narasimhan, S. und Vanderbilt, D. (1992): Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au(111), Physical Review Letters (Band 69), Nr. 10, Seite 1564-1567
- [20] Barth, J. V.; Brune, H.; Ertl, G. und Behm, R. J. (1990): Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface - atomic-structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface-defects, Physical Review B (Band 42), Nr. 15, Seite 9307-9318
- [21] Woll, C.; Chiang, S.; Wilson, R. J. und Lippel, P. H. (1989): Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy, Physical Review B (Band 39), Nr. 11, Seite 7988-7991

- [22] Binning, G.; Rohrer, H.; Gerber, C. und Weibel, E. (1982): Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters* (Band 49), Nr. 1, Seite 57-61
- [23] Bonnell, D. A. (1998): Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of oxide surfaces, *Progress in Surface Science* (Band 57), Nr. 3, Seite 187-252
- [24] Hofer, W. A.; Foster, A. S. und Shluger, A. L. (2003): Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale, *Reviews of Modern Physics* (Band 75), Nr. 4, Seite 1287-1331
- [25] Wiesendanger, R. und Guntherodt, H. J. (1997): Scanning tunneling microscopy III; theory of STM and related scanning probe methods; 2 ed., Eds. Auflage, Springer-Verlag: New York
- [26] Hartmann, U. (2007): Rastersondenverfahren
- [27] Martin, Richard M. (1972): Piezoelectricity, *Physical Review B* (Band 5), Nr. 4, Seite 1607
- [28] Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J. M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J. und Baro, A. M. (2007): WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev Sci Instrum* (Band 78), Nr. 1, Seite 013705
- [29] Briggs, D. und Seah, M.P. (1990): Practical Surface Analysis, Volume - Auger and x-ray photoelectron spectroscopyI, John Wiley & Sons, Chichester
- [30] Ertl, G. und Kupperts, J. (1986): Low energy electrons and surface chemistry, 2 ed., Wiley-VCH
- [31] Hüfner, S. (2003): Photoelectron spectroscopy, principles and applications; 3 ed., Springer-Verlag: New York
- [32] Sawatzky, G. A. und Post, D. (1979): X-ray photoelectron and auger-spectroscopy study of some vanadium-oxides, *Physical Review B* (Band 20), Nr. 4, Seite 1546-1555

- [33] Silversmit, G.; Depla, D.; Poelman, H.; Marin, G. B. und De Gryse, R. (2004): Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V5+ to V0+), *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (Band 135), Nr. 2-3, Seite 167-175
- [34] Seah, M. P. und Dench, W. A. (1979): Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surface and Interface Analysis*|*Surface and Interface Analysis* (Band 1), Nr. 1, Seite 2-11
- [35] Zangwill, A. (1988): *Physics at surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge Cambridgeshire; New York
- [36] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E. und Bomben, K. D. (1992): *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie (USA)
- [37] Shirley, D. A. (1972): High-resolution x-ray photoemission spectrum of valence bands of gold, *Physical Review B* (Band 5), Nr. 12, Seite 4709-&
- [38] Fairley, N. CasaXPS version 2.3.14; Casa Software Ltd 1999-2008
- [39] Heinz, K. (1995): Leed and dleed as modern tools for quantitative surface-structure determination, *Reports on Progress in Physics* (Band 58), Nr. 6, Seite 637-704
- [40] Redhead, P. A. (1962): Thermal desorption of gases, *Vacuum* (Band 12), Nr. 4, Seite 203-211
- [41] Nagai, K. (1986): A simple rate-equation useful for adsorption systems - analyses of thermal-desorption spectra,*Surface Science* (Band 176), Nr. 1-2, Seite 193-218
- [42] Niemantsverdriet, J. W.; Markert, K. und Wandelt, K. (1988): The compensation effect and the manifestation of lateral interactions in thermal-desorption spectroscopy, *Applied Surface Science* (Band 31), Nr. 2, Seite 211-219
- [43] Pfuner, F.; Schoiswohl, J.; Sock, M.; Surnev, S.; Ramsey, M. G. und Netzer, F. P. (2005): The metal-insulator transition in V2O3(0001) thin films: surface termination effects, *Journal of Physics-Condensed Matter* (Band 17), Nr. 26, Seite 4035-4047

- [44] Mott, N. (1990): Metal-Insulator Transitions, 2.ed, Taylor&Francis, Bristol
- [45] Moon, R. M. (1970): Antiferromagnetism in V₂O₃, Journal of Applied Physics (Band 41), Nr. 3, Seite 883-&
- [46] Dupuis, A. C. (2002): V₂O₃(0001) / Au(111) and / W(110): Growth, Electronic Structure and Adsorption Properties, Ph. D. Thesis, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Humboldt Universität zu Berlin, Berlin
- [47] Haija, M. A. (2006): The Surface Structure And The Chemical Activity Of V₂O₃(0001) Model Catalysts, Ph.D. thesis, Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften, Technische Universität Berlin
- [48] Czekaj, I.; Witko, M. und Hermann, K. (2003): Structure and electronic properties of the V₂O₃(0001) surface: ab initio density functional theory cluster studies, Surface Science (Band 525), Nr. 1-3, Seite 46-56
- [49] Zimmermann, R.; Claessen, R.; Reinert, F.; Steiner, P. und Hufner, S. (1998): Strong hybridization in vanadium oxides: evidence from photoemission and absorption spectroscopy, Journal of Physics-Condensed Matter (Band 10), Nr. 25, Seite 5697-5716
- [50] Czekaj, I.; Hermann, K. und Witko, M. (2003): Relaxation and electronic structure of the V₂O₃(0001) surface: ab initio cluster model studies, Surface Science (Band 525), Nr. 1-3, Seite 33-45
- [51] Czekaj, I.; Hermann, K. und Witko, M. (2003): Ab initio density functional theory studies on oxygen stabilization at the V₂O₃(0001) surface, Surface Science (Band 545), Nr. 1-2, Seite 85-98
- [52] Rohr, F.; Baumer, M.; Freund, H. J.; Mejias, J. A.; Staemmler, V.; Muller, S.; Hammer, L. und Heinz, K. (1997): Strong relaxations at the Cr₂O₃(0001) surface as determined via low-energy electron diffraction and molecular dynamics simulations, Surface Science (Band 372), Nr. 1-3, Seite L291-L297
- [53] Kresse, G.; Surnev, S.; Schoiswohl, J. und Netzer, F. P. (2004): V₂O₃(0001) surface terminations: a density functional study, Surface Science (Band 555), Nr. 1-3, Seite 118-134

- [54] Schoiswohl, J.; Sock, M.; Surnev, S.; Ramsey, M. G.; Netzer, F. P.; Kresse, G. und Andersen, J. N. (2004): V₂O₃(0001) surface terminations: from oxygen- to vanadium-rich, *Surface Science* (Band 555), Nr. 1-3, Seite 101-117
- [55] Tasker, P. W. (1979): Stability of ionic-crystal surfaces, *Journal of Physics C-Solid State Physics* (Band 12), Nr. 22, Seite 4977-4984
- [56] Todorova, T. K.; Ganduglia-Pirovano, M. V. und Sauer, J. (2005): Vanadium oxides on aluminum oxide supports. 1. Surface termination and reducibility of vanadia films on alpha-Al₂O₃(0001), *Journal of Physical Chemistry B* (Band 109), Nr. 49, Seite 23523-23531
- [57] Knotek, M. L. und Feibelman, P. J. (1978): Ion desorption by core-hole auger decay, *Physical Review Letters* (Band 40), Nr. 14, Seite 964-967
- [58] Madey, T. E. und Yates, J. T. (1971): Electron-stimulated desorption as a tool for studies of chemisorption - review, *Journal of Vacuum Science & Technology* (Band 8), Nr. 4, Seite 525-&
- [59] Bandara, A.; Abu-Haija, M.; Hobel, F.; Kuhlenbeck, H.; Rupprechter, G. und Freund, H. J. (2007): Molecular adsorption on V₂O₃(0001)/Au(111) surfaces, *Topics in Catalysis* (Band 46), Nr. 1-2, Seite 223-230
- [60] Kuhlenbeck, H.; Haija, M. A.; Guimond, S.; Uhl, A. und Freund, H. J. (2006): Adsorption of water on thin V₂O₃/(0001) films, *Surface Science* (Band 600), Nr. 5, Seite 1040-7
- [61] Romanyshyn, Y.; Guimond, S.; Kuhlenbeck, H.; Kaya, S.; Blum, R. P.; Niehus, H.; Shaikhutdinov, S.; Simic-Milosevic, V.; Nilius, N.; Freund, H. J.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Fortrie, R.; Dobler, J. und Sauer, J. (2008): Selectivity in Methanol Oxidation as Studied on Model Systems Involving Vanadium Oxides, *Topics in Catalysis* (Band 50), Nr. 1-4, Seite 106-115
- [62] Schoiswohl, J.; Tzvetkov, G.; Pfuner, F.; Ramsey, M. G.; Surnev, S. und Netzer, F. P. (2006): Reactivity of V₂O₃(0001) surfaces: molecular vs dissociative adsorption of water, *Physical Chemistry Chemical Physics* (Band 8), Nr. 13, Seite 1614-1623
- [63] Demeter, M.; Neumann, M. und Reichelt, W. (2000): Mixed-valence vanadium oxides studied by XPS, *Surface Science* (Band 454), Seite 41-44

- [64] Mendialdua, J.; Casanova, R. und Barbaux, Y. (1995): Xps Studies of V₂O₅, V₆O₁₃, V₂O and V₂O₃, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (Band 71), Nr. 3, Seite 249-261
- [65] Loehman, R. E.; Rao, C. N. R. und Honig, J. M. (1969): Crystallography and defect chemistry of solid solutions of vanadium and titanium oxides, *Journal of Physical Chemistry* (Band 73), Nr. 6, Seite 1781-&
- [66] Barteau, M. A. (1996): Organic reactions at well-defined oxide surfaces, *Chemical Reviews* (Band 96), Nr. 4, Seite 1413-1430
- [67] Kim, K. S. und Barteau, M. A. (1989): Reactions of methanol on TiO₂(001) single-crystal surfaces, *Surface Science* (Band 223), Nr. 1-2, Seite 13-32
- [68] Namai, Y.; Fukui, K. und Iwasawa, Y. (2004): The dynamic behaviour of CH₃OH and NO₂ adsorbed on CeO₂(111) studied by noncontact atomic force microscopy, *Nanotechnology* (Band 15), Nr. 2, Seite S49-S54
- [69] Vohs, J. M. und Barteau, M. A. (1986): Conversion of methanol, formaldehyde and formic-acid on the polar faces of zinc-oxide, *Surface Science* (Band 176), Nr. 1-2, Seite 91-114
- [70] Tatibouet, J. M. (1997): Methanol oxidation as a catalytic surface probe, *Applied Catalysis a-General* (Band 148), Nr. 2, Seite 213-252
- [71] Gercher, V. A.; Cox, D. F. und Themlin, J. M. (1994): Oxygen-vacancy-controlled chemistry on a metal-oxide surface - methanol dissociation and oxidation on SnO₂(110), *Surface Science* (Band 306), Nr. 3, Seite 279-293
- [72] Akhter, S.; Cheng, W. H.; Lui, K. und Kung, H. H. (1984): Decomposition methanol, formaldehyde, and formic-acid on nonpolar (101baro), stepped (505bari), and (0001) surfaces of ZnO by temperature-programmed decomposition, *Journal of Catalysis* (Band 85), Nr. 2, Seite 437-456
- [73] Au, C. T.; Hirsch, W. und Hirschwald, W. (1989): Adsorption and interaction of methanol with zinc-oxide - single-crystal faces and zinc-oxide copper catalyst surfaces studied by photoelectron-spectroscopy (xps and ups), *Surface Science* (Band 221), Nr. 1-2, Seite 113-130
- [74] Cheng, W. H.; Akhter, S. und Kung, H. H. (1983): Structure sensitivity in methanol decomposition on ZnO single-crystal surfaces, *Journal of Catalysis* (Band 82), Nr. 2, Seite 341-350

- [75] Vest, M. A.; Lui, K. C. und Kung, H. H. (1989): Catalytic decomposition of methanol on ZnO single-crystal surfaces at low and near-atmospheric pressures, *Journal of Catalysis* (Band 120), Nr. 1, Seite 231-255
- [76] Mullins, D. R.; Robbins, M. D. und Zhou, J. (2006): Adsorption and reaction of methanol on thin-film cerium oxide, *Surface Science* (Band 600), Nr. 7, Seite 1547-1558
- [77] Zhou, J. und Mullins, D. R. (2006): Rh-promoted methanol decomposition on cerium oxide thin films, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 110), Nr. 32, Seite 15994-16002
- [78] Resini, C.; Montanari, T.; Busca, G.; Jehng, J. M. und Wachs, I. E. (2005): Comparison of alcohol and alkane oxidative dehydrogenation reactions over supported vanadium oxide catalysts: in situ infrared, Raman and UV-vis spectroscopic studies of surface alkoxide intermediates and of their surface chemistry, *Catalysis Today* (Band 99), Nr. 1-2, Seite 105-114
- [79] Dobler, J.; Pritzsche, M. und Sauer, J. (2005): Oxidation of methanol to formaldehyde on supported vanadium oxide catalysts compared to gas phase molecules, *Journal of the American Chemical Society* (Band 127), Nr. 31, Seite 10861-10868
- [80] Guimond, S.; Gobke, D.; Romanyshyn, Y.; Sturm, J. M.; Naschitzki, M.; Kuhlenbeck, H. und Freund, H. J. (2008): Growth and characterization of ultrathin V₂O_y (y approximate to 5) films on Au(111), *Journal of Physical Chemistry C* (Band 112), Nr. 32, Seite 12363-12373
- [81] Guimond, S.; Sturm, J. M.; Gobke, D.; Romanyshyn, Y.; Naschitzki, M.; Kuhlenbeck, H. und Freund, H. J. (2008): Well-ordered V₂O₅(001) thin films on Au(111): Growth and thermal stability, *Journal of Physical Chemistry C* (Band 112), Nr. 31, Seite 11835-11846
- [82] Wong, G. S.; Kragten, D. D. und Vohs, J. M. (2001): The oxidation of methanol to formaldehyde on TiO₂(110)-supported vanadia films, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 105), Nr. 7, Seite 1366-1373
- [83] Lee, W. T.; Thomas, F. und Masel, R. I. (1998): Methanol oxidation on (2x1)Pt(110): does the C-O or O-H bond break first?, *Surface Science* (Band 418), Nr. 2, Seite 479-483

- [84] Lee, W. T. und Masel, R. I. (1995): Intrinsic activation barriers for a prototype hydrogenolysis reaction $D+C_2H_6 \rightarrow DCH_3+CH_3$ in C-3-NU symmetry, *Journal of Physical Chemistry* (Band 99), Nr. 23, Seite 9363-9367
- [85] Romanyshyn, Y.; Guimond, S.; Göbke, D.; Sturm, J. M.; Kuhlenbeck, H.; Dobler, J.; Reinhardt, U.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Sauer, J. und Freund, H.J. Methanol adsorption on $V_2O_3(0001)$, in preparation
- [86] Mudalige, K. und Trenary, M. (2002): Identification of formate from methanol oxidation on Cu(100) with infrared spectroscopy, *Surface Science* (Band 504), Nr. 1-3, Seite 208-214
- [87] de Barros, R. B.; Garcia, A. R. und Ilharco, L. M. (2003): Reactivity of methanol on clean Ru(001) studied by RAIRS: effect of deuterium substitution, *Surface Science* (Band 532), Seite 185-190
- [88] Andersson, M. P.; Uvdal, P. und MacKerell, A. D. (2002): Fundamental, binary combination, and overtone modes in methoxy adsorbed on Cu(100): Infrared spectroscopy and ab initio calculations, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 106), Nr. 20, Seite 5200-5211
- [89] Goebke, D.; Romanyshyn, Y.; Guimond, S.; Sturm, J. M.; Kuhlenbeck, H.; Dobler, J.; Reinhardt, U.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Sauer, J. und Freund, H. J. (2009): Formaldehyde Formation on Vanadium Oxide Surfaces $V_2O_3(0001)$ and $V_2O_5(001)$: How does the Stable Methoxy Intermediate Form?, *Angewandte Chemie-International Edition* (Band 48), Nr. 20, Seite 3695-3698
- [90] Thiel, P. A. und Madey, T. E. (1987): The interaction of water with solid-surfaces - fundamental-aspects, *Surface Science Reports* (Band 7), Nr. 6-8, Seite 211-385
- [91] Giordano, L.; Goniakowski, J. und Suzanne, J. (1998): Partial dissociation of water molecules in the (3 x 2) water monolayer deposited on the MgO (100) surface, *Physical Review Letters* (Band 81), Nr. 6, Seite 1271-1273
- [92] Wendt, S.; Schaub, R.; Matthiesen, J.; Vestergaard, E. K.; Wahlstrom, E.; Rasmussen, M. D.; Thostrup, P.; Molina, L. M.; Laegsgaard, E.; Stensgaard, I.; Hammer, B. und Besenbacher, F. (2005): Oxygen vacancies on $TiO_2(110)$ and their interaction with H_2O and O_2 : A combined high-resolution STM and DFT study, *Surface Science* (Band 598), Nr. 1-3, Seite 226-245

- [93] Kroger, E. A.; Sayago, D. I.; Allegretti, F.; Knight, M. J.; Polcik, M.; Unterberger, W.; Lerotholi, T. J.; Hogan, K. A.; Lamont, C. L. A.; Cavalleri, M.; Hermann, K. und Woodruff, D. P. (2008): The local structure of OH species on the V₂O₃(0001) surface: A scanned-energy mode photoelectron diffraction study, *Surface Science* (Band 602), Nr. 6, Seite 1267-1279
- [94] Watson, D. T. P.; Titmuss, S. und King, D. A. (2002): Surface products of the dissociative adsorption of methane on Pt{110}-(1 x 2), *Surface Science* (Band 505), Nr. 1-3, Seite 49-57
- [95] Wu, G.; Bartlett, B. und Tysoe, W. T. (1997): The surface chemistry of ethylene adsorbed on Mo(100), oxygen-covered Mo(100) and MoO₂, *Surface Science* (Band 383), Nr. 1, Seite 57-68
- [96] Zaera, F. und Chrysostomou, D. (2000): Propylene on Pt(111) II. Hydrogenation, dehydrogenation, and H-D exchange, *Surface Science* (Band 457), Nr. 1-2, Seite 89-108
- [97] Busca, G.; Finocchio, E.; Ramis, G. und Ricchiardi, G. (1996): On the role of acidity in catalytic oxidation, *Catalysis Today* (Band 32), Nr. 1-4, Seite 133-143
- [98] Fujita, Y.; Miyazaki, K. und Tatsuyama, C. (1985): On the electrochromism of evaporated V₂O₅ films, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers* (Band 24), Nr. 8, Seite 1082-1086
- [99] Nagase, K.; Shimizu, Y.; Miura, N. und Yamazoe, N. (1992): Electrochromism of vanadium-titanium oxide thin-films prepared by spin-coating method, *Applied Physics Letters* (Band 61), Nr. 3, Seite 243-245
- [100] Lee, S. H.; Liu, P.; Tracy, C. E. und Benson, D. K. (1999): All-solid-state rocking chair lithium battery on a flexible Al substrate, *Electrochemical and Solid State Letters* (Band 2), Nr. 9, Seite 425-427
- [101] Grzybowska-Swierkosz, B. (1997): Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons, *Applied Catalysis a-General* (Band 157), Nr. 1-2, Seite 263-310
- [102] Wachs, I. E. und Weckhuysen, B. M. (1997): Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports, *Applied Catalysis a-General* (Band 157), Nr. 1-2, Seite 67-90

- [103] Weckhuysen, B. M. und Keller, D. E. (2003): Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis, *Catalysis Today* (Band 78), Nr. 1-4, Seite 25-46
- [104] Wachs, I. E. (1996): Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts, *Catalysis Today* (Band 27), Nr. 3-4, Seite 437-455
- [105] Baron, M.; Abbott, H.; Bondarchuk, O.; Stacchiola, D.; Uhl, A.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J.; Popa, C.; Ganduglia-Pirovano, M. V. und Sauer, J. (2009): Resolving the Atomic Structure of Vanadia Monolayer Catalysts: Monomers, Trimers, and Oligomers on Ceria, *Angewandte Chemie-International Edition* (Band 48), Nr. 43, Seite 8006-8009
- [106] Bruckner, W.; Oppermann, H.; Reichelt, W.; Terukow, J.I.; Tschudnowski, F.A. und Wolf, E. (1983): *Vanadiumoxide*; Berlin
- [107] Enjalbert, R. und Galy, J. (1986): A refinement of the structure of V₂O₅, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* (Band 42), Seite 1467-1469
- [108] Haber, J.; Witko, M. und Tokarz, R. (1997): Vanadium pentoxide .1. Structures and properties, *Applied Catalysis a-General* (Band 157), Nr. 1-2, Seite 3-22
- [109] Bystrom, A.; Wilhelmi, K. A. und Brotzen, O. (1950): Vanadium pentoxide - a compound with 5-coordinated vanadium atoms, *Acta Chemica Scandinavica* (Band 4), Nr. 7, Seite 1119-1130
- [110] Eyert, V. und Höck, K. H. (1998): Electronic structure of V₂O₅: Role of octahedral deformations, *Physical Review B* (Band 57), Nr. 20, Seite 12727
- [111] Silversmit, G.; Poelman, H. und De Gryse, R. (2004): Influence of magnetron deposition parameters on the stoichiometry of sputtered V₂O₅ films, *Surface and Interface Analysis* (Band 36), Nr. 8, Seite 1163-1166
- [112] Wang, X. J.; Li, H. D.; Fei, Y. J.; Wang, X.; Xiong, Y. Y.; Nie, Y. X. und Feng, K. A. (2001): XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science* (Band 177), Nr. 1-2, Seite 8-14

- [113] Groult, H.; Balnois, E.; Mantoux, A.; Le Van, K. und Lincot, D. (2006): Two-dimensional recrystallisation processes of nanometric vanadium oxide thin films grown by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD) evidenced by AFM, *Applied Surface Science* (Band 252), Nr. 16, Seite 5917-5925
- [114] Bouzidi, A.; Benramdane, N.; Nakrela, A.; Mathieu, C.; Khelifa, B.; Desfeux, R. und Da Costa, A. (2002): First synthesis of vanadium oxide thin films by spray pyrolysis technique, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* (Band 95), Nr. 2, Seite 141-147
- [115] Madix, R. J.; Biener, J.; Baumer, M. und Dinger, A. (1999): The growth of vanadium oxide on alumina and titania single crystal surfaces, *Faraday Discussions*, Nr. 114, Seite 67-84
- [116] Magg, N.; Giorgi, J. B.; Schroeder, T.; Baumer, M. und Freund, H. J. (2002): Model catalyst studies on vanadia particles deposited onto a thin-film alumina support. 1. Structural characterization, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 106), Nr. 34, Seite 8756-8761
- [117] Wong, G. S.; Concepcion, M. R. und Vohs, J. M. (2003): Reactivity of monolayer V₂O₅ films on TiO₂(110) produced via the oxidation of vapor-deposited vanadium, *Surface Science* (Band 526), Nr. 3, Seite 211-218
- [118] Colpaert, M. N.; Clauws, P.; Fiermans, L. und Vennik, J. (1973): Thermal and low-energy electron-bombardment induced oxygen loss of V₂O₅ single-crystals - transition into V₆O₁₃, *Surface Science* (Band 36), Nr. 2, Seite 513-525
- [119] Zhang, Z. M. und Henrich, V. E. (1994): Surface electronic-structure of V₂O₅(001) - defect states and chemisorption, *Surface Science* (Band 321), Nr. 1-2, Seite 133-144
- [120] Ganduglia-Pirovano, M. V. und Sauer, J. (2004): Stability of reduced V₂O₅(001) surfaces, *Physical Review B* (Band 70), Nr. 4
- [121] Sauer, J. und Dobler, J. (2004): Structure and reactivity of V₂O₅: bulk solid, nanosized clusters, species supported on silica and alumina, cluster cations and anions, *Dalton Transactions*, Nr. 19, Seite 3116-3121

- [122] Hermann, K.; Witko, M.; Druzinic, R. und Tokarz, R. (2001): Oxygen vacancies at oxide surfaces: ab initio density functional theory studies on vanadium pentoxide, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* (Band 72), Nr. 4, Seite 429-442
- [123] Heber, M. und Grunert, W. (2000): Application of ultraviolet photoelectron spectroscopy in the surface characterization of polycrystalline oxide catalysts. 2. Depth variation of the reduction degree in the surface region of partially reduced V₂O₅, *Journal of Physical Chemistry B* (Band 104), Nr. 22, Seite 5288-5297
- [124] Smith, R. L.; Rohrer, G. S.; Lee, K. S.; Seo, D. K. und Whangbo, M. H. (1996): A scanning probe microscopy study of the (001) surfaces of V₂O₅ and V₆O₁₃, *Surface Science* (Band 367), Nr. 1, Seite 87-95
- [125] Blum, R. P.; Niehus, H.; Hucho, C.; Fortrie, R.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Sauer, J.; Shaikhutdinov, S. und Freund, H. J. (2007): Surface metal-insulator transition on a vanadium pentoxide (001) single crystal, *Physical Review Letters* (Band 99), Nr. 22
- [126] Wang, Q. G. und Madix, R. J. (2002): Partial oxidation of methanol to formaldehyde on a model supported monolayer vanadia catalyst: vanadia on TiO₂(110), *Surface Science* (Band 496), Nr. 1-2, Seite 51-63
- [127] Feng, T. und Vohs, J. M. (2004): A TPD study of the partial oxidation of methanol to formaldehyde on CeO₂-supported vanadium oxide, *Journal of Catalysis* (Band 221), Nr. 2, Seite 619-629
- [128] Wang, Q. G. und Madix, R. J. (2001): Preparation and reactions of V₂O₅ supported on TiO₂(110), *Surface Science* (Band 474), Nr. 1-3, Seite L213-L216
- [129] Ammon, C.; Bayer, A.; Held, G.; Richter, B.; Schmidt, T. und Steinruck, H. P. (2002): Dissociation and oxidation of methanol on Cu(110), *Surface Science* (Band 507), Seite 845-850
- [130] Dillingham, T. R. und Cornelison, D. M. (1999): A study of solid CO₂ / H₂O and CO₂ / CH₃OH by XPS, *Surface Science Spectra|Surface Science Spectra* (Band 6), Nr. 2, Seite 146-52
- [131] Idriss, H.; Kim, K. S. und Barteau, M. A. (1992): Surface-dependent pathways for formaldehyde oxidation and reduction on TiO₂(001), *Surface Science* (Band 262), Nr. 1-2, Seite 113-127

- [132] Burcham, L. J. und Wachs, I. E. (1999): The origin of the support effect in supported metal oxide catalysts: in situ infrared and kinetic studies during methanol oxidation, *Catalysis Today* (Band 49), Nr. 4, Seite 467-484
- [133] Sturm, J. M.; Gobke, D.; Kuhlenbeck, H.; Dobler, J.; Reinhardt, U.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Sauer, J. und Freund, H. J. (2009): Partial oxidation of methanol on well-ordered V₂O₅(001)/Au(111) thin films, *Physical Chemistry Chemical Physics* (Band 11), Nr. 17, Seite 3290-3299

Veröffentlichungen

1. S. Guimond, **D. Göbke**, Y. Romanyshyn, J. M. Sturm, M. Naschitzki, H. Kuhlenbeck und H. -J. Freund, Growth and characterization of ultrathin V_2O_y ($y \sim 5$) films on Au(111), *J. Phys. Chem. C* **112**, 12363-12373 (2008)
2. S. Guimond, J. M. Sturm, **D. Göbke**, Y. Romanyshyn, M. Naschitzki, H. Kuhlenbeck und H. -J. Freund, Well ordered $V_2O_5(001)$ thin films on Au(111): Growth and thermal stability, *J. Phys. Chem. C* **112**, 11835-11846 (2008)
3. J. M. Sturm, **D. Göbke**, H. Kuhlenbeck, J. Döbler, U. Reinhardt, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer und H. -J. Freund, Partial oxidation of methanol on well-ordered $V_2O_5(001)/Au(111)$ thin films, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 3290-3299 (2009)
4. **D. Göbke**, Y. Romanyshyn, S. Guimond, J. M. Sturm, H. Kuhlenbeck, J. Döbler, U. Reinhardt, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, H. -J. Freund, Formaldehyde Formation on Vanadium Oxide Surfaces $V_2O_3(0001)$ and $V_2O_5(001)$: How does the Stable Methoxy Intermediate Form?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 3695-2698 (2009)
5. **D. Göbke**, Y. Romanyshyn, S. Guimond, J. M. Sturm, H. Kuhlenbeck, J. Döbler, U. Reinhardt, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, H. -J. Freund, Formaldehydbildung auf den Vanadiumoxidoberflächen $V_2O_3(0001)$ und V_2O_5 : Wie bildet sich der stabile Methoxy-Zwischenzustand?, *Angew. Chem.*, **121**, 3750-3753 (2009)
6. Y. Romanshyn, S. Guimond, **D. Göbke**, J. M. Sturm, H. Kuhlenbeck, J. Döbler, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, H. -J. Freund, Methanol adsorption on $V_2O_3(0001)$, *in Vorbereitung*

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt habe.

Berlin, den 15.01.2010