

**Strukturbildung ultradünner  
Vanadiumoxid-Schichten bei der  
katalytischen Oxidation von Methanol  
an Rh(111)**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) genehmigte Dissertation

von

Martin Hesse, Dipl.-Chem.

geboren am 04.03.1984 in Einbeck

2019

Referent: Prof. Dr. Ronald Imbihl

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Pfnür

Datum der Prüfung: 26.04.2019

## Abstract

The catalytic model system Rh(111)/VO<sub>x</sub>/CH<sub>3</sub>OH+O<sub>2</sub> was investigated to study the interactions of metal-oxide-supported catalysts under reaction conditions. Under reaction conditions macroscopic pattern formation causing the development of stripes and circular islands in a self organization process was observed. The VO<sub>x</sub>-Islands containing a substructure were characterized in the 10<sup>-7</sup>-10<sup>-4</sup> mbar pressure range and at temperatures up to 750°C by means of photo emission electron microscopy (PEEM), low energy electron diffraction (LEED), Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron microscopy (SPELEEM). Reaction rate measurements performed with a quadrupole mass spectrometer (QMS) showed that the catalytic activity for the formaldehyde production depends on the V-coverage ( $\theta_V$ ). Temperature programmed reaction spectra demonstrated a rapid increase of the formaldehyde-signal, which took place simultaneously to the reactions-induced redistribution of VO<sub>x</sub>.

Circular VO<sub>x</sub>-islands which were within a critical distance of ~100 μm were moving towards each other under reaction conditions and coalesced. A polymerization-depolymerization-Mechanism (PDM) was proposed to describe the migration and coalescence-processes. By means of in-situ SPELEEM-investigations the structural and chemical composition of the VO<sub>x</sub>-islands under reaction conditions was determined. In particular, it was shown that an oxygen-gradient exists around the VO<sub>x</sub>-islands. Also, a small coverage of vanadium is found on the bare metal surface which is attributed to V<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-clusters. This confirms the assumptions essential for the PDM to operate.

**Keywords:** rhodium, vanadium, VO<sub>x</sub>-islands, ultrathin films, methanol oxidation, PEEM, LEED, AES, QMS, XPS, self organization, pattern formation

# Kurzzusammenfassung

Für die Untersuchung von Metall-Oxid-Träger-Wechselwirkungen wurde das katalytische Modellsystem Rh(111)/VOx/CH<sub>3</sub>OH+O<sub>2</sub> ausgewählt. Unter Reaktionsbedingungen wurden aus Selbstorganisationsvorgängen resultierende makroskopische Strukturbildungen in Form von Streifen- und runden Inseln beobachtet. Die VOx-Inseln, welche eine Substruktur aufweisen, wurden im Druckbereich zwischen 10<sup>-7</sup>-10<sup>-4</sup> mbar und Temperaturen bis 750°C mittels Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM), der Beugung energiearmer Elektronen (LEED), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Niederenergie-Elektronenmikroskopie (SPELEEM) charakterisiert. Durch Ratenmessungen mittels Quadrupolmassenspektrometrie (QMS) wurde gezeigt, dass die katalytische Aktivität der Formaldehydbildung vom Vanadium-Bedeckungsgrad ( $\theta_V$ ) abhängt. In Temperaturspektren wurden sprunghafte Anstiege der Formaldehydbildung beobachtet, die parallel zu den reaktions-induzierten Umstrukturierungen erfolgten.

Unter Reaktionsbedingungen bewegen sich die runden VOx-Inseln aufeinander zu und verschmelzen. Für die Beschreibung der Migrations- und Koaleszenzvorgänge wurde ein Polymerisation-Depolymerisations-Mechanismus (DPM) entwickelt. Mithilfe von in-situ SPELEEM-Untersuchungen wurde eine chemische und strukturelle Charakterisierung der VOx-Inseln durchgeführt. Dabei wurde ein postulierter Sauerstoff-Gradient sowie eine kleine Vanadium-Konzentration außerhalb der VOx-Inseln nachgewiesen, die freien V<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Clustern zugeordnet werden. Damit wurden die wesentlichen Annahmen des DPM bestätigt.

**Schlüsselwörter:** Rhodium, Vanadium, VOx-Inseln, ultradünne Schichten, Methanol-Oxidation, PEEM, LEED, AES, QMS, XPS, Selbstorganisation, Musterbildung

Für meine wundervollen Mädels

Olga und Mila

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Verfahren zur Erzeugung ultradünner Schichten	4
2.2	Schichtwachstumsmodelle	5
2.3	Schichtwachstum von Metalloxiden	8
2.4	Reaktionsschritte der Heterogenen Katalyse	10
2.4.1	Sauerstoff-Adsorption auf Rh(111)	10
2.4.2	Desorption von Sauerstoff	13
2.4.3	Methanol-Adsorption auf Rh(111)	13
2.4.4	Methanol-Adsorption auf dünnen Vanadiumoxid-Filmen	14
2.4.5	Selektivität der Methanol-Oxidation	14
2.5	Struktureller Aufbau ultradünner VO <sub>x</sub> -Schichten	16
<b>3.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>18</b>
3.1	Ultrahochvakuumkammer Hannover	18
3.2	Analysetechniken Hannover	20
3.2.1	Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM)	20
3.2.2	Beugung energiearmer Elektronen (LEED)	22
3.2.3	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	24
3.2.4	Quadrupolmassenspektrometrie (QMS)	27
3.3	SPELEEM Elettra	28
3.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	30
<b>4.</b>	<b>Wachstum ultradünner V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Filme auf Rh(111)</b>	<b>32</b>
4.1	Präparierung der Rh(111)-Oberfläche	32
4.2	Erzeugung ultradünner Vanadiumoxid-Schichten	32
4.3	Untersuchungen des Aufdampfprozesses mittels AES	33
4.3.1	Annahmen für die AES-Monolagenkalibrierung	33
4.3.2	Chemische Zusammensetzung beim Aufdampfprozess	34
4.3.3	Monolagenkalibrierung	35
4.4	LEED-Untersuchungen des Aufdampfprozesses	37
4.4.1	LEED-Untersuchungen nach Aufdampfschritten	38
4.4.2	Simultane LEED-Untersuchungen beim Aufdampfprozess	40
4.5	Ergebnisse des Wachstums ultradünner Vanadiumoxid-Nanostrukturen	42

<b>5</b>	<b>Methanol-Oxidation auf Rh(111)/VOx</b>	45
5.1	Reaktionsprodukte	45
5.2	Temperatur-programmierte Reaktion	46
5.2.1	Reaktionsschritte der Methanol-Oxidation auf Rh(111)	49
5.3	Einflussfaktoren auf Bildungsraten von CO, CO <sub>2</sub> und CH <sub>2</sub> O	50
5.3.1	Abhängigkeit der Reaktivität vom Eduktverhältnis auf Rh(111)	50
5.3.2	Abhängigkeit der Bildungsrate vom Eduktverhältnis auf Rh/VOx	51
5.3.3	Abhängigkeit der Reaktivität vom VOx-Bedeckungsgrad	54
5.3.4	Stabilität der VOx-Filme unter Reaktionsbedingungen	57
5.3.5	Desaktivierung der Formaldehydbildung	58
5.3.6	Ergebnisse Produktbildung bei der Methanol-Oxidation	59
5.4	Strukturelle Veränderungen der VOx-Schicht	61
5.4.1	Einfluss der Reaktionsbedingungen auf Oberflächenstrukturen	61
5.4.2	Musterbildung des VOx-Katalysators	64
5.4.3	Theorie Konzentrationsmuster	66
5.4.4	Zusammenhang Musterbildung und Reaktivität des VOx-Katalysators	67
5.5	Migration und Koaleszenz von VOx-Inseln	69
5.6	Spektromikroskopische Untersuchung der VOx-Inseln	73
5.6.1	SPELEEM-Messungen der VOx-Inseln	73
5.6.2	Chemische Zusammensetzung der VOx-Inseln	77
5.6.3	VOx-Bedeckungsgrade	82
5.6.4	Ergebnisse der spektromikroskopischen Untersuchungen	84
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	86

# Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
b. E.	beliebige Einheit
CCD	Bildsensor
CHA	Halbkugelanalysator
CMA	zylindrischer Spiegelanalysator
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
d	Atomabstand
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	Elektronenenergie
$E_B$	Bindungsenergie
$E_{hv}$	Photonenenergie
$E_{Kin}$	kinetische Energie
$E_{Pot}$	potenzielle Energie
ESCA	Elektronenspektroskopie für chemische Analyse
fcc	kubisch-flächenzentriertes Raumgitter
h	Plancksche Wirkungsquantum
$H_r$	Heizrate
LEED	Beugung energiearmer Elektronen
$m_e$	Elektronenmasse
MEM	engl. mirror electron microscopy
ML	Monolage
MLE	Monolagen Äquivalent
m/e	Masse-zu-Ladung
N	Anzahl
n	Beugungsordnung
$p_{Ar}$	Partialdruck Argon
PD-Mech.	Polymerisation-Depolymerisations-Mechanismus
$p_{Ges}$	Gesamtdruck
$p_M$	Partialdruck Methanol
$p_o$	Partialdruck Sauerstoff
PEEM	Photoemissionselektronenmikroskopie
PES	Photoelektronenspektroskopie
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
QMS	Quadrupolmassenspektrometrie

r	Abstand
SPELEEM	Photoemissionsspektroskop und Niederenergie-Elektronenmikroskop
STM	Rastertunnelmikroskopie
t	Zeit
T	Temperatur
TPRS	Temperatur-Programmierte Reaktionsspektroskopie
U	Spannung
UHV	Ultrahochvakuum
VO <sub>x</sub>	Vanadiumoxid
V <sub>0</sub>	Startspannung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
$\theta_o$	Bedeckungsgrad Sauerstoff
$\theta_v$	Bedeckungsgrad Vanadium
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_m$	mittlere freie Weglänge
$\nu$	Frequenz
$\phi$	Austrittsarbeit
$\varphi_K$	Kontaktwinkel
$\varphi_o$	Einfallswinkel
$\varphi$	Ausfallswinkel
$\sigma_F$	Oberflächenspannung Flüssigkeit
$\sigma_G$	Grenzflächenspannung
$\sigma_o$	Oberflächenenergie Festkörper
$\omega$	Kreisfrequenz
$\sqrt{7}$ -Struktur	$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.1°
$\sqrt{13}$ -Struktur	$(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ R13.8°

# 1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von ultradünnen Schichten aus Vanadiumoxid auf einer Rhodium-Oberfläche während der Oxidation von Methanol analysiert.

In der Chemie werden unter dem Begriff Katalysatoren Stoffe verstanden, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion verändern, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Die Wirkungsweise beruht dabei auf einer Verringerung der Aktivierungsenergie von chemischen Reaktionen, was zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Grundsätzlich wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden. Während bei der homogenen Katalyse die Edukte und der Katalysator in der gleichen Phase vorliegen, unterscheiden sich Reaktionspartner und Katalysator bei der heterogenen Katalyse hinsichtlich ihrer Phase. Der wesentliche Vorteil der heterogenen Katalyse gegenüber der homogenen Variante liegt vor allem in der einfacheren Trennung des Katalysators von den Reaktionspartnern. Die heterogene Katalyse gliedert sich wiederum abhängig von der Phasenkombination der vorliegenden Reaktionsteilnehmer in verschiedene Kategorien. Hierbei kommt der Kombination einer Gasphasenreaktion auf einer Festkörperoberfläche in der industriellen Produktion eine zentrale Bedeutung zu. Viele Grundchemikalien wie beispielsweise Ammoniak im Haber-Bosch-Verfahren und Schwefelsäure im Kontaktverfahren werden auf diese Art und Weise großtechnisch hergestellt. Etwa 90% aller industriellen chemischen Produktionsprozesse enthalten heterogen katalysierte Schritte, die meisten davon laufen an der Oberfläche von Feststoffen ab [Sch06a].

Die Oxidation von Methanol mit Sauerstoff stellt durch die Vielzahl an Reaktionsprodukten und deren Anwendungen eine wichtige industrielle Reaktion dar. Die oxidative Dehydrierung von Methanol wird beispielsweise für die Energiegewinnung bei der Methanolfuelstoffzelle genutzt. Ein technisch bedeutsames Reaktionsprodukt ist Formaldehyd, welches bei der partiellen katalytischen Oxidation von Methanol entsteht. Für die großtechnische Herstellung wird meist ein Silberkristall-Katalysator bei Temperaturen von 600 bis 700°C [Spe69] oder Katalysatormischungen von Eisenoxiden mit Molybdän und/oder Vanadium bei 300-400°C [Cai80] eingesetzt. Bei dieser Reaktion können sich unter anderem auch weitere partielle Oxidationsprodukte wie Dimethylether, Dimethoxymethan, Methylformiat bilden [Tat97]. Eine vollständige Dehydrierung führt zu Kohlenstoffmonoxid, die Totaloxidation zu Kohlenstoffdioxid. Welches der zahlreichen Reaktionsprodukte bei der Methanol-Oxidation entsteht, hängt neben der Wahl des Katalysatormaterials und dessen Oberflächenbeschaffenheit im Wesentlichen von den Reaktionsbedingungen wie Reaktionstemperatur, Gaspartialdruck sowie dem Partialdruckverhältnis der Reaktanden ab.

Das katalytische Potenzial von Vanadiumoxid resultiert aus der Existenz einer Vielzahl verschiedener stöchiometrischer Verbindungen von Vanadiumoxiden ( $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) mit den entsprechenden unterschiedlichen Oxidationsstufen des V-Atoms von +2 bis +5. Beispielsweise stellt der Übergang von  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu  $\text{VO}_2$  den entscheidenden Schritt bei der Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  im Kontaktverfahren bei der Schwefelsäureherstellung dar [Büc99]. Elektrische, optische und magnetische Eigenschaften hängen ebenfalls von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Oxide ab. Diese Materialien werden aufgrund ihrer sprunghaften temperaturabhängigen Metall-Isolator-Übergänge von  $\text{VO}_2$  zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  neben der heterogenen Katalyse auch in der Halbleitertechnologie eingesetzt [Brü83].

Das Entschlüsseln der katalytischen Reaktionsmechanismen steht im Vordergrund der Oberflächenchemie. Dafür ist es notwendig das komplexe Verhalten realer meist amorpher oder polykristalliner Katalysatoren anhand vereinfachter Modellsysteme zu erforschen. Um die elektronischen und strukturellen Zustände so präzise wie möglich beschreiben zu können, werden daher meist Einkristalle mit definierten Oberflächenorientierungen eingesetzt. Als Substrat wurde hier ein Rh-Einkristall mit einer (111)-Oberflächenorientierung eingesetzt. Rhodium kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten (fcc) Raumgitter. Ein Vorteil der (111)-Oberflächenorientierung ist, dass unter Reaktionsbedingungen keine vom Adsorbat induzierte Rekonstruktion der Oberfläche einsetzt. Des Weiteren weisen die (111)-Oberflächen eines fcc-Metalls die dichtest-mögliche Anordnung von Atomen niedrig indizierter Oberflächen auf. Die geringe Korrugation der (111)-Oberfläche fördert die Mobilität von Adsorbat-Molekülen. Diese sehr glatte Festkörperoberfläche besitzt auch eine niedrigere Oberflächenenergie als die entsprechende fcc-(100)-Oberfläche [Mat10].

Die untersuchten ultradünnen Vanadiumoxid-Schichten weisen Schichtdicken im Nanometerbereich auf. Im Vergleich zu entsprechenden Volumen-Oxiden unterscheiden sich dünne Metalloxidschichten generell durch eine höhere Flexibilität und eine bessere Elektronenleitfähigkeit signifikant in den physikalischen und chemischen Eigenschaften und bieten daher zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten [Sha12, Net02].

Die Wahl von ultradünnen Vanadiumoxid-Schichten auf Rh(111) als Modellsystem für die partielle Oxidation von Methanol an VOx-Katalysatoren bietet folgende Vorteile:

- Oberflächenphasen mit genau definierter Struktur und Zusammensetzung, die strikt 2-dimensional sind
- elektrische Leitfähigkeit, die den Einsatz von Elektronenspektroskopien ermöglicht
- Modell-System für Metall-Oxid-Träger-Wechselwirkungen

Oberflächenchemische Untersuchungen werden wegen der Vermeidung von Verunreinigungen durch Restgasadsorption im Ultrahochvakuum durchgeführt. Das Arbeiten im Vakuum ermöglicht zudem den Einsatz einer Vielzahl oberflächensensitiver zerstörungsfreier Analysemethoden. Eine große Herausforderung dieses Wissenschaftszweiges stellt die Übertragbarkeit der empirisch ermittelten Ergebnisse aus den Untersuchungen der Modellsysteme unter Vakuumbedingungen auf das Verhalten der großindustriell eingesetzten Katalysatoren unter höherem Druck dar. Für die Ammoniak-Synthese gelang es, die Druck- und Materiallücke zwischen Einkristallstudien im UHV und der sogenannten Realkatalyse bei Drücken von 1-100 bar erfolgreich zu überbrücken [Ert90, Sto87]. Dieses Problemfeld ist unter der Bezeichnung Druck- und Materiallücke in der Katalysatorforschung bekannt.

Die Struktur und chemische Zusammensetzung von Oberflächen unter den Bedingungen einer katalytischen Reaktion weicht sehr stark von der Struktur der Oberfläche unter statischen Bedingungen im UHV ab. Dynamische Effekte bestimmen unter Reaktionsbedingungen die Katalysatoroberfläche. Dazu gehören reaktions- und adsorbat-induzierte Umstrukturierungen, die von adsorbat-induzierten Rekonstruktionen bis zu Morphologieänderungen des Katalysators reichen können; ebenso gehören in diese Klasse Selbstorganisationsvorgänge auf der reagierenden Oberfläche, die kinetische Instabilitäten, chemische Wellen und reaktions-induzierte Umverteilungen von Adsorbat- und Substratmaterialien umfassen. Für die Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff sind stationäre Musterbildungen einer VO<sub>x</sub>-Schicht auf einer Rh(111)-Oberfläche bekannt [Lov11a]. In-situ-Methoden geben Auskunft über die Form und Verteilung des Katalysators unter Reaktionsbedingungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass solche reaktions-induzierten Umverteilungen des VO<sub>x</sub>-Katalysators auch in der katalytischen Methanol-Oxidation stattfinden.

## 2. Physikalische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die angewandten Präparierungsmethoden sowie Theorien und Modelle, welche für das Verständnis der Untersuchungsergebnisse maßgeblich sind, eingeführt und erklärt. Hierzu werden insbesondere die Methode der physikalischen Gasabscheidung zur Erzeugung von ultradünnen Vanadiumoxid-Schichten, Schichtwachstumsmechanismen sowie Teilschritte der Heterogenen Katalyse anhand der Oxidation von Methanol dargestellt.

### 2.1 Verfahren zur Erzeugung ultradünner Schichten

Bei der Präparierung von ultradünnen Schichten ( $< 1 \text{ nm}$ ) aus der Gasphase wird zwischen zwei grundsätzlichen Beschichtungsmethoden unterschieden.

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) lagert sich das Beschichtungsmaterial als gasförmige Verbindung (Präkursor) auf dem Substrat an. Zunächst gelangt der Präkursor durch konvektiven Transport zur Oberfläche. Hier kommt es nach der Adsorption durch Zersetzung oder chemischer Reaktion des Präkursors zur Ablagerung der Feststoffkomponente. Mithilfe dieser Methode können auch komplexe 3-dimensionale Materialien gleichmäßig beschichtet werden, da die Abscheidung bei höheren Drücken stattfinden kann. Des Weiteren wird ein Dauerbetrieb durch eine kontinuierliche Materialzufuhr ermöglicht. Nachteilig wirkt sich die Aktivierung des Präkursor aus, welche meist eine thermische Aktivierung erfordert und somit die Substratwahl einschränkt [Pie99].

Beim in dieser Arbeit eingesetzten physikalischen Gasphasenabscheidungsverfahren (PVD) wird eine Materialabscheidung durch Kondensation auf einer Substratoberfläche erzielt. Der erste Schritt besteht in der Überführung des Ausgangsmaterials in die Gasphase. Hierbei wird je nach Überführungsart zwischen Elektronenstrahl-, Laserstrahl-, Lichtbogen- und thermischen Verdampfen unterschieden. Die von der Quelle (Abb. 2.1) emittierten Teilchen (Adsorptiv) gelangen im Vakuum zum Substrat und lagern sich dort an. Die Abscheidungsmethode findet im Vakuum statt, damit die sublimierten Teilchen nicht an anderen Gasteilchen gestreut werden. Durch die Zugabe von reaktiven Gasen wie Sauerstoff können zudem noch die entsprechenden Oxide hergestellt werden, so wie es auch in dieser Arbeit mit der Aufdampfung von Vanadium in Sauerstoffatmosphäre durchgeführt worden ist [Mat10].

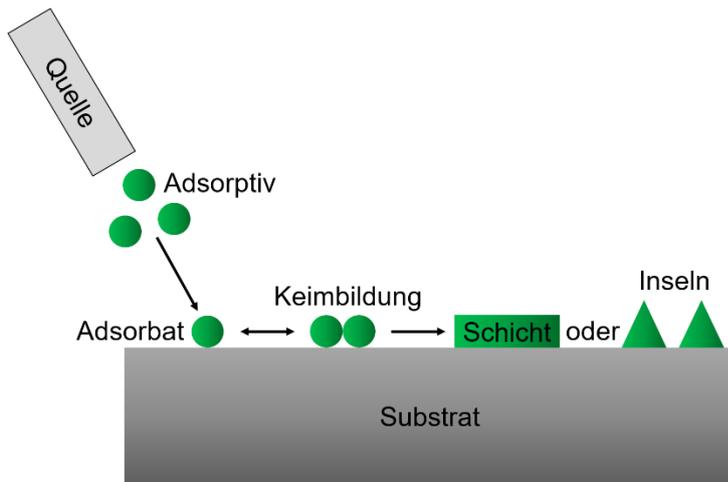


Abb. 2.1: Schichtwachstum PVD-Prozess

Das Aufwachsen dünner Schichten mithilfe der physikalischen Gasphasenabscheidung erfolgt in mehreren Schritten (Abb.2.1). Die von der Quelle emittierten Teilchen gelangen zur Oberfläche des Substrates und können dort adsorbieren. Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass die Teilchen die Oberfläche wieder verlassen (Desorption) oder ohne Anlagerung gleich wieder reflektiert werden. Mittels Oberflächendiffusion bewegen sich die Teilchen auf der Oberfläche, wobei es beim Zusammentreffen von zwei Teilchen zur Keimbildung kommen kann. Dieser Vorgang wird auch als Nukleation bezeichnet, welcher statistisch gleichmäßig auf der Oberfläche abläuft. Diese Cluster-Verbindungen sorgen für eine Fixierung auf der Oberfläche. Durch weiteres Anlagern von Teilchen kann sich die erste gleichmäßige Schicht (Monolage) ausbilden oder es entstehen 3-dimensionale Inseln.

## 2.2 Schichtwachstumsmodelle

In der Oberflächenchemie wird beim Wachstum von Monolagen (ML) auf einer Phasengrenzfläche zwischen drei verschiedenen Grenzmechanismen (Abb. 2.2) unterschieden [Sch86].

Beim Frank-van-der-Merwe-Wachstum (Abb.2.2;links) bilden sich die 2-dimensionalen Schichten lagenweise aus. Erst nach kompletter Ausbildung der ersten Schicht setzt das Wachstum der darüber liegenden Schicht ein. Entscheidend hierfür ist die stärkere Affinität zwischen Substrat und Adsorbat, als jene zwischen den Adsorbateilchen selbst. Dieses Wachstum tritt häufig auf, wenn Substrat und Adsorbat sehr ähnliche Gitterkonstanten aufweisen. Die tolerierbaren Unterschiede in den Gitterkonstanten hängen von der Schichtdicke und dem Material ab. Die Flexibilität metallischer Bindungen erlaubt noch Unterschiede bis zu 10%. Für Halbleitermaterialien mit kovalenten Bindungen liegt der Wert

bei ungefähr 0.1%, wobei ionische Oxid-Verbindungen noch Differenzen bis zu 3% tolerieren [Tan15].

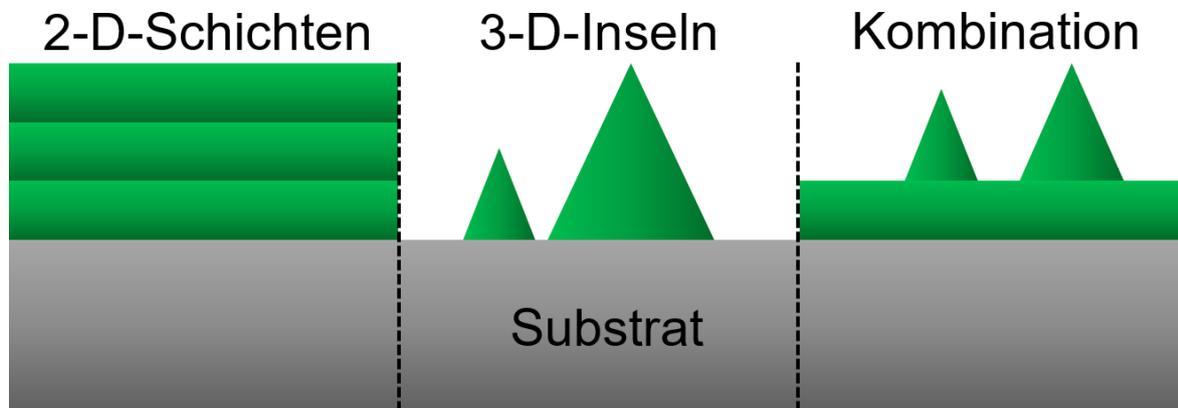


Abb.2.2: Grenzfälle des Mehrschichtenwachstums: Frank-van-der-Merwe (links), Volmer-Weber (mittig), Stranski-Krastanov (rechts)

Nach dem Volmer-Weber-Modell (Abb.2.2;Mitte) bilden sich anstelle der planaren Schichten 3-dimensionale Inseln aus, da zwischen den Adsorbatteilchen starke Wechselwirkungen herrschen. Die Adhäsionskräfte an Nukleationszentren sind größer als die an der reinen Substratoberfläche. Bedampfungsverfahren mittels PVD-Prozessen führen häufig zu dieser Art von Wachstum [Lew78].

Das Stranski-Krastanov-Wachstum (Abb.2.2;rechts) stellt eine Kombination aus 2-dimensionalem Schichtwachstum und 3-dimensionaler Inselbildung dar. Hier erfolgt zunächst die Ausbildung einer planaren Schicht. Nach Überschreiten einer materialabhängigen kritischen Schichtdicke wächst das Adsorbat in Form von 3-dimensionalen Inseln auf. Dieses Wachstum wurde oft bei Gasphasenabscheidungen von Metallen auf Metalloberflächen bei niedrigen Temperaturen und geringer Adsorbatmobilität beobachtet [Mat10].

Einen Spezialfall des Schichtwachstums stellt die Epitaxie dar, welche nach dem Frank-van-der-Merwe-Modell abläuft. Einkristalline Substrate geben die Orientierung der aufwachsenden Schicht vor. Bei kleineren Unterschieden der Gitterkonstanten kommt es zu Gitterfehlpassungen (Versetzungen) in den ersten Atomlagen, welche zu Spannungen in der Schicht führen. Die Substrattemperatur stellt einen wichtigen Parameter bei diesem Verfahren dar. Niedrige Temperaturen führen zu inhomogenen Schichten, da die Mobilität von gerade abgeschiedenen Teilchen verringert wird. Als Faustregel gilt für die Ausbildung

epitaktischer Schichten eine Temperatur, die in etwa 2/3 der Schmelztemperatur des Adsorbats entspricht [Pal59].

In der Realität liegt das Wachstum von Oberflächen-Schichten oft zwischen diesen vereinfachten Grenzmodellen. Die Youngsche Gleichung (G.2.1) stellt für die Ermittlung der Oberflächenenergie eine Methode dar, welche eine Unterscheidung zwischen den Wachstumsmodellen ermöglicht. Diese Gleichung wird mit dem in Abb.2.3 dargestellten Modell eines flüssigen Tropfens auf einer Festkörperoberfläche veranschaulicht.

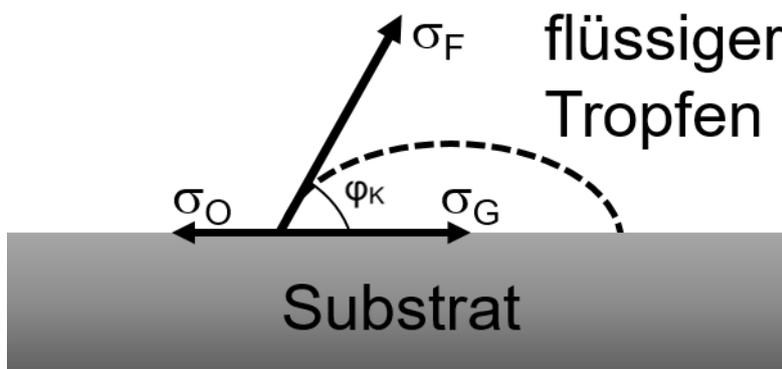


Abb.2.3: Skizze eines Tropfens auf einer festen Oberfläche zur Erläuterung der Young-Gleichung vgl. [Tan15]

Die von Young entwickelte Gleichung kann durch die Messung eines Kontaktwinkels  $\varphi_K$ , den ein Tropfen bei der Benetzung einer Oberfläche bildet, gelöst werden. Hierfür müssen Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_F$  sowie die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen  $\sigma_G$  bekannt sein. Danach ergibt sich für die Oberflächenenergie des Festkörpers ( $\sigma_O$ ):

$$\sigma_O = \sigma_F \cos(\varphi_K) + \sigma_G \quad (\text{G.2.1})$$

Näherungsweise wird das Verhalten der flüssigen Tropfen mit dem der Adsorbatoatome an Metalloberflächen gleichgesetzt. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit wird unter dieser Annahme durch die Oberflächenspannung des Films ersetzt. Für den Fall einer vollständigen Benetzung beträgt der Kontaktwinkel  $0^\circ$  zwischen Oberfläche und Film. Die Oberflächenenergie des Substrats ist größer als die Summe aus Oberflächenspannung des Films und der Grenzflächenenergie, wodurch ein Schichtwachstum nach dem Frank-van-der-Merwe-Modell resultiert.

$$\sigma_O > \sigma_F + \sigma_G \quad (\text{G.2.2})$$

Die 3-dimensionalen Inseln bilden Kontaktwinkel von  $0^\circ < \varphi_K < 180^\circ$  mit der Oberfläche aus. Wenn die Summe aus Grenzflächenenergie und Oberflächenspannung des Films größer ist als die Oberflächenenergie (G.2.3), führt dies zu 3-dimensionalem Wachstum [Tan15].

$$\sigma_0 < \sigma_F + \sigma_G \quad (\text{G.2.3})$$

## 2.3 Schichtwachstum von Metalloxiden

Beim Schichtwachstum von Metalloxiden existieren zwei Grenzfälle, die in Abb.2.4 schematisch dargestellt werden. Das Wachstum von bereits bestehenden Oxidschichten kann mit dem Deal-Grove-Modell (Abb.2.4; links) beschrieben werden. Nach diesem Modell diffundiert die oxidierende Spezies nach der Adsorption an der Oberfläche durch die Metalloxidschicht. Die Oxidationsreaktion läuft an der Grenzfläche zwischen dem Innern des Metalloxids und dem Substrat ab. Dieses Modell setzt eine strikte Trennung von Metallsubstrat und Metalloxidschicht voraus [Dea65].

Im Gegensatz dazu kann die Oxidationsreaktion auch an der Grenzfläche der äußeren Metalloxidschicht und der Gasphase stattfinden (Abb. 2.4; rechts). Hierbei werden Elektronen bei der Adsorption von Sauerstoff auf einer Metall-Oberfläche vom Metall auf die  $\text{O}_2$ -Moleküle übertragen, welches zur Dissoziation der  $\text{O}_2$ -Moleküle führt. Für die makroskopische Elektroneutralität der Oxidschicht sorgt ein gleichzeitig ablaufender Teilchenstrom von Metall-Ionen aus dem Volumenmaterial an die Oberfläche. Für sehr dünne Filme ( $< 100 \text{ \AA}$ ) verläuft dieses Oxidwachstum nach dem Cabrera-Mott-Modell. Triebkraft dieses Oxidationsprozesses ist ein induziertes elektrisches Feld, welches den Ionen-Transport beschleunigt [Cab49]. In Röntgenstrukturuntersuchungen konnte von A. Stierer gezeigt werden, dass während der nativen Oxidation von Chrom, die Cr-Ionen über Korngrenzen durch die Oxidschicht an die Oberfläche diffundieren und dort mit dem Sauerstoff reagieren [Sti97].

Oxidwachstum findet meist dann an der inneren Grenzfläche statt, wenn die Sauerstoff-Anionen schneller durch die Oxidschicht wandern als die Metall-Kationen. Metall-Ionen mit niedriger Ladungszahl tendieren für die Reaktion hingegen eher zur Diffusion zum äußeren Rand des Metalloxids.

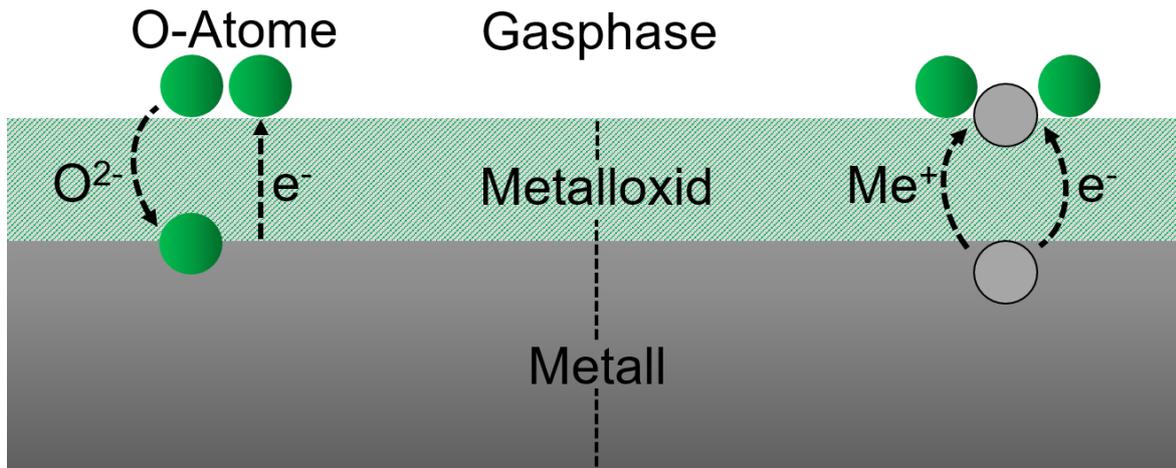


Abb.2.4: Mechanismen des Oxidwachstums: Wachstum nach Deal-Grove-Modell an der inneren Metalloxidschicht (links), Wachstum an der äußeren Grenzfläche (rechts)

Das Oxidwachstum an der Metalloxidschicht hängt im Wesentlichen von zwei sich bedingenden Prozessen, dem Teilchenstrom und dem Elektronenfluss zur Oberfläche, ab. Beispielsweise stellt sich der gehemmte Elektronentransport durch die sich bildende Oxidschicht beim Wachstum von nativen Aluminiumoxidschicht als schichtdickenlimitierend heraus [Sti96].

Die Kinetik des Oxidwachstums hängt vom Gasphasentransport, der Reaktion an der Phasengrenzfläche und den Diffusionsvorgängen ab. Wird ein ausreichender Gasphasentransport gewährleistet, stellt die Reaktionsgeschwindigkeit zu Reaktionsbeginn den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Das Schichtwachstum wird in dieser Phase mit einem linearen Zeitgesetz beschrieben. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Diffusion geschwindigkeitslimitierend, weil die Oxidschicht eine Diffusionsbarriere ausbildet. Der gebremste Oxidationsvorgang läuft dann nach einem von G. Tammann entwickelten parabolischen Wachstumsgesetz [Tam20] ab.

## 2.4 Reaktionsschritte der Heterogenen Katalyse

Für den untersuchten Oxidationsvorgang von Methanol sind die Wechselwirkungen zwischen Eduktmolekülen mit dem Katalysatorsystem von zentraler Bedeutung. Die Molekül-Kinetik in der heterogenen Katalyse lässt sich in unterschiedliche Teilschritte gliedern:

- Diffusion der Edukte zur Oberfläche
- Adsorption auf der Oberfläche
- Oberflächendiffusion
- Reaktion
- Desorption der Produkte

Im Folgenden wird auf die Adsorptionsprozesse von Methanol und Sauerstoff auf Rhodium und Vanadiumoxid sowie auf mögliche Reaktionsprozesse detailliert eingegangen.

### 2.4.1 Sauerstoff-Adsorption auf Rh(111)

Im ersten Schritt gelangen die gasförmigen Edukte mittels molekularer Strömung vom Gaseinlass zur Katalysatoroberfläche. Treffen die Gasteilchen nun auf das Substrat, können sie auf der Oberfläche adsorbieren. Die Teilchen können sich mittels Oberflächendiffusion über die Oberfläche bewegen, bis sie einen energetisch günstigen Platz eingenommen haben. Dabei geben sie durch inelastische Stöße mit den Oberflächenatomen Energie ab. Dieser Vorgang wird auch als Akkomodation bezeichnet. Unterhalb einer bestimmten kinetischen Energie der Gasteilchen können diese adsorbieren.

Die Anlagerung von Molekülen aus der Gasphase an Festkörperoberflächen kann über Physisorption sowie Chemisorption zustande kommen. Bei der Physisorption bindet sich das Adsorbat nur durch physikalische Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte) an den Festkörper. Die Reichweite der van-der-Waals-Kräfte hängt im Wesentlichen von der Polarisierbarkeit der Moleküle und Oberflächenatome ab. Eine Annäherung durch van-der-Waals-Kräfte erfolgt typischerweise bei Abständen in der Größenordnung von wenigen 100 nm (vgl. [Isr72]).

Bei der Chemisorption wird das Adsorbat durch Ausbildung von chemischen Bindungen an der Oberfläche gebunden. Ein Unterscheidungsmerkmal der beiden Adsorptionsvorgänge liegt in der Bindungsenergie, welche bei Physisorptionen im Bereich von  $< 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und bei Chemisorptionen im Bereich von  $> 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  liegt. Die chemische Bindung von adsorbierten Molekülen und Substrat schwächt die intramolekularen Bindungen des Moleküls, wodurch es zu einer Molekülsplaltung kommen kann. Die Dissoziation überführt das Molekül in eine reaktionsfähigere atomare Spezies, welche durch die Bindung zum Substrat stabilisiert wird.

Diese Steigerung der Reaktionsfähigkeit zahlreicher reaktionsträger Moleküle ist der grundlegende Schritt der heterogenen Katalyse. Eines der bekanntesten Beispiele ist die Spaltung der stabilen Stickstoff-Dreifachbindung im Haber-Bosch-Verfahren durch Adsorption des Stickstoff-Moleküls an einem Eisen-Katalysator [Ert06].

In Abb. 2.5 wird der Potenzialverlauf eines Sauerstoffmoleküls bei der Annäherung an eine Oberfläche mit dem Abstand  $r$  schematisch dargestellt. Die blaue Kurve aus Abb. 2.5 zeigt die Physisorption eines Sauerstoffmoleküls. Der charakteristische Potenzialverlauf der molekularen Adsorption entspricht dem namensgebenden Lennard-Potenzial. Bei Überwindung einer Aktivierungsenergie geht der molekulare Adsorptionszustand in den stärker gebundenen dissoziativen über. Die niedrige Aktivierungsenergie für den Übergang vom physisorbierten zum chemisorbierten Zustand verdeutlicht sich an dem Dissoziationsgrad des adsorbierten Sauerstoffs, der schon bei  $-173^{\circ}\text{C}$  bei etwa 30% liegt [Mat85]. Bei höheren Temperaturen folgt einer Physisorption meist eine dissoziative Chemisorption, deren Kurvenverlauf dem Morse Potenzial gleicht. Bei Raumtemperatur verläuft die Adsorption von Sauerstoff auf einer Rh-Oberfläche dissoziativ [Cas80].

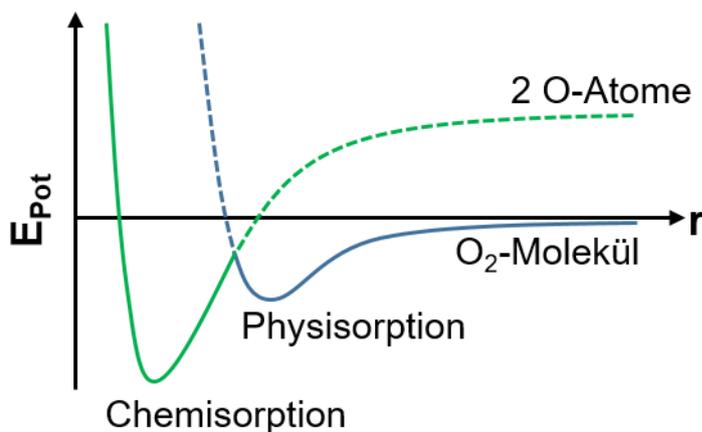


Abb. 2.5: Schematischer Potenzialverlauf von Sauerstoffmolekülen bei der molekularen und dissoziativen Oberflächenadsorption; vgl. [Ert94]

Die (111)-Oberfläche eines flächenzentrierten Kristallgitters stellt verschiedene Adsorptionsplätze für die Adsorption von Molekülen bzw. Atomen bereit. Die Adsorptionsplätze unterscheiden sich in der Anzahl der bei der Sorption beteiligten Oberflächenatome. Die Position bei der Anlagerung des Adsorbats zwischen drei Oberflächenatomen wird als „hollow-Position“, zwischen zwei Atomen als „bridge-Position“ bezeichnet. Bei der Adsorption auf der Spitze eines Atoms wird eine „on-top-Position“ belegt. Adsorbierte Sauerstoffatome bevorzugen Adsorptionsplätze mit hoher Koordinationszahl und belegen auf einer Rh(111)-Oberfläche daher die 3-fach koordinierten Plätze [Swe97]. Dabei bilden die Sauerstoffatome

je nach O-Bedeckungsgrad unterschiedlich geordnete Überstrukturen auf Rh(111) aus (Abb. 2.6).

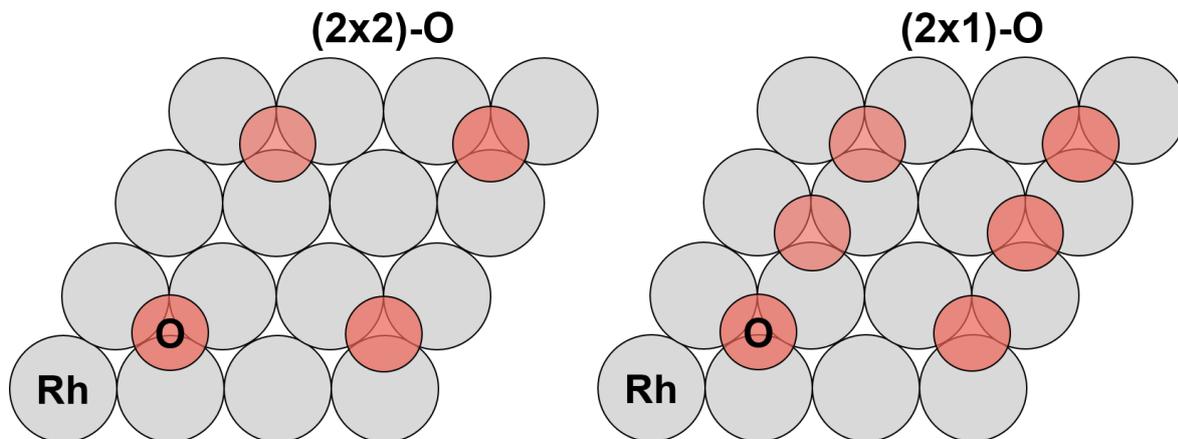


Abb. 2.6: Strukturmodell der Sauerstoff-Adsorption auf einer Rh(111)-Oberfläche; vgl. [Jaw99]

Bei höheren O-bedeckungen kann es noch zur Ausbildung der „ $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  R30°-Struktur“ kommen [Gan01]. In folgender Tabelle 2.1 wird die Abhängigkeit der Oberflächenstrukturen von Sauerstoff auf Rh(111) vom Bedeckungsgrad aufgelistet.

Tab. 2.1 Bedeckungsgrad der Oberflächenstrukturen von Sauerstoff auf Rh(111); s. [Gan01]

LEED-Struktur	O <sub>2</sub> -Bedeckung (ML)
(2x2)	0,25
(2x1)	0,5
( $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ )R30°	0,66

Adsorbierter Sauerstoff ist zudem in der Lage, in das Rh(111)-Substrat hinein zu diffundieren [Thi79]. Durch Erhitzen eines Rh(111)-Kristalls in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre kann dies zur Bildung eines Volumen-Oxids mit der Zusammensetzung Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führen [Cas80]. Laut J. Gustafson setzt die Oxidbildung von Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ab einem Partialdruck für Sauerstoff von  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar und einer Temperatur von 527°C ein. Außerdem bildet das Volumen-Oxid eine kinetische Barriere für tieferes Oxid-Wachstum, wodurch die Dicke des Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oxids auf zwei bis drei Schichten begrenzt ist [Gus04]. Im Vergleich zu den geordneten Sauerstoff-Überstrukturen nimmt das Adsorptionsvermögen der Oberfläche für Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid bei der Ausbildung des Volumen-Oxids Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> signifikant ab [Cas80].

## 2.4.2 Desorption von Sauerstoff

Oftmals weisen Desorptionsspektren breite Temperaturbereiche für die Desorption einer Oberflächenspezies auf. Das liegt zum einen daran, dass selbst auf Einkristallobereflächen für ein Adsorbat mehrere Adsorptionszustände existieren. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass Adsorbate wie z.B. Sauerstoffatome in Materialien hineindiffundieren können, um bei einer bestimmten Temperatur wieder an die Oberfläche zu gelangen und zu desorbieren.

Die Verweilzeiten der Edukte und Zwischenprodukte der Dehydrierung auf der Oberfläche haben einen wesentlichen Einfluss auf die Produktbildung. Die Desorption bietet die Möglichkeit für adsorbierte Oberflächenspezies, die Oberfläche wieder zu verlassen. Generell nimmt die Desorptionsrate mit steigender Temperatur zu.

Auf einer Rhodiumoberfläche liegt ein Desorptionspeak von Sauerstoff bei 650°C. Dieser Peak wird einer Sauerstoffdesorption zweiter Ordnung zugewiesen [Tho14]. Bei Betrachtung der reinen Desorptionstemperaturen ist zu beachten, dass hohe Temperaturen in erster Linie zu einer stark reduzierten Verweilzeit des Sauerstoffs auf der Oberfläche führen. Im Fall einer kontinuierlichen Zuführung von Sauerstoff bedeutet dies, dass auch über 650°C noch Sauerstoff auf der Oberfläche vorhanden ist.

## 2.4.3 Methanol-Adsorption auf Rh(111)

Mit einer hohen Haftwahrscheinlichkeit adsorbiert Methanol bei Temperaturen von -173°C molekular auf einer Rh(111)-Oberfläche [Sol84a]. Die Bindung des Methanolmoleküls mit der Oberfläche erfolgt über das Sauerstoffatom. Durch eine Temperaturerhöhung auf -133°C zerfallen die Methanolmoleküle unter Deprotonierung zu Methoxy-Gruppen ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) und Wasserstoffatomen. Dabei kommt es zur heterolytischen Abspaltung des  $\text{H}^+$ -Atoms aus der Hydroxygruppe [Kro14, Hou90]. Auf einer reinen Rh(111)-Oberfläche ist das Methoxy-Zwischenprodukt nicht stabil. Laut C. Houtman zerfallen die Methoxide schon bei -63°C zu CO und  $\text{H}_2$  [Hou90]. Neben der Dehydrierung zu adsorbiertem CO und  $\text{H}_2$  können die gebundene Methoxide laut F. Solymosi auch wieder zu Methanol reprotoniert werden, welches von der Oberfläche desorbiert. Adsorptionsschichten von Methoxygruppen sind nicht im LEED zu beobachten, da sie keine ausreichende Fernordnung aufweisen [Sol84a].

Eine Möglichkeit für die Stabilisierung von Methoxiden auf einer Rh(111)-Oberfläche besteht durch den Einsatz präadsorbierten Sauerstoffs. Es wird vermutet, dass die adsorbierten Sauerstoffatome die dissoziative Adsorption von Methanol durch die Bildung von O-H-Bindungen fördert. Zudem verdoppelt sich bei Sauerstoff-Bedeckungen  $\theta_{\text{O}}$  von 0.15 bis

0.2 die Anzahl an adsorbierten Methoxy-Spezies im Vergleich zur reinen Rh(111)-Oberfläche [Sol84b].

#### **2.4.4 Methanol-Adsorption auf dünnen Vanadiumoxid-Filmen**

Die Adsorption von Methanol als Methoxygruppe auf dünnen Schichten von Vanadiumoxid läuft nur ab, wenn diese teilweise reduziert vorliegen.

Für den notwendigen Dehydrierungsschritt wird Methanol in den Sauerstoff-Vakanzen gebunden, damit es die Oberfläche nicht ohne Methoxy-Adsorption wieder verlässt [Stu09]. Dieses Verhalten wurde auch bei der Adsorption von Methanol auf dünnen  $\text{CeO}_2$ -Oberflächen nachgewiesen. Hier wurde die Methoxy-Adsorption auf die Erzeugung der Sauerstoff-Vakanzen durch eine Reduktion der  $\text{CeO}_2$ -Oberfläche zurückgeführt. Methoxy-Spezies sind auf reduzierten Oberflächen stärker gebunden und desorbieren daher erst bei höheren Temperaturen [Kro14]. Eine Au(111)-Oberfläche, die komplett mit Vanadiumoxid in der Oxidationsstufe +V bedeckt ist, zeigte sich unreaktiv bzgl. der Methanol-Oxidation [Dup03].

Zudem ist zu berücksichtigen, dass die Methanol-Adsorption auf ultradünnen Schichten von Vanadiumoxid, die nicht die gesamte Oberfläche eines Trägersubstrats ( $\text{TiO}_2$ ) bedecken, bevorzugt an isolierten  $\text{VO}_4$ -Einheiten abläuft [Bro07a]. Eine komplette Bedeckung der Oberfläche mit Vanadiumoxid würde die katalytische Aktivität der Methanol-Oxidation stark reduzieren.

#### **2.4.5 Selektivität der Methanol-Oxidation**

Davon ausgehend, dass Methanol oberhalb der Raumtemperatur überwiegend als adsorbierte Methoxy-Spezies auf einer Festkörperoberfläche vorliegt, kann für die Produktbildung bei der Oxidation von Methanol grundsätzlich zwischen drei Reaktionswegen unterschieden werden. Zum einen besteht die Möglichkeit des Zerfalls des Methoxids durch einen sequentiellen Dehydrierungsprozess, der keinen Sauerstoff benötigt. Zum anderen können Methoxygruppen sowohl mit benachbarten Sauerstoff-Spezies als auch mit oberflächengebundenen Kohlenstoffverbindungen in bimolekularen Reaktionen über den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus reagieren. Generell verlaufen die meisten katalytischen Oberflächenreaktionen nach diesem Mechanismus, bei dem zwei auf der Oberfläche adsorbierte Spezies miteinander reagieren [Ert09]. Bei den Kohlenstoff-Spezies handelt es sich entweder um Methoxygruppen oder Zwischenprodukte aus dem Dehydrierungsprozess von Methanol (G.2.4).

Unter der Annahme, dass bei der dissoziativen Adsorption des Methanolmoleküls das Wasserstoffatom aus der Hydroxygruppe abgespalten wird, ergibt sich folgende Dehydrierungssequenz [Jia11]:



Beim sequentiellen Zerfall von Methanol auf Rhodium stellt die Trennung der C-H-Bindung der adsorbierten Methoxy-Spezies bei der endothermen Bildung von Formaldehyd den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar [Chu89, Yan87, Spe69]. Es wird vermutet, dass benachbarte nukleophile O-Spezies auf der Oberfläche die Spaltung der C-H-Bindung ermöglichen. Dafür spricht, dass Formaldehyd als Zwischenprodukt bei der Dehydrierung der Methoxy-Spezies auf sauerstoffbedeckten Rh(111)-Oberfläche in geringem Umfang entsteht. Auf sauerstofffreiem Rh(111) wird hingegen kein Formaldehyd ausgebildet [Hou90]. Der Adsorptionszustand von Formaldehyd auf Rh(111) ist so sehr aktiviert, dass es zu einer spontanen Dekomposition zu CO und H<sub>2</sub> kommt [Jia11]. Auf einer Oberfläche mit Vanadyl-Gruppen wird ein H-Atom einer adsorbierten Methoxygruppe auf ein Vanadyl-Sauerstoffatom übertragen [Rom08]. Im nachfolgenden Reaktionsschritt (Abb. 2.7) entsteht Formaldehyd durch Spaltung der HOV-(OCH<sub>2</sub>)-Bindung.

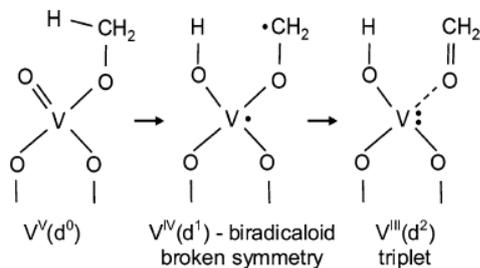


Abb. 2.7 Oxidation einer adsorbierten Methoxygruppe zu Formaldehyd [Rom08]

Auf einer polykristallinen Rh-Oberfläche erfolgt der Zerfall der Methoxy-Gruppe ohne Dissoziation der C-O-Bindung. Im Gegensatz zu Platin bildet sich daher kein Oberflächen-Kohlenstoff auf polykristallinem Rhodium aus [Mal96].

Die große Vielfalt an möglichen Reaktionsprodukten bei der Oxidation von Methanol ergibt sich aus der Möglichkeit, dass adsorbierter atomarer Sauerstoff theoretisch in der Lage ist, mit allen Zwischenstufen der Dehydrierungssequenz direkt zu reagieren. Der Sauerstoff für die direkte Oxidation kann entweder aus der Gasphase oder vom Vanadiumoxid-Katalysator stammen. Zudem entstehen bei der Adsorption von Methanol auf sauerstoffbedeckten Rh-Oberflächen auch OH-Gruppen, die ebenfalls mit den Zwischenstufen der Dehydrierungssequenz reagieren können.

Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Rhodium [Mal96] muss davon ausgegangen werden, dass der Dehydrierungsvorgang den dominanten Reaktionsprozess auf einer Rh-Oberfläche darstellt. Des Weiteren wird die Dehydrierungsreaktion durch steigende Temperatur begünstigt, was zu einer Minimierung von Reaktionen zweiter Ordnung führt [Bol95].

Die meisten durch Vanadiumoxid katalysierten Oxidationsreaktionen verlaufen über den Mars-van-Krevelen-Mechanismus [Wac05]. Hierbei stammt der an der Oxidation teilnehmende Sauerstoff von dem Katalysator, welcher mit Sauerstoff aus der Gasphase wieder oxidiert wird.

Die Reaktion von adsorbierten Formaldehyd zu Dimethoxymethan wurde auf einer  $V_2O_5$ -Einkristalloberfläche nachgewiesen [Tat83]. Je länger die Verweilzeit der adsorbierten Formaldehyd-Spezies auf der Oberfläche, desto wahrscheinlicher wird die Reaktion mit einer weiteren Kohlenwasserstoff-Spezies. Bei hohen Temperaturen verliert dieser Reaktionsweg an Bedeutung, da die Desorptionsrate durch die Temperatur dominiert wird [Tat97].

Oftmals weisen nicht vollständig bedeckende Filme von Vanadiumoxid ( $\theta_v < 1$  MLE) eine höhere Reaktivität auf. Dies wird mit dem sogenannten „Spillover-Prozess“, der Diffusion eines Teilchens von einem aktiven Zentrum zu einem anderen Zentrum des katalytischen Systems, begründet. Bei vollständig bedeckenden Filmen spielt der „Spillover-Prozess“ kaum eine Rolle [Jha15]. Die Selektivität der Formaldehyd-Produktion hängt laut Y. Romanshyn von der Konzentration der Vanadyl-Gruppen ab [Rom08].

## 2.5 Struktureller Aufbau ultradünner VOx-Schichten

Auf Rh(111) wurde von der Gruppe um F. P. Netzer eine Vielzahl von geordneten Überstrukturen für ultradünne VOx-Schichten charakterisiert, die in der Regel 2-dimensionale Netzwerkstrukturen ausbilden [Sch04a]. Für diese VOx-Schichten existieren Strukturmodelle, die auf dem Verfahren der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Erkenntnissen der Rastertunnelmikroskopie (STM) sowie der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) basieren. Exemplarisch dafür ist in der Abb.2.8a ein Strukturmodell der  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur dargestellt.

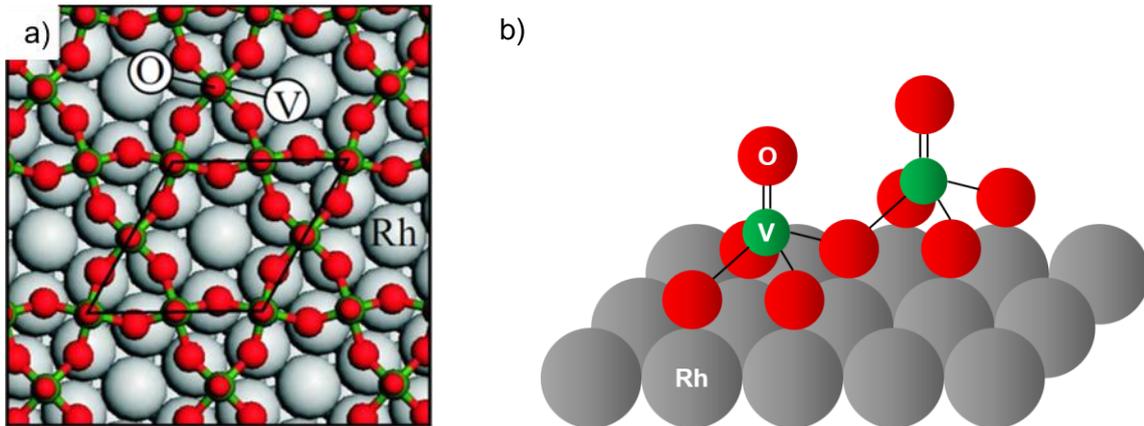


Abb. 2.8 a) Strukturmodell einer  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -Struktur auf Rh(111) [Sch05]; b) Skizze von  $O_4V=O$ -Einheiten; Rh-Atome (grau), V-Atome (grün), O-Atome (rot)

Die  $VO_x$ -Überstruktur aus Abb.2.8a weist eine  $V_3O_9$ -Stöchiometrie auf, die sich aus identischen  $O_4V=O$ -Einheiten zusammensetzt. Eine schematische Skizze zweier verknüpfter  $O_4V=O$ -Einheiten ist in Abb.2.8b dargestellt. Diese pyramidalen Struktureinheiten bestehen aus einem zentralen Vanadiumatom, an welches vier Sauerstoffatome mit der Rhodiumoberfläche sowie ein weiteres Sauerstoffatom als Vanadylgruppe gebunden sind. Es existieren zahlreiche  $VO_x$ -Netzwerkstrukturen, deren Vielzahl aus den Verknüpfungsmöglichkeiten einzelner pyramidaler Struktureinheiten resultiert.

### 3. Experimenteller Teil

In diesem Teil wird der experimentelle Aufbau sowie die analytischen Methoden für die Oberflächenuntersuchungen beschrieben. Die Experimente wurden in Ultrahochvakuum-Kammern an zwei Standorten, dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover (PCI) sowie dem „Elettra Sincrotrone Trieste“, durchgeführt.

#### 3.1 Ultrahochvakuumkammer PCI Hannover

Der Hauptteil der Experimente wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover in der schematisch dargestellten Ultrahochvakuumkammer (Abb. 3.1) durchgeführt.

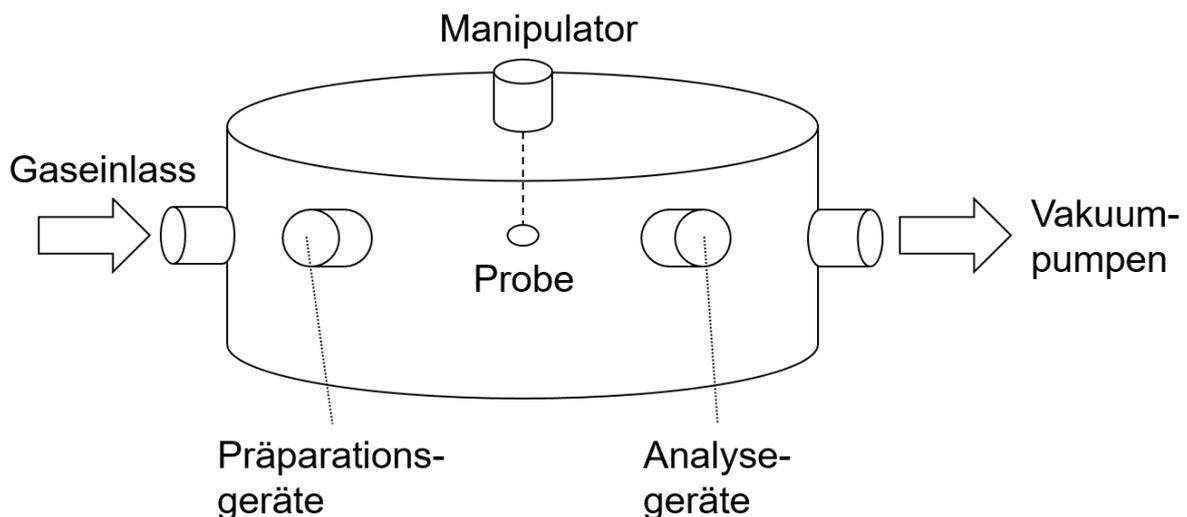


Abb. 3.1: Schematische Skizze der UHV-Kammer

Die komplette Versuchskammer besteht aus Edelstahl, welche mittels eines Systems aus Vakuumpumpen evakuiert wird. Durch die Kombination von Drehschieberpumpen und Turbomolekularpumpen wurde ein Vakuum im Bereich von  $10^{-8}$ - $10^{-10}$  mbar erreicht. In regelmäßigen Abständen wurde der gesamte Versuchsreaktor bei  $150^{\circ}\text{C}$  über 24 h lang ausgeheizt. Weitere Verbesserungen des Vakuums wurden durch den Einsatz einer Titan-Sublimationspumpe (AML) erzielt.

Die Rhodium-Probe ( $0.8 \times 1$  cm) war am Ende eines XYZ-Manipulators (Vacgen) befestigt (Abb. 3.2). Mittels einer Widerstandsheizung über Tantal-Drähte sowie einer Elektronen-Kanone ließ sich die Probe auf über  $1100^{\circ}\text{C}$  erhitzen. Temperaturmessungen wurden durch eine direkte Kontaktierung eines Thermoelements (Typ K) an der Unterkante der Probe

vorgenommen. Der Manipulator ermöglichte eine lineare Bewegung in die drei Raumrichtungen. Des Weiteren ließ sich die Probe um 360° drehen und gegen die z-Richtung kippen.

Die Gase für die Probenpräparierung und die Untersuchung der Oxidation von Methanol gelangten durch Dosierventile mit Saphirdichtungen über den gemeinsamen Gaseinlass in den Reaktionsraum. Für den konstanten Zufluss der Reaktionsgase Sauerstoff (*Linde*, 4.5) und Methanol (*VWR*, >99.9%) wurden magnetische Massendurchflussregler (*MKS 250*) eingesetzt. Für Kalibrierungsexperimente wurden zusätzlich die Gase der Hauptprodukte wie Kohlenstoffmonoxid (*Linde*, 3.7) und Kohlenstoffdioxid (*Linde*, 4.5) mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) untersucht.

Die UHV-Kammer war mit Präparierungseinrichtungen für die Reinigung der Probenoberfläche und die Beschichtung der Probe ausgestattet. Ein Reinigungsschritt der Probe erfolgte durch Sputtern mit einer Ionen-Sputter-Kanone (*specs*) in Argon-Atmosphäre (*Linde*, 5.0). Die Beschichtung der Probe mit Vanadiumoxid im Nanometer-Schichtdickenbereich wurde mit einem wassergekühlten Metallverdampfer (*tectra*) in Sauerstoff-Atmosphäre durchgeführt.

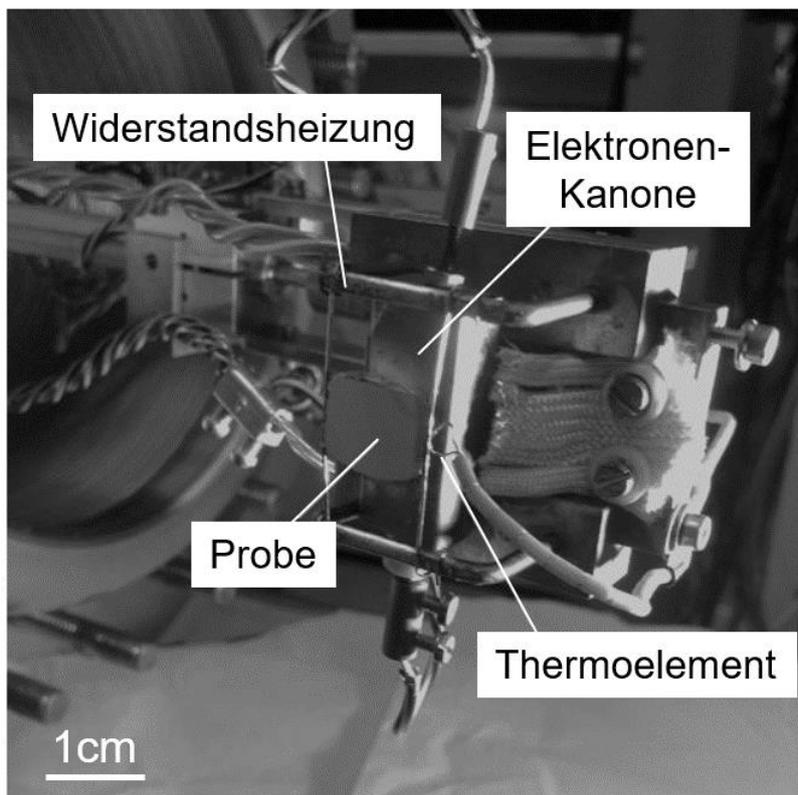


Abb. 3.2: Probenhalterung [Boe14]

Für die Analyse der Oberflächenzusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit sowie der Zusammensetzung der Gasphase wurden verschiedene oberflächensensitive Analysegeräte

eingesetzt. Die Partialdrücke der Reaktionsgase während der Oxidation von Methanol wurden mit einem Quadrupolmassenspektrometer (*Hiden Analytical HALO 201*) verfolgt. Hierbei wurde die Probe mit einem Abstand von etwa 1 mm vor dem QMS positioniert. Der Gesamtgasdruck in der UHV-Kammer wurde mit einer Ionisations-Messröhre (*Leybold, IM 510*) kontrolliert. Ein am Fritz-Haber-Institut in Berlin von W. Engel [Eng91] entwickeltes Photoemissionselektronen-Mikroskop ermöglichte die Abbildung der Probenoberfläche im Mikrometer-Bereich. Die Photoelektronen wurden durch Bestrahlung einer Deuteriumlampe (Photonenenergie von 5.5-6 eV) aus der Probenoberfläche herausgelöst. Geordnete Oberflächenstrukturen konnten mit einem LEED (*ErLEED*), einem Instrument zur Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen, bestimmt werden. Die Beugungssignale zurückgestreuter Elektronen werden auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Die Beugungsmuster spiegeln die Symmetrie der Oberfläche und geordnete Phasen der Adsorbatbedeckung wider.

## 3.2 Analysetechniken Hannover

Für die Charakterisierung des katalytischen Systems wurden Methoden der Elektronenmikroskopie und -spektroskopie sowie der Elektronenbeugung eingesetzt. Der Reaktionsverlauf erfolgte durch Messungen der Gaspartialdrücke mithilfe eines Quadrupolmassenspektrometers.

### 3.2.1 Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM)

Die mikroskopische Abbildung von Photoelektronen ermöglicht die Beobachtung von Reaktionsdynamiken und Prozessen im Mikrometerbereich, die sich auf Kristalloberflächen abspielen. Der Kontrast der räumlichen und zeitlichen Abbildung der Photoelektronen resultiert aus den unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektronen.

Basierend auf dem photoelektrischen Effekt wird für das Herauslösen von Photoelektronen aus der Probenoberfläche eine externe Strahlungsquelle benötigt, deren elektromagnetische Strahlungsenergie ( $h \cdot \nu$ ) größer ist als die Summe aus Bindungsenergie ( $E_B$ ) und der Austrittsarbeit ( $\phi$ ) der Valenzelektronen aus der Oberfläche. Die Analyse der Verteilung der kinetischen Energie ( $E_{Kin}$ ) der Photoelektronen wird bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) für die Bestimmung von Zustandsdichten genutzt und setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$E_{Kin} = h \cdot \nu - \phi - E_B \quad (G.3.1)$$

Die Austrittsarbeit stellt die geringste Energie für die Überführung eines Elektrons von einem ungeladenen Festkörper ins Vakuum dar. Die lokale Austrittsarbeit von Oberflächen wird durch Adsorbate stark verändert. Die Austrittsarbeit einer Rh (111)-Oberfläche wird beispielsweise durch die Adsorption von Sauerstoff erhöht. Bereiche mit hoher Austrittsarbeit werden auf dem Phosphorschirm dunkel, Bereiche mit niedriger Austrittsarbeit dagegen hell abgebildet.

Ein Photoemissions-Elektronenmikroskop (Abb. 3.3) setzt sich aus einer Strahlungsquelle, elektronenoptischen Bauteilen und einem Detektorsystem zusammen. Die Absorption von Photonen einer Deuteriumlampe mit einer Energie von 5.5-6 eV löste die Photoelektronen aus der Probenoberfläche heraus. Die Photoelektronen (Abb. 3.3; grüne Linie) wurden durch ein elektrostatisches Feld mit einem Potenzial von 12 keV zum Objektiv beschleunigt. Das Objektiv bestimmt die laterale Auflösung des Elektronenmikroskops. Durch eine Aperturblende, die Winkel und Durchmesser des Elektronenstrahls begrenzt, gelangen die Photoelektronen in die Abbildungsoptik. Durch eine Aperturblende, die Winkel und Durchmesser des Elektronenstrahls begrenzt, gelangen die Photoelektronen in die Abbildungsoptik.

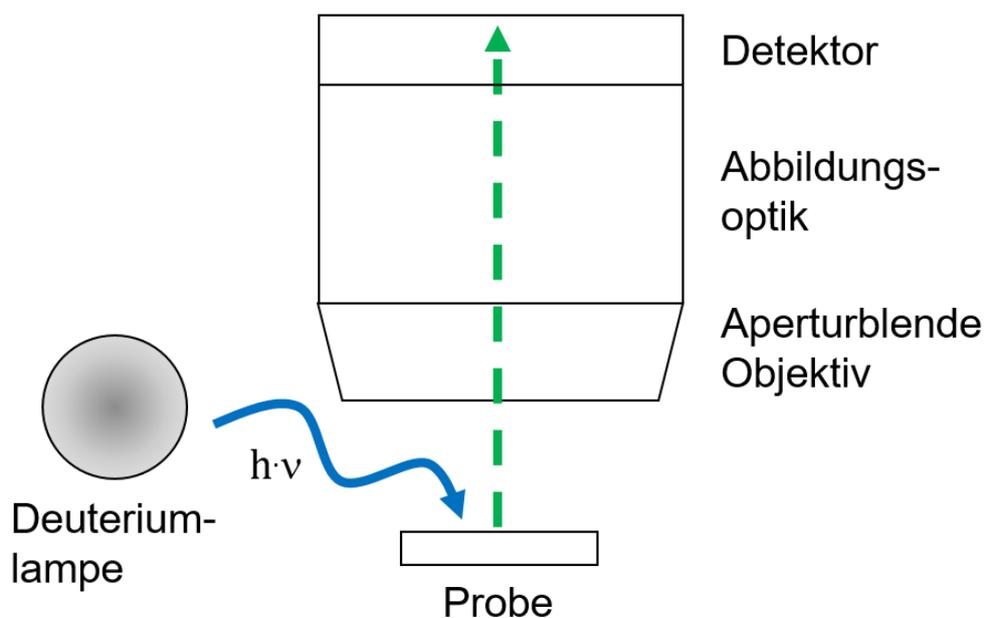


Abb. 3.3: Schematische Darstellung PEEM

Die Abbildungsoptik besteht im Wesentlichen aus Projektiv- und Röhrenlinsen. In der Projektivlinse wird die Abbildung des reellen Photoelektronenbildes vergrößert. Die Röhrenlinsen bremsen die Photoelektronen auf Energien um 1 keV ab, bevor sie zum Detektor gelangen. Im Detektorabschnitt erhöhen Mikrokanalplatten durch Elektronenvervielfachung die Intensität des Elektronenstrahls. Auf einem Phosphorschirm wird das Elektronenbild in sichtbares Licht umgewandelt und mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

Zusätzliche Details über die Photoelektronen-Emissionsmikroskopie finden sich in dem Übersichtsartikel von S. Günther [Gün02].

### 3.2.2 Beugung energiearmer Elektronen (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen wird standardmäßig zur Untersuchung von Einkristalloberflächen genutzt. Es wird ein Elektronenstrahl auf die Oberfläche fokussiert, zurückgestreut und ein Beugungsmuster auf einem Leuchtschirm abgebildet. Das Beugungsmuster entsteht durch Interferenz der Elektronen an der periodischen Struktur einer Kristalloberfläche. Die Abkürzung LEED stammt von der englischen Bezeichnung „Low-energy electron diffraction“.

Die hohe Oberflächensensitivität dieser Methode resultiert aus den kinetischen Energien des eingehenden Elektronenstrahls, welche im Bereich von 10-150 eV liegen. Die Wellenlängen ( $\lambda$ ) dieser energiearmen Elektronen können mit der De Broglie-Beziehung aus dem Planckschen Wirkungsquantum ( $h$ ), der Elektronenmasse ( $m_e$ ) und der kinetischen Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) bestimmt werden.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_{\text{kin}}}} \quad (\text{G.3.2})$$

Für die kinetischen Energien von 10-150 eV ergeben sich für die Elektronen De-Broglie-Wellenlängen von 4-0.1 Å. Damit liegen die Wellenlängen im Bereich von Atomabständen von Kristallen, wodurch eine Beugung mit anschließender Interferenz ermöglicht wird. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn die Wellenlänge der zurückgestreuten Elektronen ein ganzzahliges Vielfaches des Gangunterschieds zweier an zwei Gitterpunkten mit dem Abstand  $d$  zurückgestreuten Elektronen entspricht (Abb. 3.4).

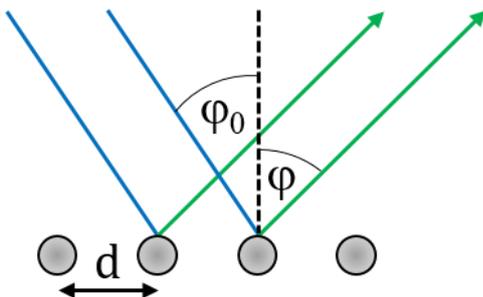


Abb. 3.4: Streuung von Elektronenwellen am eindimensionalen periodischen Gitter; vgl. [Ert85]

Eingehende Elektronenwellen (Abb.3.4;blaueLinien) treffen mit dem Winkel  $\varphi_0$  auf benachbarte Oberflächenatome mit dem Abstand  $d$  und werden mit dem Ausfallswinkel  $\varphi$

wieder zurückgestreut. Bei der mathematischen Gleichung für konstruktive Interferenz an eindimensionalen Gittern steht  $n$  für die Beugungsordnung.

$$d(\sin \varphi - \sin \varphi_0) = n \cdot \lambda \quad (\text{G.3.3})$$

Unter der Annahme, dass der Elektronenstahl der eingehenden Elektronen senkrecht auf die Probenoberfläche trifft, vereinfacht sich die Gleichung (G.3.3).

$$d \cdot \sin \varphi = n \cdot \lambda \quad (\text{G.3.4})$$

Bei der Röntgenbeugung werden Wellenlängen ähnlicher Größenordnung für die Strukturaufklärung genutzt. Ein wesentlicher Unterschied besteht in der geringeren Eindringtiefe der niederenergetischen Elektronen im Vergleich zur Röntgenstrahlung. Durch starke Wechselwirkungen der energiearmen Elektronen mit den Atomen der Kristalloberfläche beschränkt sich die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen auf wenige Atomschichten. Die Abhängigkeit zwischen mittlerer freier Weglänge ( $\lambda_m$ ) in Nanometern und Elektronenenergie ( $E$ ) in Elektronenvolt wird von M. P. Seah und W. A. Dench mittels folgender universeller Gleichung beschrieben [Sea79, Sea96]:

$$\lambda_m = \frac{143}{E^2} + 0.054 \cdot \sqrt{E} \quad (\text{G.3.5})$$

Für viele Metalle existiert ein Minimum der inelastischen mittleren freien Weglänge von wenigen Ångström bei Energien im Bereich von 40-100 eV [Ert85].

In der Abb.3.5 ist eine LEED-Apparatur schematisch dargestellt, die sich aus einer Elektronenkanone und einem Detektorsystem für die zurückgestreuten Elektronen zusammensetzt.

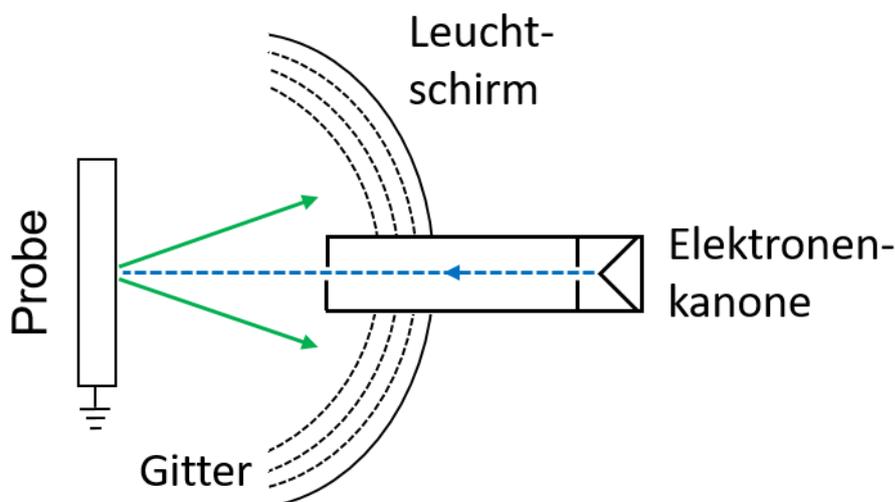


Abb. 3.5: Schematische Darstellung LEED

In einer Elektronenkanone werden Elektronen mithilfe einer Glühkathode emittiert. Die Fokussierung des Elektronenstrahls erfolgt mit einem elektrostatischen Linsensystem. Abhängig vom Probenabstand und der Energie liegt der Elektronenstrahldurchmesser auf der Probenoberfläche typischerweise im Bereich von einem Millimeter. In den Experimenten wurden die Elektronen auf kinetische Energien im Bereich von 40-100 eV beschleunigt. Der einfallende Elektronenstrahl (Abb. 3.5; blaue Linie) trifft auf die Probenoberfläche und wird dabei sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut. Bei LEED-Untersuchungen werden nur die elastisch gestreuten Elektronen detektiert. Nach der Elektronenbeugung an der Oberfläche werden vom Elektronenstrahl nur etwa 2 % der Elektronen (Abb. 3.5; grüne Pfeile) elastisch zurückgestreut [Gas87]. Bevor die gebeugten Elektronen den Leuchtschirm erreichen, müssen sie eine Anordnung von konzentrischen Gittern passieren. Das erste Gitter liegt auf dem Potenzial der Probe und verhindert eine Verzerrung des Beugungsmusters. Das Potenzial des zweiten Gitters (Suppressor) liegt nur geringfügig unter dem Potenzial, mit dem die Elektronen in der Elektronenkanone beschleunigt wurden. An diesem Gitter werden alle inelastisch zurückgestreuten Elektronen herausgefiltert. Das dritte Gitter ist geerdet, um den Suppressor vor dem Einfluss der Beschleunigungsspannung abzuschirmen. Die gebeugten Elektronen erreichen mit einer Beschleunigungsspannung von 7 kV den fluoreszierenden Leuchtschirm.

### 3.2.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Diese spektroskopische Methode ermöglicht die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der obersten Atomschichten eines Festkörpers. Sie beruht auf der Messung kinetischer Energien emittierter Auger-Elektronen, welche für jedes Element charakteristische Werte besitzen. Die hohe Oberflächenempfindlichkeit des Verfahrens wurde für die Bestimmung der Aufdampfraten des Vanadiums und zur Überprüfung auf etwaige chemische Verunreinigungen der Probe genutzt. Die Detektionsgrenze liegt bei 0.1% einer Monolage.

Die Augerelektronenspektroskopie basiert auf dem von L. Meitner und P. Auger unabhängig voneinander entdeckten Effekt. Letztlich setzte sich in der Literatur der Begriff Auger-Effekt durch. Hierbei wird zunächst ein Rumpfelektron aus einer inneren Atomschale entfernt. Die dafür notwendige Energie kann entweder durch Photonen- oder durch Elektronenbeschuss bereitgestellt werden.

Die Oberflächensensitivität wird anhand der inelastischen mittleren freien Weglänge deutlich. In den Experimenten wurde ein Elektronenstrahl mit einer Energie von 2 keV eingesetzt. Nach Formel (G.3.5) besitzen Elektronen mit einer Energie von 2 keV eine inelastische mittlere Weglänge von etwa 2.5 nm. Mit einer Gitterkonstante für Rhodium von 380.4 pm ergeben sich

für die Elektronen damit mittlere Eindringtiefen von etwa sechs bis sieben Atomschichten, bis sie inelastisch gestreut werden.

Elektronen mit einer Beschleunigungsspannung von 2 keV weisen zudem eine De-Broglie-Wellenlänge von etwa 26 pm auf. Damit liegen sie im Wellenlängenbereich von harter Röntgenstrahlung und sind damit energetisch in der Lage, Rumpfelektronen aus einem Atom zu entfernen. Dieser Zustand eines ionisierten Atoms wird in der Abbildung 3.6a mithilfe eines Energieschemas dargestellt. Die blauen Kreise symbolisieren die Elektronen, welche sich auf den verschiedenen Elektronenschalen befinden. Auf der energetisch tiefsten Elektronenschale (K-Schale) wird die Elektronenlücke durch einen weißen Kreis dargestellt. Die Valenzschale ist die energetisch am höchsten liegende Elektronenschale, die noch von Elektronen besetzt ist. Für die Überführung eines Elektrons aus der Valenzschale ins Vakuum muss neben der Ionisierungsenergie noch die Austrittsarbeit ( $\phi$ ) überwunden werden.

Der energetisch instabile Zustand mit einem Elektronenloch auf der inneren K-Schale (Abb.3.6a) führt zu einer schnellen Rekombination von Elektronen aus einer höheren Elektronenschale. In der Abbildung 3.6b und 3.6c erfolgt diese Rekombination mit Elektronen aus der L<sub>2</sub>-Unterschale. Die dabei freiwerdende Energie wird von zwei konkurrierenden Prozessen unterschiedlich umgewandelt. Im ersten Fall, welcher in Abb.3.6b dargestellt ist, kommt es zur Emission eines Röntgen-Photons mit der Energie  $h \cdot \nu$ . Im zweiten Fall findet die Emission eines sogenannten Auger-Elektrons (Abb.3.6c) statt. Hier wird die freiwerdende Energie strahlungslos auf ein Elektron aus einer höheren Schale (L<sub>3</sub>-Schale) übertragen, welches dadurch freigesetzt wird.

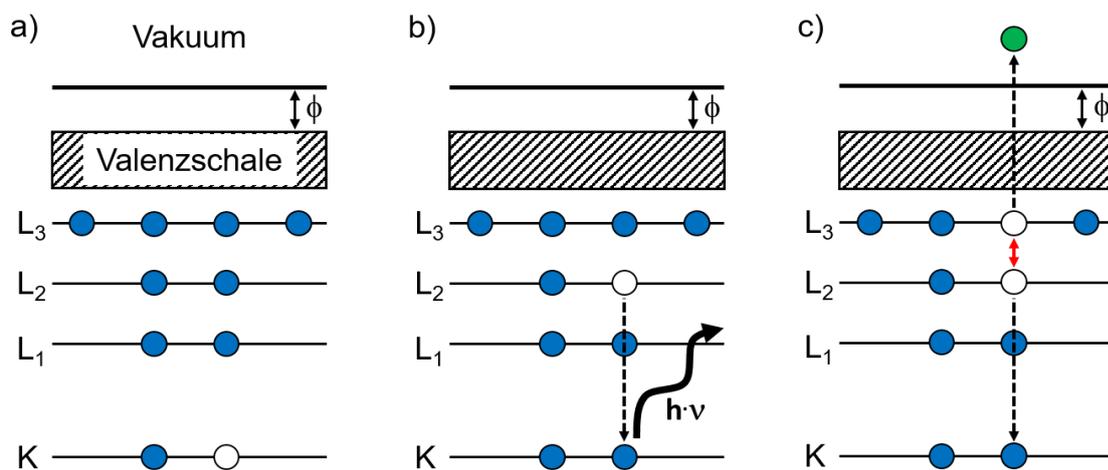


Abb.3.6: Exemplarisches Energiediagramm der Elektronenübergänge, die zur Röntgenfluoreszenz oder zum Auger-Effekt führen; a) Ausgangszustand für beide Prozesse ist das erzeugte Elektronenloch (weißer Kreis) in der K-Schale; b) Röntgenfluoreszenz durch Befüllen der Lücke mit Elektron (blauer Kreis) aus der L<sub>2</sub>-Unterschale; c) Emission eines Auger-Elektrons (grüner Kreis) von der L<sub>3</sub>-Unterschale durch strahlungslose Übertragung der Energie (roter Pfeil), die beim Befüllen der K-Lücke durch ein Elektron der L<sub>2</sub>-Unterschale freigesetzt wird

Die kinetische Energie der Auger-Elektronen setzt sich aus den Bindungsenergien der involvierten Elektronenschalen und der Austrittsarbeit zusammen:

$$E_{\text{kin}} = E_K - E_{L2} - (E_{L3} + \phi) \quad (\text{G.3.6})$$

Aus der Gleichung (G.3.6) wird deutlich, dass die kinetische Energie der Auger-Elektronen im Gegensatz zu Photoelektronen unabhängig von der Energie der eingestrahlten Photonen bzw. Elektronen ist. Die kinetischen Energien der Auger-Elektronen hängen nur von den atominternen Übergängen ab und sind daher kennzeichnend für jedes Element.

Der Auger-Prozess verläuft in Konkurrenz zur Röntgenfluoreszenz und tritt dabei bevorzugt bei leichten Elementen auf. Die Wahrscheinlichkeit eines Auger-Prozesses nimmt mit steigender Ordnungszahl ab. Ab Arsen (Ordnungszahl 33) ist die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Röntgenstrahlung durch Befüllen einer K-Schalen-Lücke höher als die Emission eines Auger-Elektrons [Sie69].

Ein Auger-Elektronen-Spektroskop ist in der Regel aus einer Elektronenquelle und einem Elektronenanalysator aufgebaut. Für die Experimente wurde ein zylindrischer Spiegelanalysator benutzt, welcher in Abb. 3.7 schematisch dargestellt ist.

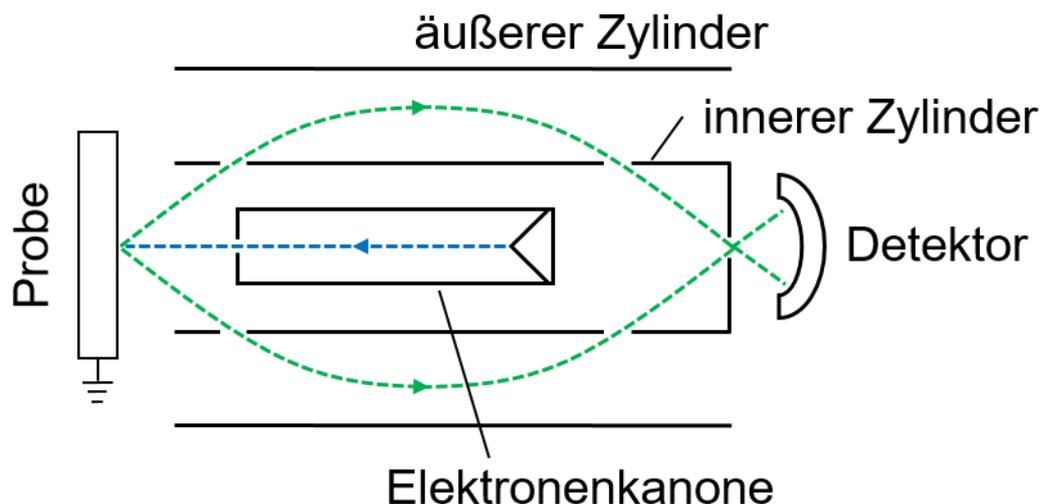


Abb. 3.7: Skizze eines zylindrischen Spiegelanalysators (CMA). Die blaue Linie symbolisiert den Elektronenstrahl, die grünen Linien die Flugbahnen der Auger-Elektronen

Der zylindrische Spiegelanalysator besteht aus einer integrierten Elektronenkanone, die sich innerhalb des inneren konzentrischen Zylinders befindet. Mithilfe der Elektronenkanone wird ein Elektronenstrahl (Abb. 3.7; blaue Linie) zur Auslösung der Emission von Auger-Elektronen auf die Probe fokussiert. Die emittierten Auger-Elektronen (Abb. 3.7; grüne Linien) müssen die Probenoberfläche mit einem Winkel um  $42^\circ$  verlassen, um einen Schlitz des inneren Zylinders zu passieren. Der Winkel ermöglicht die bestmögliche Fokussierung der Auger-Elektronen

innerhalb des Analysators. Ein Potenzial zwischen dem inneren und äußeren Zylinder ermöglicht eine Energiefilterung der Auger-Elektronen. Der innere Zylinder liegt dabei auf Erdpotenzial. Die bogenförmige Flugbahn der Auger-Elektronen wird über das negative Potenzial des äußeren Zylinders gesteuert. Die Elektronen müssen die geeignete kinetische Energie (Passenergie) besitzen, um durch den Ausgangsschlitz zum Detektor zu gelangen. Die Auger-Elektronen werden dort von einem Elektronenvervielfacher verstärkt und detektiert. Das Hintergrundsignal der inelastisch gestreuten Sekundärelektronen ist im Allgemeinen größer als das Auger-Signal. Die Anwendung eines Lock-In-Verstärkers bei der Signalanalyse ermöglicht es, das detektierte Elektronensignal der Auger-Elektronen unabhängig zum Hintergrundsignal zu verstärken. Als Konsequenz wird beim AES-Spektrum nicht die Anzahl  $N$  der energiegefilterten Elektronen, sondern deren Ableitung  $dN/dE$  aufgenommen.

### 3.2.4 Quadrupolmassenspektrometrie (QMS)

Ein wesentlicher Teil der Experimente bestand in der Untersuchung der Reaktionsverläufe bei der Oxidation von Methanol. Diese wurden durch die Messungen der Partialdrücke mit einem Quadrupolmassenspektrometer bestimmt. Hierbei werden die gasförmigen Reaktionskomponenten mithilfe des Massenspektrometers ionisiert und beim Durchlauf eines Analysators selektiert. Der Analysator ist ein elektrischer Quadrupol, welcher ein elektrisches Wechselfeld erzeugt. Das Quadrupolmassenspektrometer setzt sich aus einer Ionisierungseinheit, einem Analysator und einem Detektor zusammen (Abb. 3.8).

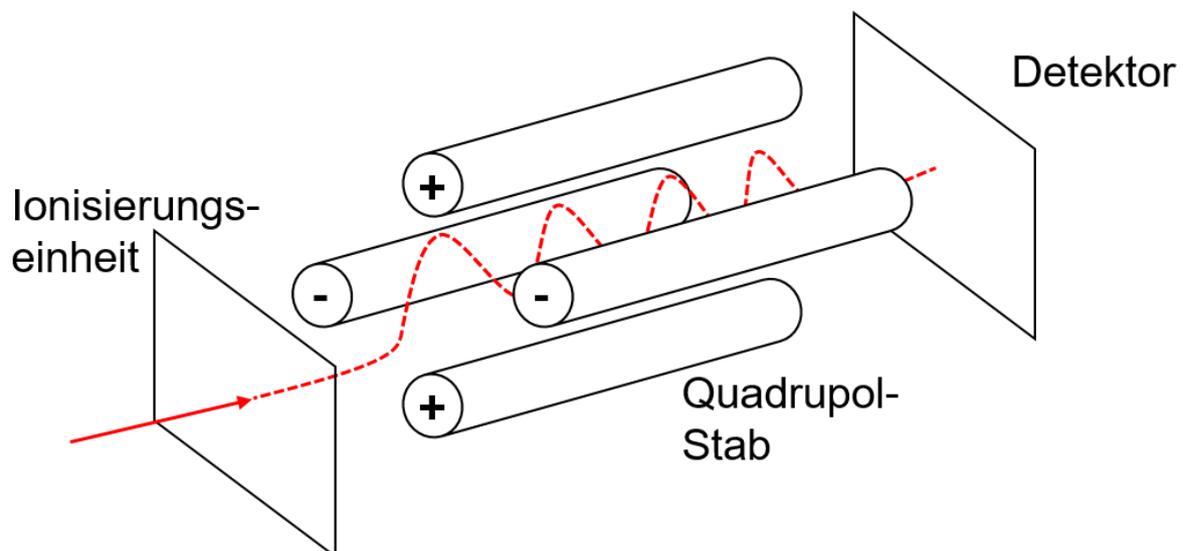


Abb.3.8: Schematische Skizze der Flugbahn eines Ions (rote, gestrichelte Linie) in einem Quadrupolmassenspektrometer

Durch Elektronenbeschuss in der Ionisierungseinheit wurden die Moleküle vor Eintritt in den Analysator ionisiert. Die Elektronen trafen mit einer kinetischen Energie von 70 eV auf die Gasmoleküle. Neben positiv ionisierten Gasmolekülen kommt es durch die Elektronenstoßionisierung auch zu Fragmentierungen der Moleküle. Abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen weist jedes Molekül ein charakteristisches Fragmentierungsmuster im Spektrum auf.

Nach der Ionisierung der Moleküle werden die Ionen durch ein statisches elektrisches Feld in den Analysator beschleunigt. Der Analysator besteht aus vier Quadrupolstäben, wobei die gegenüberliegenden Stäbe jeweils elektrisch miteinander verbunden sind und auf dem gleichen Potenzial liegen. An allen Stäben liegt eine Gleichspannung ( $U$ ) und eine hochfrequente Wechselspannung ( $V_0 \cos \omega t$ ) an [Hes05]. Der hochfrequente Wechselspannungsanteil ist für das Beschreiten einer oszillierenden Flugbahn der Ionen im Analysator zuständig. Die Parameter der Spannungen  $U$  und  $V_0$  sowie der Frequenz  $\omega$  entscheiden darüber, ob ein Ion mit einem bestimmten Masse-Ladungsverhältnis ( $m/e$ ) den Detektor erreicht. Die Ionentrajektorien, die nicht das entsprechende  $m/e$ -Verhältnis aufweisen, führen zu einer Kollision mit einem Quadrupolstab.

Die Detektion der durch den Analysator gelangten Ionen erfolgte bei hohen Drücken mit einem Faraday-Detektor, bei niedrigen Drücken mit einem Elektronenvervielfacher.

### 3.3 SPELEEM Elettra

Neben den Experimenten am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Hannover konnten noch Versuche am Elektronen-Speicherring Elettra in Triest (Italien) durchgeführt werden. Kernstück der Anlage ist ein innerer Elektronen-Speicherring, welcher Elektronen mittels hochfrequenter Wechselfelder auf Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Diese Elektronen erzeugen bei Richtungsänderungen, hier die Ablenkung von einer geraden Bahn durch Ablenkmagnete, die sogenannte Synchrotronstrahlung. Die Anlage ist in der Lage, Elektronen auf Energien von 2.4 GeV zu beschleunigen, wodurch elektromagnetische Strahlung im Röntgen-Bereich generiert werden kann. Um den Speicherring befinden sich verschiedene Messstationen, die über sogenannte Strahllinien mit dem inneren Speicherring verbunden sind. Die Experimente wurden an der Station „Nanospectroscopy“ unter der Leitung von A. Locatelli durchgeführt. Die Station war mit einem sogenannten „spectroscopy LEEM“ (SPELEEM, *Elmitec III*) ausgestattet. Ein SPELEEM setzt sich aus einem Photoemissionsspektroskop und einem Niederenergie-Elektronenmikroskop (LEEM) zusammen. Durch die Kombination dieser beiden Methoden werden zum einen

chemischen Informationen über die Zusammensetzung und die Oxidationszustände und zum anderen strukturelle Informationen der Probenoberfläche gewonnen.

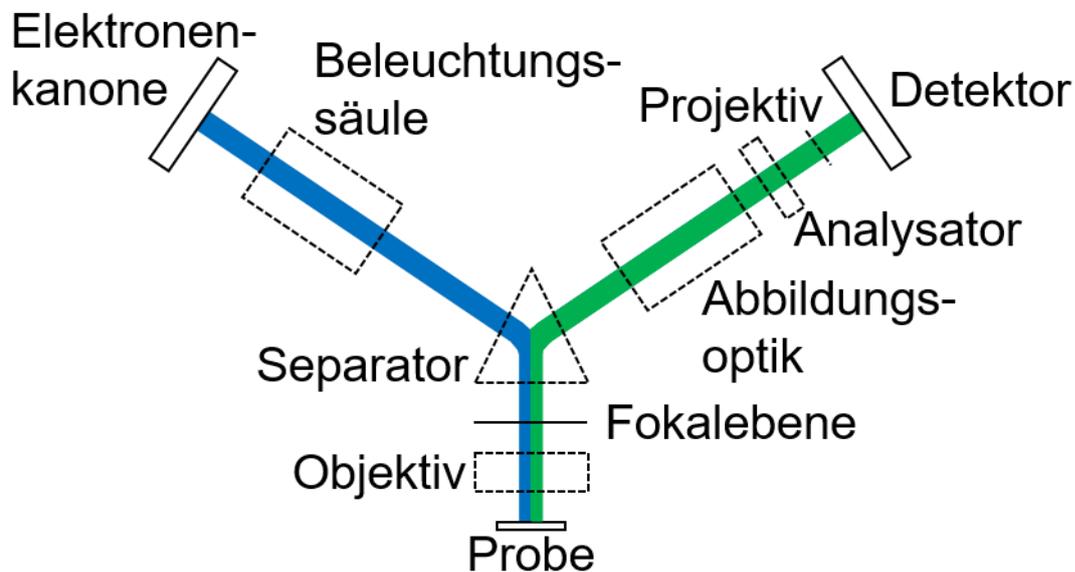


Abb. 3.9: Schematische Darstellung SPELEEM

LEEM erlaubt die Abbildung der Oberfläche aus elastisch zurückgestreuten Elektronen mit einer lateralen Auflösung von etwa 10 nm. Eine Elektronenkanone mit einer Kathode aus Lanthanhexaborid emittiert Elektronen. Diese Elektronen (Abb. 3.9; blaue Linie) werden in der Beleuchtungssäule auf 15-20 keV beschleunigt. Nach Durchlauf eines magnetischen Separators werden die Elektronen in der Objektivlinse auf oberflächensensitive Energien von 1-200 eV abgebremst, bevor sie auf die Probe auftreffen. Die reflektierten Elektronen (Abb. 3.9; grüne Linie) werden vom Objektiv wieder auf kinetische Energien von 15-20 keV zum Separator beschleunigt. Bei geordneten Oberflächenstrukturen können die Elektronenwellenfunktionen interferieren und zu Beugungsmustern führen. Durch den Separator wird nur der von der Probenoberfläche reflektierte Elektronenstrahl in die Abbildungsoptik geleitet. In der Abbildungsoptik befindet sich eine Kontrastblende, welche zwei Darstellungsmethoden des LEEM-Bildes ermöglicht. In der Hellfeld-Variante wird der (0,0)-Reflex des Beugungsmusters zur Bildgebung ausgewählt. Diese Methode eignet sich um strukturelle Unterschiede, die zum Beispiel durch atomare Stufen auf der Oberfläche hervorgerufen werden, sichtbar zu machen. Bei der Dunkelfeld-Methode wird ein anderer als der (0,0)-Beugungsreflex ausgewählt. Das erzeugte Bild setzt sich nur aus den Elektronen, aus deren Beugung der entsprechende Reflex resultiert, zusammen. Dies ermöglicht die Bereiche der Oberfläche zu detektieren, in denen eine bestimmte Struktur vorliegt. Der Detektor besteht im einfachsten Fall aus einem Elektronenvervielfacher und einem Phosphorschirm, welcher das Elektronenbild in sichtbares Licht umwandelt.

Ein zusätzlicher Betriebsmodus des SPELEEM ermöglichte die mikroskopische Abbildung von Bereichen unterschiedlicher Austrittsarbeit, was polykristalline und amorphe Oberflächen miteinbezieht. Bei der sogenannten „Mirror electron microscopy“ (MEM) werden Elektronen mit einer sehr geringen Energie ( $\approx 0$  eV) auf die Probe gelenkt. Die Probe liegt auf einem negativen Potenzial, damit die Elektronen vor Erreichen der Oberfläche wieder zurückreflektiert werden. Der Bildkontrast ergibt sich aus der Austrittsarbeit der Oberflächenbestandteile und deren Topographie. Im Gegensatz zum PEEM-Bild erscheinen Bereiche mit hoher Austrittsarbeit hell.

Wie beim LEED besteht zusätzlich die Möglichkeit, das Beugungsmuster über die Abbildung der reflektierten Elektronen darzustellen. Die typischen LEED-Bilder werden in der Fokalebene der Objektivlinse erzielt. Mithilfe geeigneter Blenden können Beugungsmuster ausgewählter Probenbereiche mit einem Durchmesser von bis zu  $2 \mu\text{m}$  erstellt werden ( $\mu$ -LEED).

Die Erweiterung des LEEM mit einem Halbkugelanalysator (CHA) ermöglicht XPEEM, eine bildgebende Methode durch die Auflösung der kinetischen Energie photoemittierter Elektronen. Der Analysator (Abb. 3.9) dient als Energiefilter und wird so eingestellt, dass nur Photoelektronen mit bestimmter kinetischer Energie diesen passieren können. Das Bild setzt sich dann aus den Photoelektronen der entsprechenden emittierenden Atome zusammen. Als Strahlungsquelle wird dabei die Synchrotronstrahlung genutzt. Die laterale Auflösung beträgt etwa  $40 \text{ nm}$ , die Auflösung der Energie liegt bei  $330 \text{ meV}$ .

Zusätzlich bot die Anlage die Möglichkeit, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) von ausgewählten Bereichen mit einem Durchmesser von bis zu  $1 \mu\text{m}$  ( $\mu$ XPS) durchzuführen. Die theoretischen Hintergründe von Röntgenspektroskopie werden im folgenden Kapitel 3.4 näher beschrieben.

Für weiterführende Informationen und Details über das SPELEEM wird auf einen Fachartikel von A. Locatelli [Loc06a] verwiesen. Ausführliche Geräteentwicklungen zu PEEM und LEEM werden in einem Reviewartikel von E. Bauer beschrieben [Bau12].

### **3.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)**

Generell beruhen die Methoden der Photoelektronenspektroskopien (PES) auf dem äußeren Photoeffekt. Dabei werden Photoelektronen durch elektromagnetische Strahlung aus einer Festkörperoberfläche gelöst und detektiert. Bei der XP-Spektroskopie werden Photoelektronen mittels Röntgenstrahlung aus einem Festkörper gelöst. Aus der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen werden die chemischen Zusammensetzungen und Bindungszustände von Festkörperoberflächen bestimmt. Außer Wasserstoff und Helium

können alle weiteren Elemente aufgrund ihres größeren Wirkungsquerschnitts mit dieser Methode nachgewiesen werden. In der Literatur wird anstelle von Röntgenphotoelektronenspektroskopie auch häufig die Bezeichnung ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) verwendet. Die Oberflächensensitivität resultiert aus der geringen Ausdringtiefe der ungestreuten Photoelektronen, die im Bereich von wenigen Nanometern liegt [Pow09].

In einem typischen XP-Spektrum wird die Anzahl der detektierten Elektronen gegen deren Bindungsenergien ( $E_B$ ) aufgetragen. Die Bindungsenergie der emittierten Elektronen wird aus der Photonenenergie ( $E_{h\nu}$ ), der gemessenen kinetischen Energie ( $E_{Kin}$ ) sowie der Austrittsarbeit ( $\phi_{sp}$ ) des Spektrometers ermittelt.

$$E_B = E_{h\nu} - E_{Kin} - \phi_{sp} \quad (G.3.7)$$

Bei Gleichung (G.3.7) handelt es sich um die von A. Einstein aufgestellte Gleichung für den lichtelektrischen Effekt. Für den praktischen Gebrauch wurde die Austrittsarbeit der Probe durch die Austrittsarbeit des Spektrometers  $\phi_{sp}$  ersetzt. Die Röntgenstrahlung wurde von einer Synchrotronquelle generiert, welche elektromagnetische Strahlung im Bereich von 50-1000 eV liefern konnte. Der Analysator lässt nur die Photoelektronen mit Energien des zu untersuchenden Spektrums zu den Projektivlinsen (Abb. 3.9) passieren. Die Projektivlinsen bilden die dispersive Ebene auf dem Detektorschirm ab. In der dispersiven Ebene werden alle Photoelektronen derselben Energie in einem Punkt vereinigt. Die Abbildung eines Energiebereiches führt zu einer Linie. Die Helligkeit der Linie gibt die Intensität der Photoelektronen an, die Länge repräsentiert den Energiebereich des Spektrums.

Die Intensität des Photoelektronensignals ermöglicht eine quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der obersten Schichten. Hierfür wird die Fläche eines entsprechenden Peaks aus dem XP-Spektrum bestimmt. Von diesem Peak muss vorher ein Untergrundsignal abgezogen werden, welches sich in erster Linie aus den im Festkörper gestreuten Photoelektronen zusammensetzt. Diese sogenannten Sekundärelektronen besitzen im Gegensatz zu den ungestreuten Photoelektronen keine diskrete Energieverteilung.

Zudem lässt diese Methode Informationen über die Oxidationszustände der Oberflächenatome zu. Die Bindungsenergie der detektierten Rumpfelektronen hängt von ihrer chemischen Umgebung ab. Je nach Oxidationszustand führt die chemische Verschiebung bei denselben Elementen zu unterschiedlichen Bindungsenergien im XP-Spektrum. Die Unterschiede der Bindungsenergien liegen dabei im Bereich von wenigen Elektronenvolt.

## 4. Wachstum ultradünner $V_2O_5$ -Filme auf Rh(111)

Ziel ist es, ultradünne Schichten von Vanadiumoxid auf die Rh-Oberfläche aufzutragen, um die Reaktivität der Katalysatorschicht während der Oxidation von Methanol zu untersuchen. Zur Ermittlung der Bedeckungen von Vanadiumoxid wurden spektroskopische Methoden wie die Augerelektronenspektroskopie (AES) sowie Methoden der Elektronenbeugung (LEED) eingesetzt.

### 4.1 Präparierung der Rh(111)-Oberfläche

Vor jedem Experiment bzw. Aufdampfvorgang von Vanadium wurde die Rhodium-Probe mit einem etablierten Reinigungszyklus behandelt, welcher aus vier Schritten bestand.

Zuerst wurde die Probe auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt und einem Beschuss von Argon-Ionen mit einer Energie von  $1.3\text{ keV}$  ausgesetzt. Hierfür wurde bei einem Argon-Partialdruck von  $p_{\text{Ar}}: 5 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$  ein Emissionsstrom der Ionen von  $2\ \mu\text{A}$  eingestellt. Im zweiten Schritt wurde die Probe für eine Minute auf  $1100^\circ\text{C}$  erhitzt. Dieser Temper-Schritt dient in erster Linie der Ausheilung der beim Ionenbeschuss erzeugten Oberflächendefekte. Anschließend wurde die Probe zur Entfernung von Kohlenstoffverunreinigungen für 30 min in einer Sauerstoffatmosphäre ( $p_{\text{O}}: 2 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ ) bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$  erhitzt. Ein abschließender einminütiger Temper-Schritt auf  $1100^\circ\text{C}$  vervollständigte den Reinigungszyklus der Oberfläche.

Nach jedem Reinigungszyklus wurde die Probe mittels Augerelektronenspektroskopie auf Verunreinigungen untersucht. Die Rh(111)-Oberflächenqualität wurde anhand des Beugungsmusters einer LEED-Untersuchung beurteilt.

### 4.2 Erzeugung ultradünner Vanadiumoxid-Schichten

Als Beschichtungsverfahren wurde die Methode der Gasphasenabscheidung mittels eines thermischen Metallverdampfers in Sauerstoffatmosphäre gewählt. Diese Abscheidungsmethode wird auch als reaktive Verdampfung bezeichnet.

Der Aufdampfprozess wurde stets in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre ( $p_{\text{O}}: 2 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$ ) und bei einer Substrattemperatur von  $400^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die hohe Substrattemperatur steigert die Mobilität des Adsorbats, welche sich auf den strukturellen Ordnungsgrad des Vanadiumoxids auswirkt. Das Vanadium stammte von einem im Verdampfer integrierten Vanadiumstab (99.8%, *Goodfellow*). Die Beschleunigung von Elektronen mit einer Energie von  $1.5\text{ keV}$  auf

den Stab bewirkte eine Temperaturerhöhung, wodurch ein Teil des festen Vanadiums in die Gasphase überführt wurde. Die Vorderseite der Rh-Probe wurde bei jeder Beschichtung mit einem Abstand von ca. 1.5 cm direkt vor dem Metallverdampfer positioniert, sodass der Vanadiumdampf wieder an der Rh-Oberfläche kondensieren konnte. Das auf der mit Sauerstoff bedeckten Probe adsorbierende Vanadium reagierte mit dem Sauerstoff zum Vanadiumoxid. Um die Reproduzierbarkeit des Aufdampfvorgangs zu gewährleisten, wurde der Verdampfer vor jedem Aufdampfprozess für die Dauer von 10 min mit geschlossenem „Shutter“ betrieben.

### **4.3 Untersuchungen des Aufdampfprozesses mittels AES**

Zur Untersuchung des Aufdampfvorgangs wurden Augerelektronen-Übersichtsspektren angefertigt. Die Analyse der Zu- und Abnahme von Vanadium- und Rhodium-Signalen lässt die Bestimmung der Aufdampfzeit für eine komplette Monolage Vanadiumoxid zu.

#### **4.3.1 Annahmen für die AES-Monolagenkalibrierung**

Aus den Intensitätsverläufen der AES-Signale kann unter bestimmten Bedingungen auf die Quantität der Adsorbate geschlossen werden [Chr91]. Auf diese Weise ermittelte E. Bauer u.a. die Aufdampfrate bei einem Aufdampfprozess von Silber auf einer Cu(111)-Oberfläche [Bau82].

Voraussetzung ist ein Wachstumsprozess, bei dem die erste aufgedampfte Schicht nicht in 3-dimensionalen Inseln aufwächst. Nach dem Frank-van-der-Merwe- und dem Stranski-Krastanov-Mechanismus wächst die erste 2-dimensionale Schicht komplett auf, bevor eine weitere darüber oder 3-dimensionales Wachstum beginnt. Das Wachstum von Vanadiumoxid auf einer TiO<sub>2</sub>-Oberfläche verläuft nach dem Frank-van-der-Merwe-Mechanismus [Won01].

Weiterhin wird für die einfache Interpretation der Auger-Daten eine Legierungsbildung zwischen Vanadium und Rhodium ausgeschlossen. Zudem werden Änderungen der Oberflächentopographie, die durch Oxidwachstum verursacht werden könnten, ausgeschlossen. Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass der Elektronenstrahl keine chemischen Vorgänge auslöst, weder Reduktionen noch Elektronenstrahl-induzierte Desorptionen.

### 4.3.2 Chemische Zusammensetzung beim Aufdampfprozess

Für die Identifikation der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche wurden Übersichtsspektren vor und nach einem Aufdampfprozess von Vanadium angefertigt. Hierfür wurde Augerelektronenspektroskopie in den Energiebereichen von 200-330 eV (Abb. 4.1) und im Bereich von 370-550 eV (Abb. 4.2) eingesetzt.

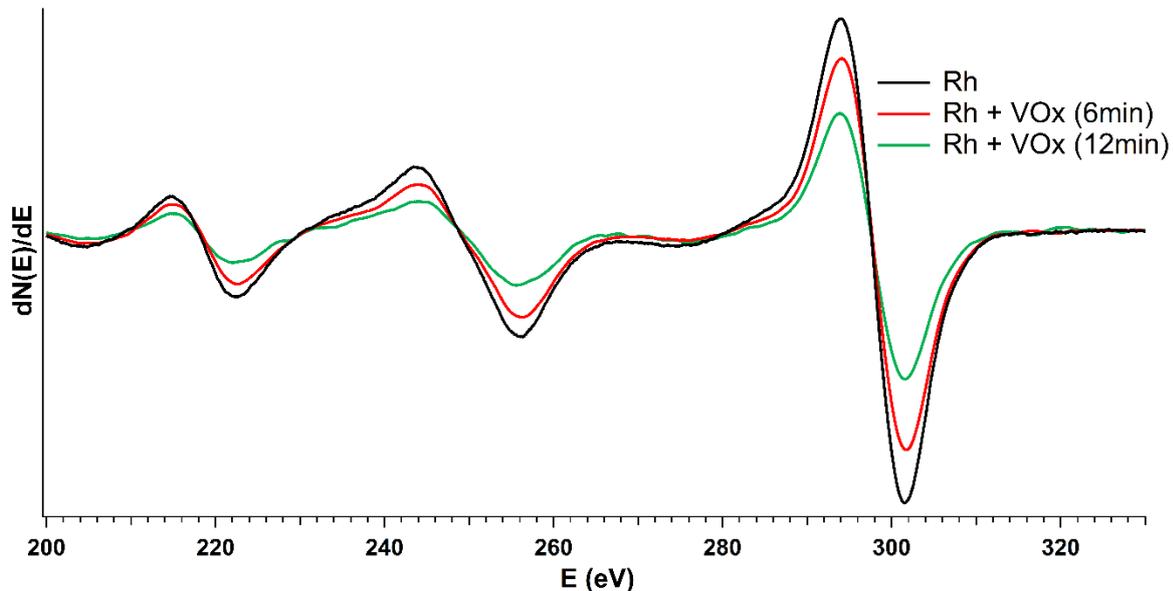


Abb.4.1: AE-Spektren einer Rh-Oberfläche vor und nach verschiedenen Vanadium-Aufdampfzeiten im Energiebereich von 200-330 eV

Die Ordinate gibt die Ableitung der Anzahl der gemessenen Elektronen bezüglich ihrer kinetischen Energie in einer beliebigen Einheit an. Die primäre Elektronenstrahlenergie beträgt bei allen AES-Untersuchungen 2 keV. Die schwarze Kurve symbolisiert die reine Rhodiumprobe vor dem Aufdampfprozess. Die drei Peaks bei 222, 256 und 302 eV stimmen mit den für Rhodium typischen Elektronen-Übergängen aus der Literatur überein [Gui79]. Die nach der Vanadium-Aufdampfung aufgenommene rote und grüne Kurve aus Abbildung 4.1 weist ebenfalls die charakteristischen Peaks für Rhodium auf. Allerdings wird eine deutliche Abnahme der Intensität bei längerer Aufdampfzeit deutlich. Die Abnahme kommt durch die Bedeckung der Rh-Oberfläche mit Vanadiumoxid zustande.

In Abbildung 4.2 werden die Ergebnisse weiterer AES-Messungen der Rhodium-Oberfläche vor und nach der Aufdampfung von Vanadium in dem Energiebereich von 370-550 eV dargestellt.

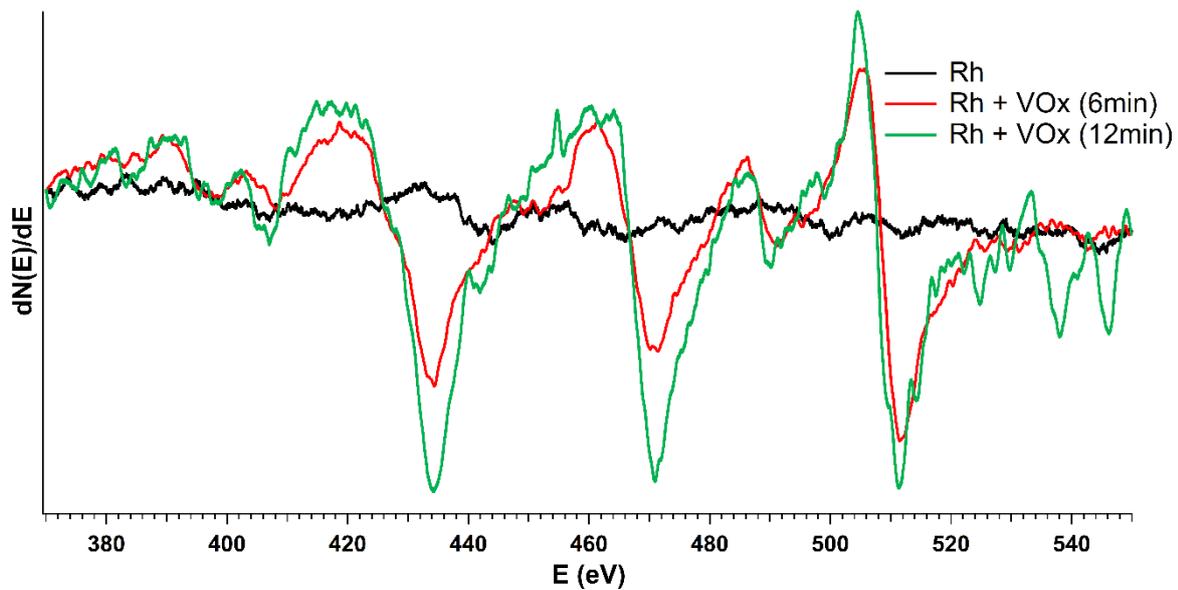


Abb. 4.2: AE-Spektren einer Rh-Oberfläche vor und nach verschiedenen Vanadiumoxid-Aufdampfzeiten im Energiebereich von 370-550 eV

Die schwarze Kurve für die reine Rh-Oberfläche weist in diesem Energiebereich keine signifikanten Peaks auf. Im Gegensatz dazu zeigt die 6-minütige Aufdampfung von Vanadium (Abb. 4.2; rote Kurve) im Spektrum deutliche Peaks bei 434, 471, 490 und 511 eV. Die Signale bei 434 und 471 eV resultieren von den Augerelektronen der Vanadiumatome. Der Peak bei 490 eV ist Sauerstoff zuzuschreiben. Das Signal bei 511 eV setzt sich aus den Auger-Signalen von  $O_{508}$  und dem  $V_{510}$  zusammen [Rei02]. Eine weitere Aufdampfung (Abb. 4.2; grüne Kurve) führt zu einer Zunahme der Signale bei 434, 471, 490 und 511 eV. Hierbei ist zu beobachten, dass die Intensitätszunahme der beiden Vanadium-Peaks bei 434 und 471 eV größer ausfällt als die des reinen Sauerstoffsignals bei 490 eV und des Signals bei 511 eV. Dies spricht dafür, dass das Verhältnis vom Vanadium zum Sauerstoff beim Vanadiumoxid bei fortschreitender Aufdampfung ansteigt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Reduktion des Vanadiumoxids auf der Rh-Oberfläche.

### 4.3.3 Monolagenkalibrierung

Für die Bestimmung des Bedeckungsgrades von Vanadiumoxid wurden die erzeugten Filme nach verschiedenen Aufdampfzeiten mittels AES untersucht. Der Aufdampfvorgang bestand in einminütigen Schritten. Nach jedem Schritt wurde die Probe anhand der Aufnahmen eines Auger-Spektrums und eines LEED-Beugungsmusters analysiert.

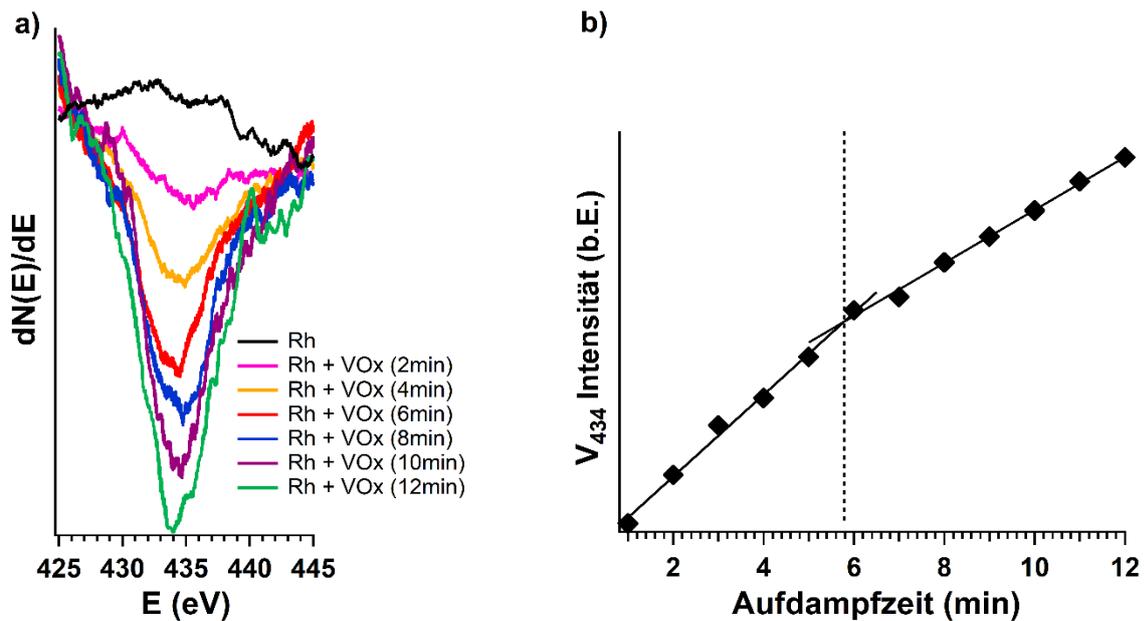


Abb. 4.3 a) AES-Peak von Vanadium  $V_{434}$  bei unterschiedlichen Vanadiumoxid-Bedeckungen; b) Abhängigkeit der Intensität der  $V_{434}$ -Peaks von der Aufdampfzeit zur Bestimmung der Dauer für die Ausbildung einer Monolage; vgl. [Boe14]

In der Abbildung 4.3 a werden AE-Spektren, die den Energiebereich des  $V_{434}$ -Auger-Peaks von verschiedenen Aufdampfzeiten zeigen, dargestellt. Die schwarze Linie repräsentiert die Rhodium-Probe vor der Aufdampfung. Die  $V_{434}$ -Peaks steigen nach den frühen Aufdampfungen (2, 4, 6 min) schneller als nach den letzten (8, 10, 12 min) an. In der Abbildung 4.3 b werden die maximalen Intensitäten der  $V_{434}$ -Peaks aller 12 Messungen aufgetragen. Es wurden Ausgleichgeraden durch die ersten und die letzten 6 Messpunkte gelegt. Die Änderung des V-Anstiegs wird auf die Ausbildung einer kompletten Monolage zurückgeführt. Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden gibt dann die Dauer des Aufdampfens für die Ausbildung einer Monolage an, in diesem Fall bei 5:47 min.

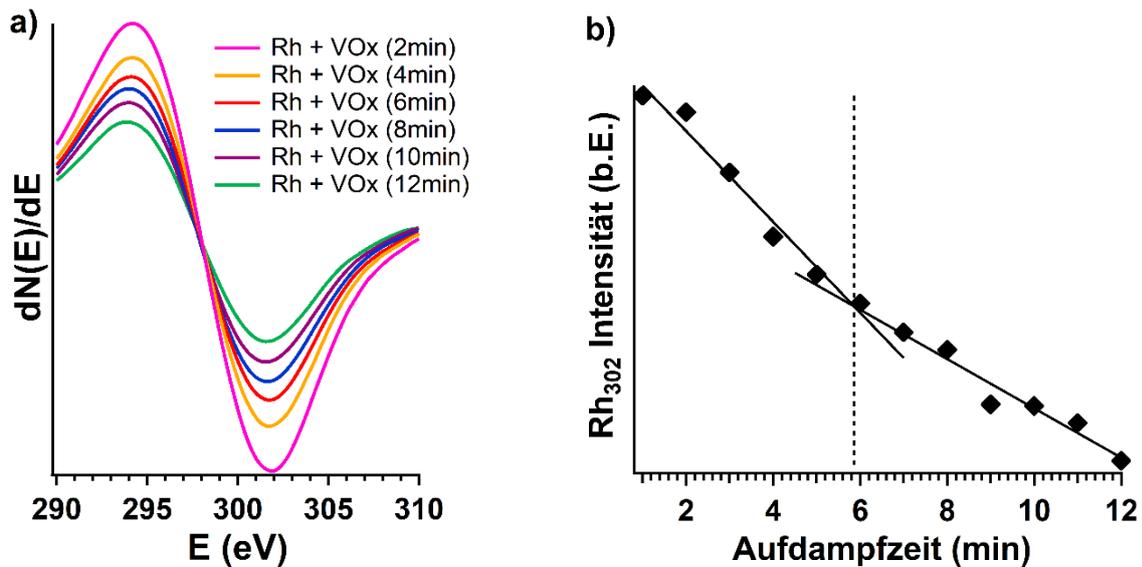


Abb. 4.4 a) AES-Peak von  $Rh_{302}$  bei unterschiedlichen Vanadiumoxid-Bedeckungen; b) Abhängigkeit der Intensität der  $Rh_{302}$ -Peaks von der Aufdampfzeit zur Bestimmung der Dauer für die Ausbildung einer Monolage

Die Abnahme des  $Rh_{302}$ -Peaks bei zunehmender Menge des aufgedampften Vanadiumoxids wird in Abb. 4.4 a dargestellt. Für die Ermittlung der Aufdampfzeit einer kompletten Monolage wurden die Intensitäten des  $Rh_{302}$ -Signals aller 12 Aufdampfschritte gegen die Dauer aufgetragen (Abb. 4.4 b). Die Ausgleichsgeraden schneiden sich bei 5:52 min.

Die Ergebnisse der Aufdampfzeiten anhand der Veränderungen der  $V_{434}$ - und  $Rh_{302}$ -Peaks stimmen gut überein:

Änderung der  $V_{434}$ -Zunahme nach 5:47 min

Änderung der  $Rh_{302}$ -Abnahme nach 5:52 min

Der Unterschied von 5 Sekunden bezüglich der Ausbildung einer kompletten Monolagenschicht entspricht einer Abweichung von 1.4%. Beim Vergleich der beiden Aufdampfzeiten weisen die Ausgleichsgeraden der  $V_{434}$ -Kalibrierung ein höheres Bestimmtheitsmaß auf.

#### 4.4 LEED-Untersuchungen des Aufdampfprozesses

Die Beobachtung des Aufdampfprozesses der Vanadiumoxid-Nanostrukturen erfolgte in Hannover nach den einzelnen Aufdampfschritten. Am Synchrotron „Elettra“ konnte die Probe zusätzlich simultan zum Aufdampfvorgang untersucht werden.

#### 4.4.1 LEED-Untersuchungen nach Aufdampfschritten

Für die Untersuchung der Vanadiumoxid-Nanostrukturen in Hannover wurden nach jedem Aufdampfschritt die geordneten Oberflächenstrukturen mithilfe von LEED sichtbar gemacht. Alle LEED-Untersuchungen wurden im Vakuum bei Raumtemperatur durchgeführt.

In der Abbildung 4.5a wird ein LEED-Bild einer reinen Rh(111)-Oberfläche vor dem Aufdampfvorgang dargestellt. Die gelben Punkte markieren die Beugungsreflexe der Rhodiumatome, die gelben Linien die reziproke Elementarzelle. Der (0,0)-Reflex, hier nur durch den leeren gelben Kreis in der Bildmitte angedeutet, wird in allen LEED-Aufnahmen von der Elektronenkanone verdeckt.

Das LEED-Muster in Abb. 4.5 b zeigt neben den sechs Rh-Reflexen aus Abb. 4.5a noch zusätzliche Reflexe. Diese Reflexe sind grün markiert und gehören zu der  $2 \times 1$ - ( $\theta_0=0.25$ ) oder der  $2 \times 2$ -Oberflächenstruktur ( $\theta_0=0.5$ ), welche durch die Adsorption von Sauerstoff auf der Rh(111)-Oberfläche entstanden ist. Da die Beugungsmuster der beiden Überstrukturen identisch sind, ist es nicht möglich diese mithilfe LEED ohne Berücksichtigung der I/V-Abhängigkeit der Reflexintensität zu unterscheiden. Die Pfeile  $a^*$  und  $b^*$  geben die Vektoren der reziproken Elementarzelle im Beugungsbild wieder.

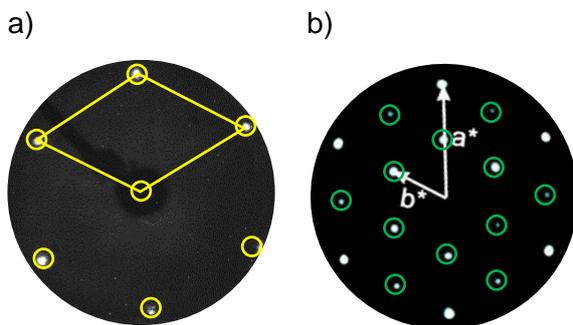


Abb. 4.5 a) LEED-Bild einer reinen Rh(111)-Oberfläche bei 45 eV; b) LEED-Muster der  $2 \times 1$ - bzw. der  $2 \times 2$ -Sauerstoffüberstruktur auf Rh(111); vgl. [Gra18]

In Abb. 4.6 wird der Verlauf der entsprechenden Beugungsmuster nach den einzelnen Aufdampfschritten dargestellt.

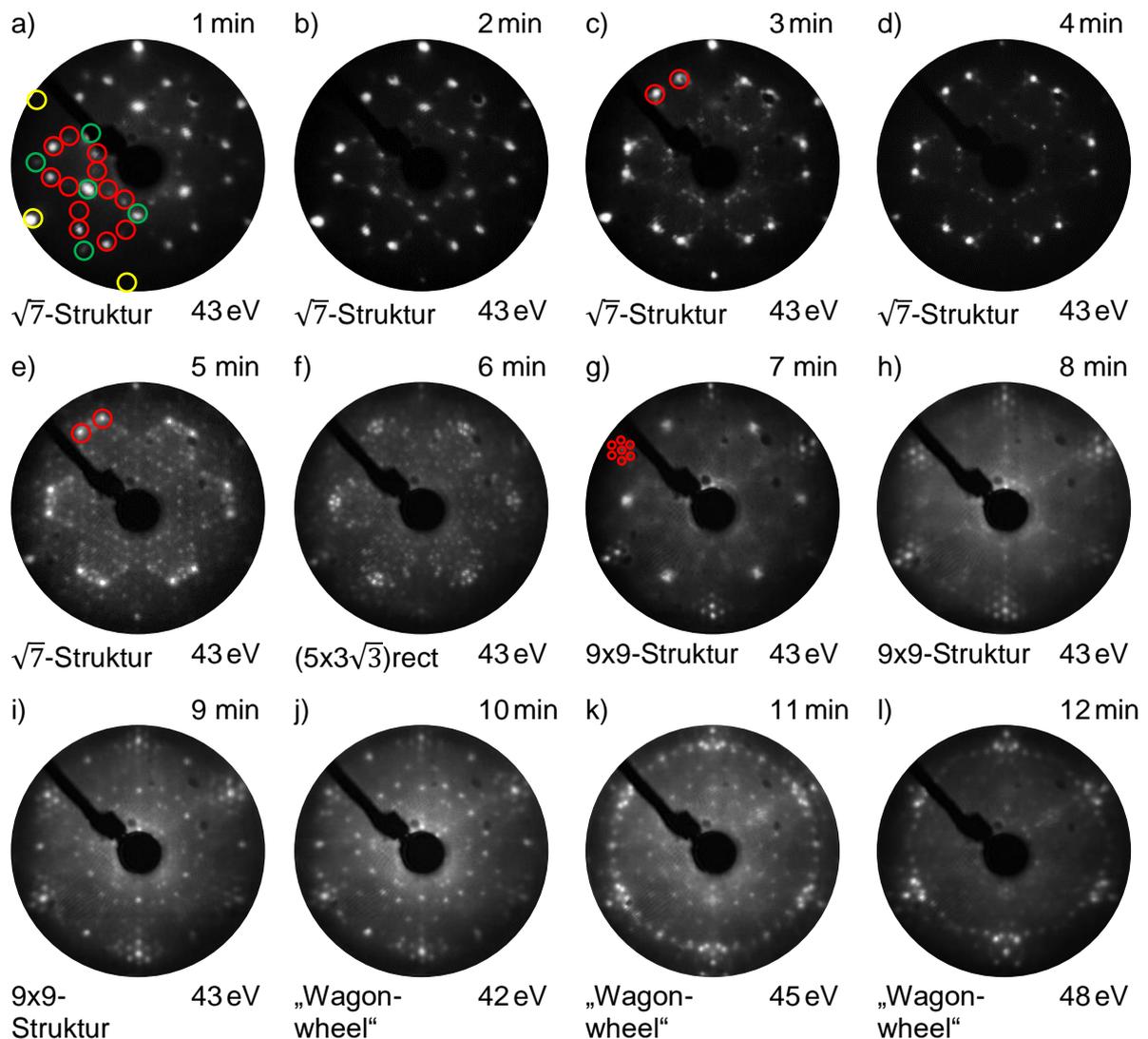


Abb. 4.6 LEED-Bilder der Oberflächenstrukturen nach Aufdampfschritten

Direkt nach dem ersten Aufdampfschritt von einer Minute bildet sich die aus der Literatur [Sch04a] bekannte Überstruktur „ $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$  R19.1“ von Vanadiumoxid auf Rh(111) aus (Abb. 4.6 a). Die Oxidstöchiometrie dieser Struktur beträgt  $\text{VO}_3$  [Sch04a]. Im Weiteren wird die „ $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$  R19.1“ als  $\sqrt{7}$ -Struktur bezeichnet. Die rot eingekreisten Reflexe gehören zur  $\sqrt{7}$ -Struktur, die gelben Reflexe zu Rh und die grünen Reflexe zur  $(2 \times 2)/(2 \times 1)$ -Sauerstoff-Überstruktur. Weitere Aufdampfung von Vanadiumoxid führt zu einer Modifikation der  $\sqrt{7}$  Struktur.

Nach 3-minütiger Aufdampfzeit (Abb. 4.6 c) sind die Reflexe der Sauererstoff-Überstruktur nicht mehr sichtbar. Die  $\sqrt{7}$ -Struktur bleibt bis zu einer Aufdampfzeit von 5 min erhalten. Das komplexe Beugungsbild nach 5 min (Abb. 4.6 e) weist neben den beiden charakteristischen Peaks der  $\sqrt{7}$ -Struktur (rote Kreise) zahlreiche weitere Reflexe auf. Diese Reflexe gehören zur

(9x9)-Struktur, wie im Kapitel 4.4.2 gezeigt wird. Die (9x9)-Struktur weist eine Stöchiometrie von  $V_2O_3$  auf [Sch05].

Nach 6-minütiger Aufdampfung sind die Reflexe der  $\sqrt{7}$ -Struktur nicht mehr auszumachen (Abb. 4.6f). Die zusätzlichen Reflexe könnten auf die Ausbildung einer weiteren Überstruktur hindeuten. Allerdings stimmt diese Überstruktur mit keiner der durch die Arbeiten der Gruppe um F. P. Netzer bekannten Strukturen überein [Sch04a, Sch05]. Ursache für das komplexe Beugungsmuster könnte auch das Auftreten von Domänenstrukturen sein. Die dreizählige Drehachse einer Rh(111)-Oberfläche kann zu verschiedenen Überstrukturen durch Adsorbate in unterschiedlichen Rotationsdomänen führen. Die Unterscheidung, ob sich das Beugungsbild durch Domänenstrukturen oder einer einzigen Überstruktur zusammensetzt, ist nicht immer möglich [Ert85]. Eine weitere Ursache für die hohe Anzahl an Reflexen stellt die Facettenbildung der Vanadiumoxid-Struktur dar. Facetten entstehen, wenn der aufgedampfte Film nicht gänzlich als homogene Schicht, sondern auch teilweise in 3-dimensionalen Nanokristalliten aufwächst. Die simultanen Untersuchungen der LEED-Strukturen im Kapitel 4.4.2 zeigen ein ähnliches Beugungsmuster beim Übergang der  $(5 \times 3\sqrt{3})_{\text{rect}}$  zu einer Moiré-Struktur.

Die roten Kreise in der Abbildung 4.6g markieren ein sogenanntes Moiré-Muster, welches sich nach 7 Minuten ausgebildet hat. Die zahlreichen Reflexe um die Substratreflexe sind charakteristisch für diesen Strukturtyp. Ein Moiré-Muster entsteht durch geringe Unterschiede in der Gitterkonstante zwischen Substrat und adsorbierter Schicht. Hier resultiert es aus der Koinzidenz von Vanadiumoxid-Struktureinheiten mit Rhodiumatomen. Das Auftreten von Moiré-Mustern wird häufig von Verunreinigungen einer Kristalloberfläche mit Kohlenstoffspezies in Verbindung gebracht. In diesem Fall fehlt allerdings der charakteristische Kohlenstoff-Peak bei 272 eV in den Augerelektronenspektren (Abb. 4.2). Es ist demnach davon auszugehen, dass die Reflexe einer Vanadiumoxid-Überstruktur zuzuordnen sind. Die Moiré-Struktur bleibt bis zur 10-minütigen Aufdampfung erhalten.

Bei der Aufdampfung nach 11 Minuten (Abb. 4.6k) bildet sich die sogenannte „Wagon-wheel“-Struktur aus [Sch04a]. Die Stöchiometrie der Elementarzelle wird mit  $V_{37}O_{37}$  angegeben [Sch05]. Eine weitere einminütige Aufdampfung führt zu keinerlei Veränderung des Beugungsmusters.

#### 4.4.2 Simultane LEED-Untersuchungen beim Aufdampfprozess

Die Ultrahochvakuumanlage am Synchrotron „Elettra“ ermöglichte die Beobachtung der Oberflächenstrukturen während des Aufdampfvorgangs. Die simultane Untersuchung der

Vanadiumoxid-Nanostrukturen beim Aufdampfvorgang fand in  $O_2$ -Atmosphäre ( $p_0: 2 \times 10^{-7}$  mbar) und bei einer Substrattemperatur von  $400^\circ\text{C}$  statt.

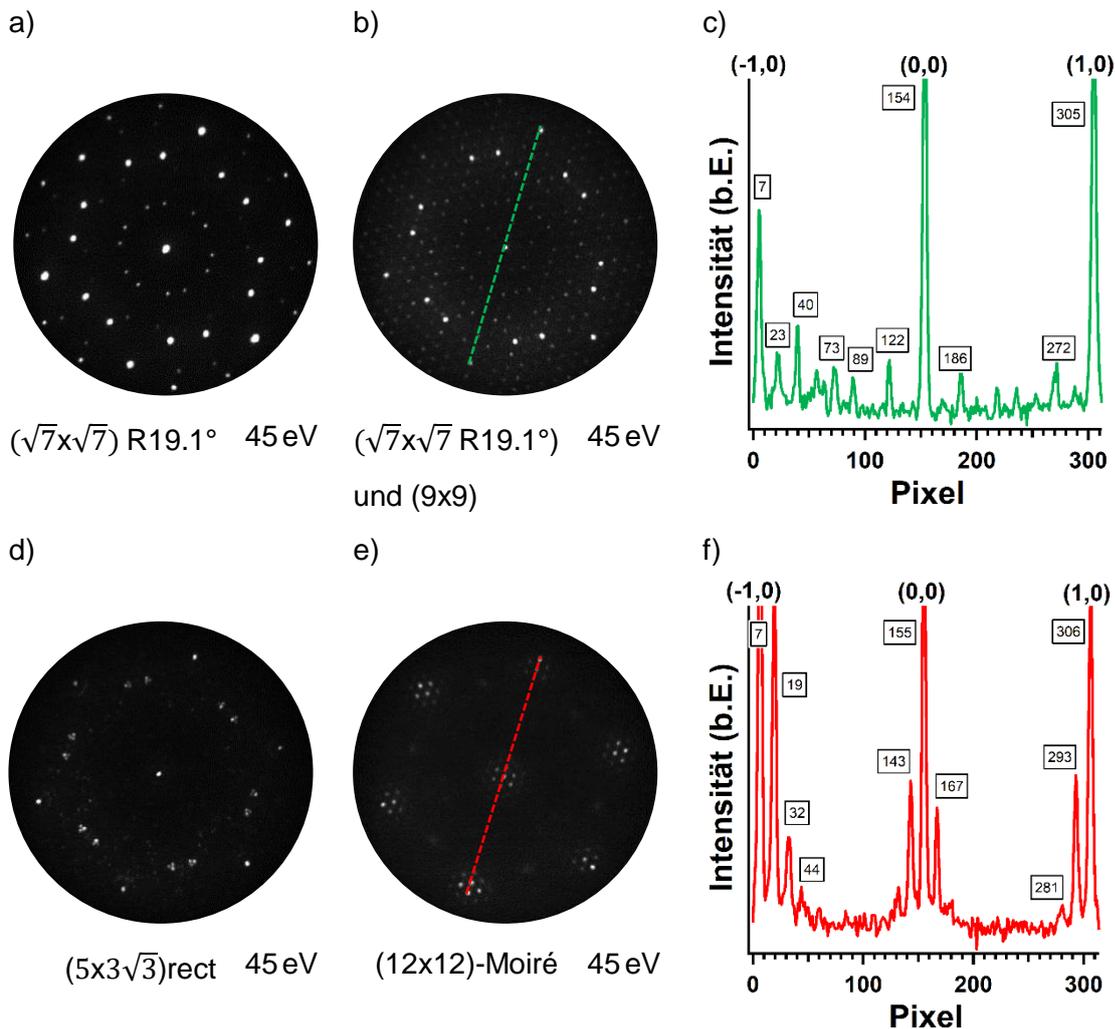


Abb. 4.7: LEED Beugungsmuster während des Aufdampfvorgangs (a, b, d, e). Die Abbildungen c) und f) zeigen Helligkeitsprofile der benachbarten LEED-Bilder (b, e)

Ausgangspunkt des Aufdampfprozesses ist das in Abb. 4.5 a dargestellte Beugungsbild der reinen Rh(111)-Oberfläche. Die erste Überstruktur, die sich beim Aufdampfprozess ausbildet, ist die  $\sqrt{7}$ -Struktur aus Abbildung 4.7 a.

Im weiteren Aufdampfprozess kommt es zur Ausbildung der 9x9-Struktur (Abb. 4.7 b). In dieser Abbildung existieren die  $\sqrt{7}$ - und 9x9-Struktur nebeneinander. Die gestrichelte grüne Linie gibt die Strecke des Linienprofils an, aus welcher das Helligkeitsprofil in Abbildung 4.7 c resultiert. In dem Linienprofil wird die Intensität der Helligkeit in beliebiger Einheit gegen die Anzahl der Bildpunkte aufgetragen. Die Pixel bei den Positionen 7, 154 und 305 gehören zu den Beugungsreflexen der Rh(111)-Oberfläche. Der Peak bei der Position 154 gehört zum

(0,0)-Reflex. Obwohl nicht alle 8 Zwischenreflexe der (9x9)-Struktur sichtbar sind, deutet der Abstand der zusätzlichen Zwischenreflexe auf diesen Strukturtyp hin.

Bei weiterer Aufdampfung bildet sich eine Überstruktur aus, die in der Literatur die Bezeichnung  $(5 \times 3\sqrt{3})_{\text{rect}}$  besitzt [Sch05]. Diese Überstruktur (Abb. 4.7 d) wurde beim schrittweisen Aufdampfen nicht beobachtet. Dies könnte daran liegen, dass diese Struktur schon beim simultanen Aufdampfvorgang einen kurzen Existenzbereich von 1:51 min aufweist. Hierbei ist zu beachten, dass die Aufdampfprozesse bei unterschiedlichen Aufdampfgeschwindigkeiten durchgeführt wurden. Die schrittweise Aufdampfung erfolgte mit einer etwa 4-mal höheren Geschwindigkeit.

Wie schon bei der schrittweisen Aufdampfung bildet sich bei weiterer Aufdampfung eine Moiré-Struktur (Abb. 4.7 e) aus. Die rot gestrichelte Linie zeigt die Position des Helligkeitsprofils, welches in Abbildung 4.7f dargestellt ist. Aus den Abständen der Reflexe ergibt sich ein Verhältnis zwischen der reziproken Gitterkonstante von Überstruktur und Substrat von 12. Die Überstruktur wird daher als (12x12)-Moiré-Struktur bezeichnet. Eine vergleichbare Überstruktur wurde bereits von der Netzer Gruppe beobachtet [Sch04a].

## 4.5 Ergebnisse des Wachstums von Vanadiumoxid-Nanostrukturen

Die LEED-Untersuchungen der Vanadiumoxid-Überstrukturen beim schrittweisen und kontinuierlichen Aufdampfvorgang stimmen überein. Die Reihenfolge der beobachteten Überstrukturen reicht von der  $\sqrt{7}$ -Struktur über die (9x9),  $(5 \times 3\sqrt{3})_{\text{rect}}$ , (12x12)-Moiré bis zur Wagon-wheel-Struktur. Dies zeigt, dass der Einfluss der Aufdampfmethode, kontinuierlich oder in einzelnen Schritten, auf die Ausbildung der Vanadiumoxid-Nanostrukturen relativ gering ist. Gleiches gilt für den Einfluss der Aufdampfgeschwindigkeit, die bei der schrittweisen Aufdampfung 4-mal höher gewesen ist.

Die  $\sqrt{7}$ -Struktur bildet sich nach dem ersten Aufdampfschritt und besteht auch noch nach einer Aufdampfdauer von 5 Minuten. Laut Literatur wird die Vanadiumoxid-Monolagenbedeckung einer Rh(111)-Oberfläche bei der Umwandlung der  $\sqrt{7}$ -Struktur erreicht [Sch04a]. Diese Umwandlung findet nach den Untersuchungen der Elektronenbeugung zwischen 5- und 6-minütiger Aufdampfzeit statt (Abb. 4.6 e,f). Das Ergebnis passt zu der mittels AES-Untersuchungen in Kapitel 4.3.3 ermittelten Dauer. Hiernach wird die Rh-Oberfläche anhand der Zunahme des  $V_{434}$ -Signals nach 5:47min von einer kompletten Monolage (ML) Vanadiumoxid bedeckt. Die äquivalente Monolagenbedeckung (MLE) von Vanadium zu Rhodiumatomen beträgt in der Literatur an diesem Punkt 0.43 MLE [Sch04a]. Für die Bestimmung der Bedeckungsgrade der Vanadiumoxid-Nanostrukturen  $\theta_V$  wird die ermittelte

Aufdampfzeit, bei der sich die (9x9)-Struktur erstmals bildet, dem Bedeckungsgrad von 0.43 MLE zugeteilt. Die daraus resultierende Aufdampfgeschwindigkeit beim diskontinuierlichen Aufdampfen des Vanadiumoxids beträgt 0.074 MLE/min. Beim kontinuierlichen Aufdampfvorgang beträgt die Aufdampfgeschwindigkeit 0.018 MLE/min.

In der Tabelle 4.1 werden die Existenzbereiche der Bedeckungsgrade von unterschiedlichen Überstrukturen von Vanadiumoxid beim Aufdampfprozess auf einer Rh(111)-Oberfläche zusammengefasst. Bevor es zur Ausbildung des Beugungsmusters der  $\sqrt{7}$ -Struktur kommt, sind nur die Substratreflexe der Rh(111)-Oberfläche zu beobachten. Die obere Existenzgrenze des Bedeckungsgrades der Wagon-wheel-Struktur wurde nicht untersucht.

Tab.4.1 Bedeckungsgrade von Vanadiumoxid-Überstrukturen auf Rh(111) bei einem Aufdampfprozess

Überstruktur	Bedeckungsgrad (MLE)	Bedeckungsgrad (ML)	Oxid-Stöchiometrie	V/Rh-Dichte	Referenz
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.1°	0.11 – 0.43	0.1 – 1	VO <sub>3</sub>	0.43	[Sch04a]
(9x9)	0.43 – 0.46	(1 – 1.1)	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44	[Sch05]
(5x3 $\sqrt{3}$ )rect	0.46 – 0.5	(1.1 – 1.2)	V <sub>13</sub> O <sub>21</sub>	0.43	[Sch05]
(12x12)-Moiré	0.5 – 0.81	(1.2 – 1.9)	VO <sub>2</sub>	-	[Sch04a]
„Wagon-wheel“-Struktur	>0.81	(>1.9)	VO	0.73	[Sch04a]

Bei den Werten der Bedeckungsgrade in Monolagen (ML; Tab. 4.1) wird von Frank-van-der-Merwe-Wachstum ausgegangen. Hiernach ist die komplette Rh(111)-Oberfläche bei einem äquivalenten Bedeckungsgrad von 0.43 MLE vom Vanadiumoxid vollständig bedeckt. Die Linearität des Anstiegs vom Vanadium- (Abb.4.3b) sowie des Abfalls vom Rhodium-Augensignal (Abb. 4.4b) sprechen dafür, dass das Schichtwachstum der ersten Monolage des Vanadiumoxids größtenteils nach dem Frank-van-der-Merwe-Mechanismus erfolgt. Die LEED-Untersuchungen (Abb.4.6) lassen den Schluss zu, dass der Anteil von 3-dimensionalem Wachstum bei der Komplettierung der zweiten Schicht zunimmt. Teils verschwommene Reflexe sowie der größere Einfluss von Hintergrundsignalen (Abb. 4.6) sind Indizien für 3-dimensionales Wachstum. Aus diesen Gründen ist die Angabe des Bedeckungsgrades in ML nur bis zur Komplettierung der ersten Monolage mit ausreichender Genauigkeit anwendbar. Die weiteren Angaben der Bedeckungsgrade in ML (Tab. 4.1) sind daher in Klammern gesetzt. Die Vanadium-Dichte pro Rh-Atom und Oxid-Stöchiometrien, basierend auf DFT-Berechnungen und Erkenntnissen aus der Rastertunnelmikroskopie,

wurden aus den Arbeiten der Netzer-Gruppe übernommen. Bei zunehmenden VOx-Bedeckungsgraden nimmt der Sauerstoffanteil tendenziell ab und die Vanadium-Dichte pro Rh-Atom zu. Die Oxidationszustände der V-Atome ergeben sich nicht direkt aus den Oxid-Stöchiometrien. Die Stabilisierung von Sauerstoffatomen der VOx-Oberflächenstrukturen vom Rh-Substrat führt bei der  $\sqrt{7}$ -Struktur beispielweise zu einer formalen Oxidationsstufe von +5. Insgesamt nehmen die Oxidationsstufen der V-Atome mit steigendem VOx-Bedeckungsgrad ebenfalls ab. Die Oxidationsstufe der „Wagon-wheel-Struktur“ liegt nur noch bei etwa +2 [Sch04a].

Der Zusammenhang zwischen Intensität des Auger-Signals und der Bedeckungsgrade (ML, MLE) wird in Abbildung 4.8 dargestellt. Zusätzlich werden die Existenzbereiche der jeweils dominierenden Oberflächenstrukturen von den beiden Aufdampfmethoden durch die rote Linie gekennzeichnet.

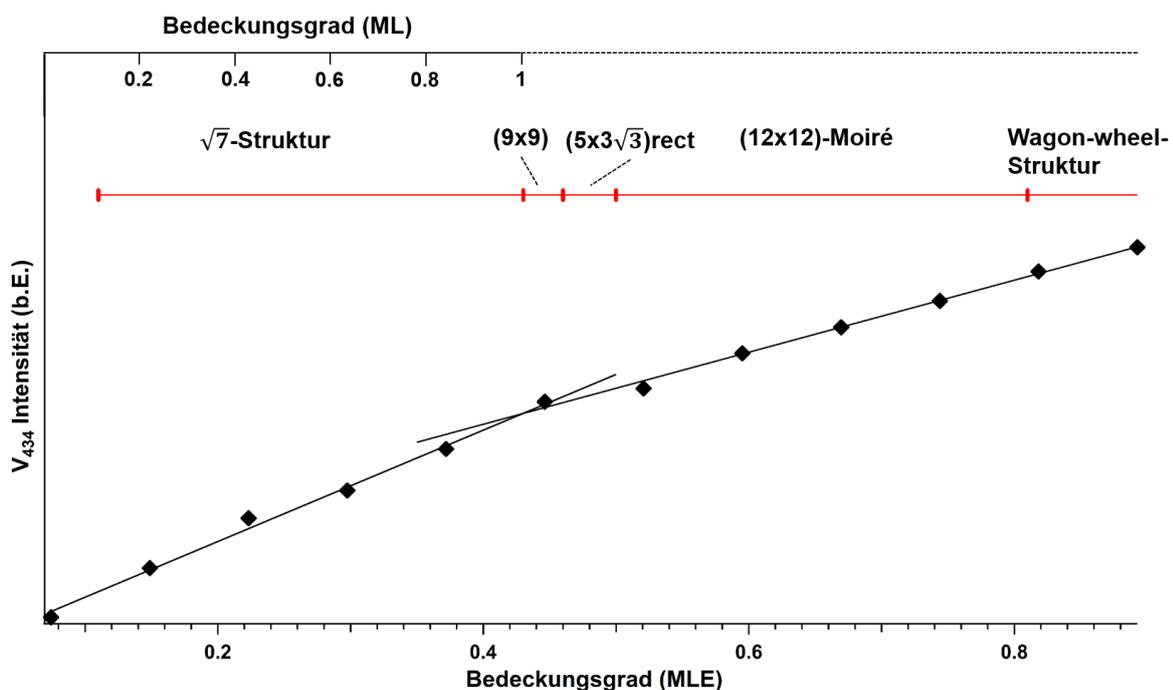


Abb. 4.8: AES-Peak von Vanadium  $V_{434}$  bei unterschiedlichen Vanadiumoxid-Bedeckungen mit den Existenzbereichen der verschiedenen Oberflächenstrukturen

Der Bedeckungsgrad in ML wurde ebenfalls angegeben, da der Großteil der Experimente mit Vanadiumoxid-Bedeckungen im Submonolagenbereich ( $< 1$  ML) durchgeführt wurde.

## 5. Methanol-Oxidation auf Rh(111)/VOx

Um den Einfluss des Katalysatorsystems von Vanadiumoxid-Nanostrukturen auf einer Rh(111)-Oberfläche bei einer katalytischen Oxidationsreaktion zu ermitteln, wurde der Reaktionsverlauf von Methanol und Sauerstoff bei unterschiedlichen Temperaturen mittels Temperatur-Programmierter Reaktionsspektroskopie (TPRS) sowie Übersichtsspektren bei konstanter Temperatur untersucht.

### 5.1 Reaktionsprodukte

Um alle Reaktionsteilnehmer zu erfassen, wurden Übersichtsspektren des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses ( $m/e$ ) im Bereich von 1-120 unter Reaktionsbedingungen aufgenommen. Die Partialdrücke von Sauerstoff ( $p_{\text{O}}$ ) und Methanol ( $p_{\text{M}}$ ) betragen dabei jeweils  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar. In der Abbildung 5.1 wird ein Ausschnitt eines Übersichtsspektrums bei  $700^{\circ}\text{C}$  dargestellt. In dem hier nicht dargestellten Bereich  $m/e > 50$  wurden keine Signale festgestellt. Demzufolge verbleiben die VOx-Schichten unter den Reaktionsbedingungen bis  $750^{\circ}\text{C}$  auf der Oberfläche. Die Desorptionstemperatur von dünnen metallischen Vanadium-Schichten auf polykristallinem Rhodium liegt über  $700^{\circ}\text{C}$  [Rei02]. Die Bildung von Dimethoxymethan, welches als Produkt dieser Reaktion auf einer reinen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Oberfläche nachgewiesen wurde [Tat97], wird bei den in dieser Arbeit untersuchten Nanostrukturen von Vanadiumoxid auf Rh(111) ausgeschlossen. Gleiches gilt für die Entstehung von Produkten wie Dimethylether, Methylformiat sowie Methansäure, welche auf Vanadiumoxid-Substraten nachgewiesen wurden [Deo94].

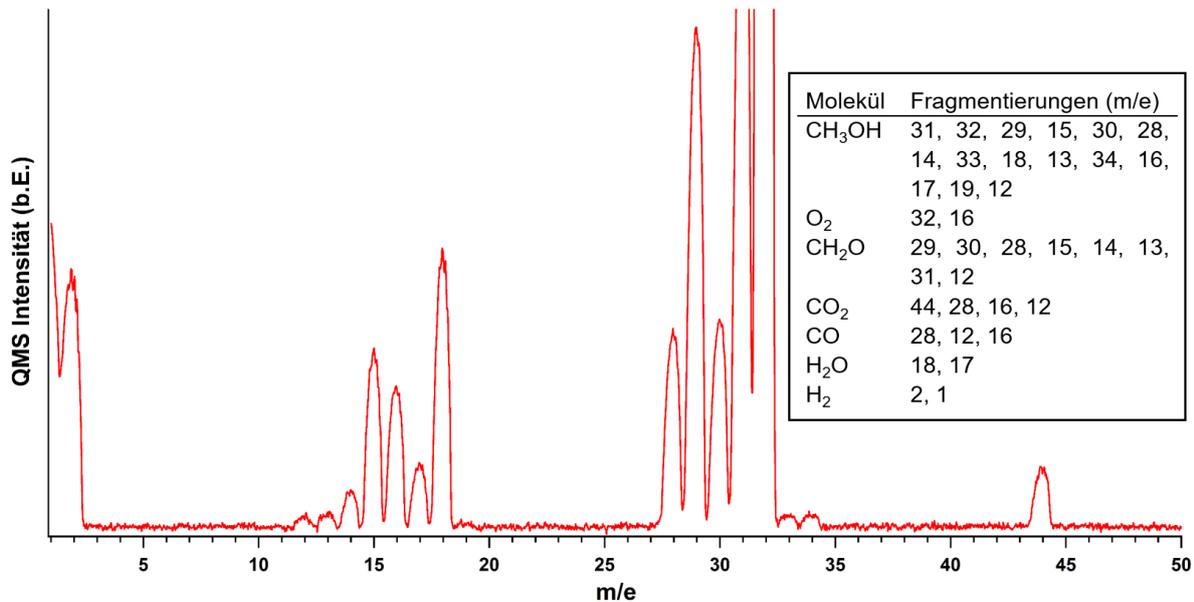


Abb.5.1 QMS-Übersichtsspektrum Rh(111)/VO<sub>x</sub> unter Reaktionsbedingungen mit Fragmentierungsmuster ( $\theta_V$ : 0.15 MLE, 700°C,  $p_O$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar und  $p_M$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar)

Die Intensitäten der beiden größten Peaks bei m/e 31 und 32, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht vollständig dargestellt. Sie gehören zu den Edukten Methanol und Sauerstoff. Die Ionisierung der Moleküle im Quadrupolmassenspektrometer führt zum Auftreten von Fragmentierungen. Die Fragmentierungen der reinen Gase werden in der Abb.5.1 in einer Tabelle aufgelistet. Dabei sind die Fragmente der einzelnen Moleküle in der Reihenfolge nach abnehmender Intensität angegeben. Alle auftretenden Peaks können den im QMS-Spektrum (Abb.5.1, Kästchen) aufgelisteten Molekülen bzw. deren Fragmenten zugeordnet werden. Durch die Beschichtung der Rh(111)-Oberfläche mit Vanadiumoxid-Nanostrukturen im submonolagen Bereich bildet sich bei der Reaktion von Methanol und Sauerstoff ausschließlich Formaldehyd, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasser und Wasserstoff. Des Weiteren kann die Rückreaktion von bereits adsorbierten Methoxygruppen zu Methanol nicht ausgeschlossen werden. Dieser Produktbildungsprozess wurde von F. Solymosi [Sol84a] auf einer reinen Rh(111)-Oberfläche aufgezeigt.

## 5.2 Temperatur-programmierte Reaktion

Die Bildung der Reaktionsprodukte der Oxidation von Methanol wird anhand der Partialdrücke während eines Aufheizvorgangs (TPRS) analysiert.

Bei den Versuchen wurden zunächst entsprechende Partialdrücke des Methanols und im Anschluss des Sauerstoffs eingestellt. Mit einem Abstand von etwa 1 mm wurde die Probe vor der Öffnung des Massenspektrometers positioniert und die Temperaturrampe mit einer

konstanten Heizrate von  $0,2^{\circ}\text{C/s}$  gestartet. Die Untersuchungen erfolgten im Temperaturbereich von  $30^{\circ}\text{C}$  bis  $750^{\circ}\text{C}$ . Während der Experimente wurde der Zulauf des Methanols und des Sauerstoffs mittels Massendurchflussreglern (MKS) ein konstanter Massenstrom gewährleistet.

Die Überschneidung von Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen ( $m/e$ ) von Edukten und Produkten wurden bei der Bestimmung der Partialdrücke berücksichtigt. Folglich wurden vom Formaldehyd- ( $m/e=30$ ), Wasser- ( $m/e=18$ ), Sauerstoff- ( $m/e=32$ ) und Kohlenstoffmonoxid-Signal ( $m/e=28$ ) die Fragmentierungsanteile des Methanol-Signals ( $m/e=31$ ) abgezogen. Vom Kohlenstoffmonoxid-Signal wurde der Fragmentierungsanteil von Kohlenstoffdioxid ( $m/e=44$ ) berücksichtigt.

In Abb. 5.2 sind die Partialdruckentwicklungen der Produkte bei der Oxidation von Methanol im Temperaturbereich von  $30$ - $750^{\circ}\text{C}$  abgebildet. Die Reaktion fand auf einer Rh(111)-Oberfläche mit einer geringen Vanadiumoxid-Bedeckung von  $\theta_V: 0.037\text{ MLE}$  statt. Die Partialdrücke der Edukte Sauerstoff ( $p_{\text{O}_2}: 7 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ ) und Methanol ( $p_{\text{M}}: 8 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ ) sind während der Reaktion konstant.

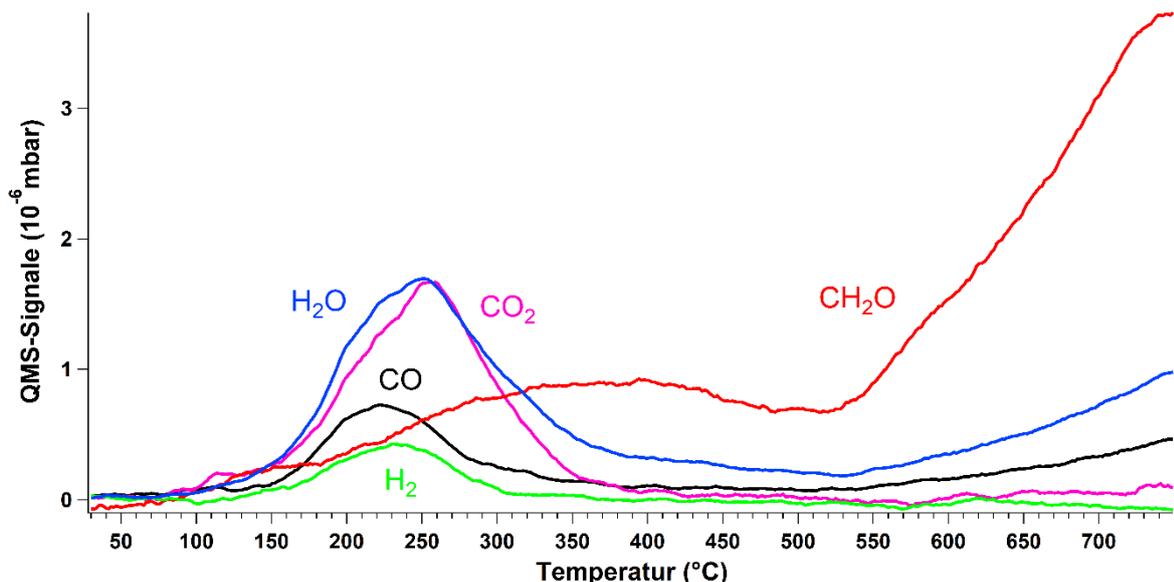


Abb. 5.2 QMS-Partialdrücke der Reaktionsprodukte; Rh(111)/VO<sub>x</sub>,  $\theta_V: 0.1\text{ ML}$ ,  $p_{\text{O}_2}: 7 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$  und  $p_{\text{M}}: 8 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ ,  $H_r: 0.2^{\circ}\text{C/s}$

Die Reaktion von Methanol mit Sauerstoff auf einer teilweise mit Vanadiumoxid bedeckten Rh(111)-Oberfläche führt sowohl zu totalen ( $\text{CO}_2$ ) als auch zu partiellen Oxidationsprodukten ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ). Zusätzlich entstehen Nebenprodukte wie Wasser und Wasserstoff.

Die rote Linie aus Abbildung 5.2 zeigt den Anstieg des Formaldehyd-Signals während des Aufheizvorgangs. Der Verlauf der Formaldehydbildung unterscheidet sich deutlich von den

Verläufen der anderen Produkte. Ab einer Temperatur von 520°C nimmt die Steigung der Formaldehyd-Produktion signifikant zu.

Die weiteren Produkte weisen im Temperaturbereich von 220-255°C ein Maximum auf. Die Bildung von Kohlenstoffmonoxid (Abb. 5.2; schwarz) und Wasser (Abb. 5.2; blau) steigt bei einer Temperatur von 520°C wieder leicht an. Die Maxima für die Bildung von Wasserstoff (Abb. 5.2; grün) und Kohlenstoffmonoxid liegen bei 225°C. Daher ist davon auszugehen, dass die Produktion von Wasserstoff mit der Bildung von Kohlenstoffmonoxid einhergeht. Diese Beobachtung wurde bereits bei der Zersetzung von Methanol auf einem Katalysatorsystem aus Palladium und Zinkoxid zur Herstellung von Wasserstoff gemacht [Cub97]. Die Produktion von Wasser und Kohlenstoffdioxid (Abb. 5.2; pink) ist um 253°C am größten.

In Abbildung 5.3 wird der Umsatz von Methanol (schwarze Kurve) und die Summe aus den Partialdrücken der Produkte (rote Kurve) in Prozent angegeben.

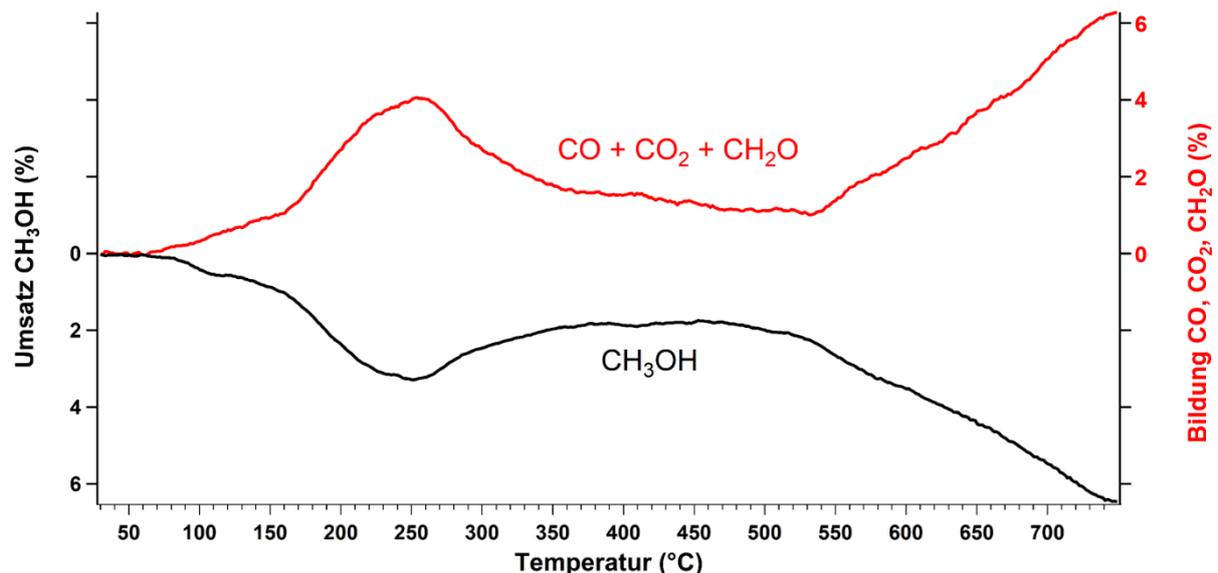
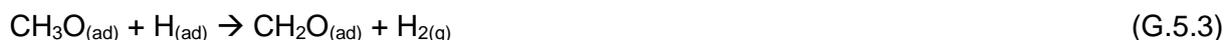


Abb. 5.3 QMS-Partialdrücke von Methanol (schwarz) und der Summe aus CH<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub> (rot); Rh(111)/VOx,  $\theta_V$ : 0.1 ML,  $p_O$ :  $7 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $p_M$ :  $8 \cdot 10^{-5}$  mbar,  $H_r$ : 0.2 °C/s

Der Darstellung liegt die Annahme zugrunde, dass bei 30°C noch keine Reaktion in einem nennenswerten Umfang stattfindet. Die Kurven des Methanol-Umsatzes und der Produktbildung von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>O verlaufen entgegengesetzt. Dies spricht dafür, dass bei der Reaktion außer den genannten keine weiteren kohlenstoffhaltigen Produkte entstehen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen des Übersichtsspektrums (Abb. 5.1). Der Umsatz von Methanol steigt mit der Temperatur an und erreicht bei 750°C mit 6% seinen höchsten Wert. Hierbei steigt der Anteil von Formaldehyd ab einer Temperatur von 515°C signifikant an. Bei Temperaturen über 515°C wird Methanol überwiegend zu Formaldehyd umgesetzt.

### 5.2.1 Reaktionsschritte der Methanol-Oxidation auf Rh(111)/VOx

Um mögliche Reaktionsgleichungen zu formulieren, wird von einer Oberfläche, auf der zugeführtes Methanol als adsorbierte Methoxy-Spezies und Sauerstoff überwiegend atomar vorliegt, ausgegangen. Wie im Kapitel 2.4.2 beschrieben, stellt der Dehydrierungsprozess des adsorbierten Methanols den wahrscheinlichsten Reaktionsweg dar. Die Reaktion des bei der Dehydrierung dissoziierten H-Atoms führt zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Hierbei handelt es sich in erster Linie um Wasser, Hydroxygruppen und Wasserstoff. Die Gleichungen G 5.1 bis G 5.3 zeigen die Übertragung des H-Atoms beim Dehydrierungsschritt der Methoxy-Spezies auf unterschiedliche auf der Oberfläche befindliche Reaktanden. Hydroxygruppen entstehen bei der Reaktion mit einem bereits an der Oberfläche gebundenen Sauerstoffatom (G.5.1). Analog bilden sich Wasserstoff und Wasser bei der Reaktion mit einem adsorbierten Wasserstoffatom (G.5.3) oder mit einer vorhandenen Hydroxygruppe (G.5.2). Da die Bildung von Wasserstoff (Abb. 5.2) deutlich geringer ausfällt als die Wasserproduktion, scheinen sich auf der Oberfläche mehr Hydroxygruppen als Wasserstoffatome zu befinden. Bei diesen Dehydrierungsreaktionen entsteht jeweils oberflächengebundenes Formaldehyd, welches als Produkt desorbieren, einen weiteren Dehydrierungsschritt vornehmen oder mit anderen Reaktanden reagieren kann. Bei jedem Dehydrierungsschritt kann neben Wasser und Hydroxygruppen auch Wasserstoff entstehen. Für die Dehydrierungsreaktionen G.5.4 und G.5.5 wurde exemplarisch nur die Nebenreaktion zu Wasser aufgezeigt. Die Bildung von CO<sub>2</sub> lässt sich nicht mehr mit der Dehydrierungsreaktion beschreiben. Hierfür ist eine bimolekulare Reaktion mit einem weiteren Sauerstoffatom notwendig (G.5.6).



Die obigen Reaktionsgleichungen weisen die größten Übereinstimmungen der Untersuchungsergebnisse (Abb. 5.2) und der Literaturerkenntnisse aus dem Kapitel 2.4 [Tat96, Rom08, Blu07] auf, stellen aber nur eine Auswahl an möglichen Reaktionswegen dar.

## 5.3 Einflussfaktoren auf Bildungsraten von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>O

Aus den Experimenten stellten sich Reaktionstemperatur, Eduktverhältnis von Methanol zu Sauerstoff sowie die Katalysatorbedeckung mit Vanadium als wesentliche Einflussgrößen auf die Produktbildung und die Reaktionsselektivität heraus.

### 5.3.1 Abhängigkeit der Reaktivität vom Eduktverhältnis auf Rh(111)

Der Einfluss vom Partialdruckverhältnis von Methanol zu Sauerstoff auf Reaktivität wird anhand der Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenstoffdioxid-Produktion auf einer reinen Rh(111)-Oberfläche aufgezeigt. Die Reaktivität entspricht hier den Bildungsraten der Produkte.

Die Abb.5.4 zeigt den Verlauf des QMS-Signals von Kohlenstoffmonoxid während eines Aufheizvorgangs einer reinen Rh(111)-Oberfläche bei kontinuierlicher Zugabe der Reaktionsgase Methanol und Sauerstoff. Der Gesamtdruck ( $p_{\text{Ges}}$ ) betrug bei beiden Experimenten  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar. Der rote und schwarze Verlauf unterscheiden sich hinsichtlich der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, dessen jeweiliges Verhältnis in der Abbildung 5.4 angegeben wird.

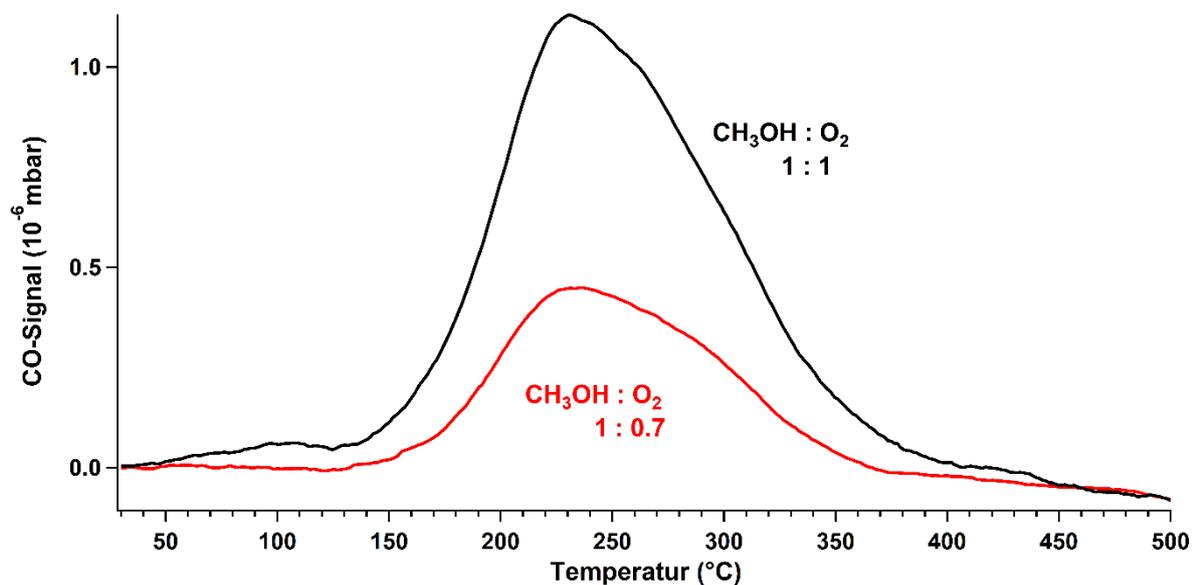


Abb.5.4 Temperaturspektrum des CO-Signals auf einer Rh(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen Eduktverhältnissen; Rh(111),  $p_{\text{Ges}}$ :  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $H_r$ :  $0.2 \text{ } ^\circ\text{C/s}$

Die schwarze Kurve (Abb.5.4) zeigt den Verlauf des CO-Signals bei Zugabe von Methanol und Sauerstoff im Verhältnis von 1:1 an. Ein Überschuss in der Eduktzusammensetzung von Methanol (Abb.5.4; rote Kurve) führt zu einer Verringerung der CO-Produktion. Die untersuchten Zusammensetzungen der Reaktionsgase zeigen indes keine Auswirkung auf die

Temperatur mit der maximalen Produktion von CO. Bei beiden Eduktverhältnissen liegt das Produktionsmaximum bei 230°C. Die Bildungsreaktivität für CO nimmt durch einen Überschuss an Methanol ab.

Bei der Produktion von CO<sub>2</sub> sind die Auswirkungen der Eduktzusammensetzung auf die Reaktivität sehr ähnlich zur CO-Bildung. Bei Zugabe von Methanol und Sauerstoff im gleichen Verhältnis (Abb. 5.5; schwarze Kurve) existieren im Temperaturspektrum zwei Maxima bei 230°C und bei 275°C. Eine Erhöhung des Methanol-Anteils im Eduktstrom führt zu einer Verringerung der Bildungsreaktivität von CO<sub>2</sub>. Die rote Kurve in Abbildung 5.5 stellt die verminderte Produktion von CO<sub>2</sub> im untersuchten Temperaturbereich von 30-500°C dar. Die höchsten Bildungsraten liegen auch hier bei 230°C und 275°C.

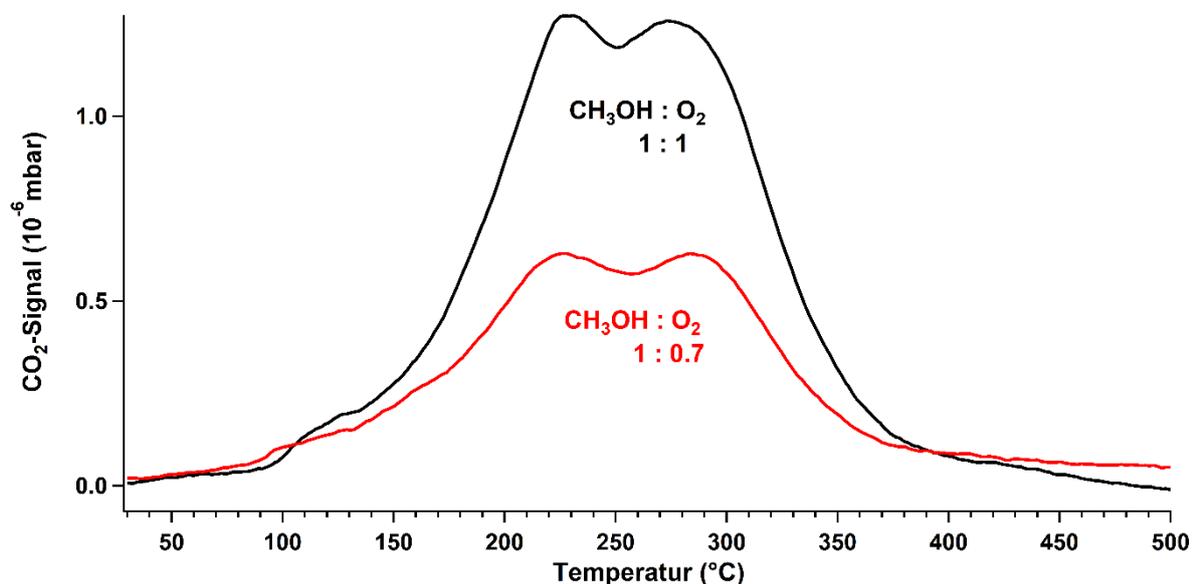


Abb. 5.5 Temperaturspektrum des CO<sub>2</sub>-Signals auf einer Rh(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen Eduktverhältnissen; Rh(111),  $p_{\text{Ges}}$ :  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $H_r$ : 0.2 °C/s

Insgesamt verringert sich sowohl die CO- als auch die CO<sub>2</sub>-Bildung auf einer reinen Rh(111)-Oberfläche, wenn der Anteil von Methanol im Eduktstrom zunimmt. Die Bildung von Formaldehyd konnte in den Experimenten auf einer Rh(111)-Oberfläche nicht beobachtet werden.

### 5.3.2 Abhängigkeit der Bildungsrate vom Eduktverhältnis auf Rh(111)/VOx

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Eduktzusammensetzung anhand der Formaldehyd-, der Kohlenstoffmonoxid- sowie der Kohlenstoffdioxidbildung von ultradünnen Vanadiumoxid-Filmen auf Rh(111) aufgezeigt.

Die Abbildung 5.6 zeigt zwei Temperaturspektren des Formaldehyd-Signals. Die Formaldehyd-Produktion steigt unabhängig von der Eduktzusammensetzung bei einer Temperatur um 520°C signifikant an. Eine Verschiebung des Eduktverhältnis zugunsten des Sauerstoffanteils (Abb. 5.6; schwarze Kurve) führt zu einer erhöhten Bildung von Formaldehyd.

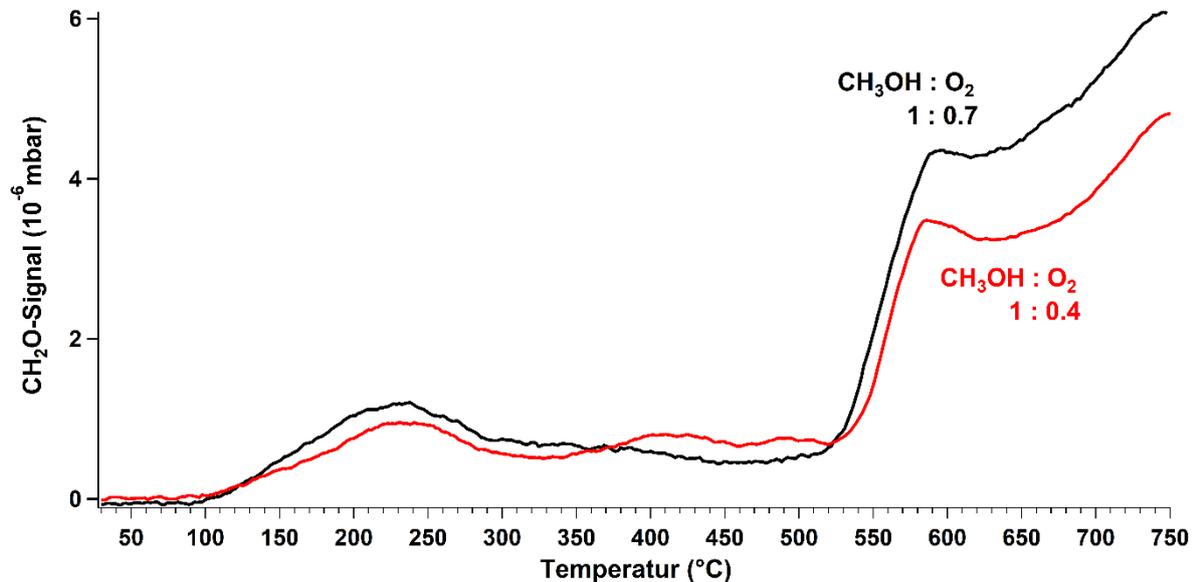


Abb.5.6 Temperaturspektrum des CH<sub>2</sub>O-Signals auf einer Rh(111)/VO<sub>x</sub>-Oberfläche bei unterschiedlichen Eduktverhältnissen;  $\theta_V$ : 0.2 ML,  $p_{Ges}$ :  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $H_r$ : 0.2 °C/s

Die Abhängigkeit der Bildungsrate von CO wird in Abbildung 5.7 dargestellt. Eine Verringerung des Sauerstoffanteils führt zu einer geringeren Bildungsrate für CO. Die Temperatur bei der maximalen Bildungsrate liegt jeweils bei 215°C. Dies lässt den Schluss zu, dass die Eduktzusammensetzung im untersuchten Bereich unabhängig von der Temperatur bei der höchsten Bildungsrate ist.

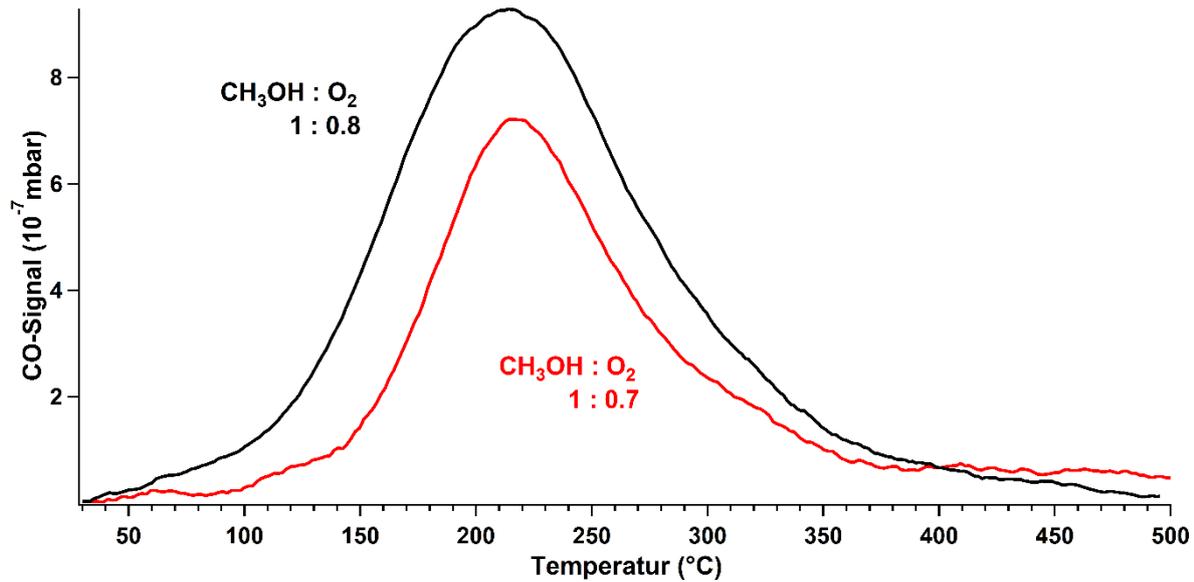


Abb.5.7 Temperaturspektrum des CO-Signals auf einer Rh(111)/VOx-Oberfläche bei unterschiedlichen Eduktverhältnissen;  $\theta_V$ : 0.2ML,  $p_{\text{Ges}}$ :  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $H_r$ :  $0.2 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$

Die Bildungsrate von  $\text{CO}_2$  wird ebenfalls durch einen niedrigeren Sauerstoffanteil verringert (Abb.5.8). Zusätzlich zur Verringerung der Bildungsrate kommt es zu einer Verschiebung der Temperatur, bei der die Produktion von  $\text{CO}_2$  maximal ist. Die Temperaturverschiebung von  $23^{\circ}\text{C}$  als Folge einer relativ geringen Änderung der Eduktzusammensetzung zeigt den starken Einfluss auf die Bildung von  $\text{CO}_2$ .

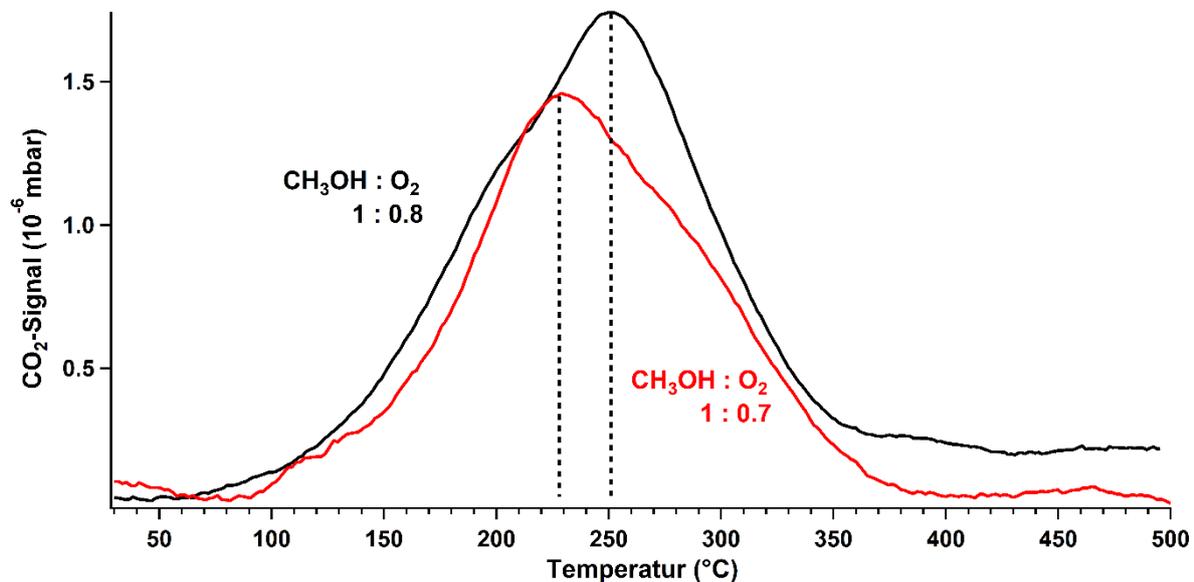


Abb.5.8 Temperaturspektrum des  $\text{CO}_2$ -Signals auf einer Rh(111)/VOx-Oberfläche bei unterschiedlichen Eduktverhältnissen;  $\theta_V$ : 0.2ML,  $p_{\text{Ges}}$ :  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $H_r$ :  $0.2 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$

Die Temperatur bei der maximalen Bildungsrate von  $\text{CO}_2$  ist im Gegensatz zu der von  $\text{CO}$  abhängig von der Eduktzusammensetzung. Der Grund hierfür könnte in den unterschiedlichen Reaktionswegen liegen. Wie im Kapitel 5.2 aufgezeigt, muss  $\text{CO}_2$  in einer bimolekularen Reaktion gebildet werden, wohingegen die  $\text{CO}$ -Produktion größtenteils nach der Dehydrierungsreaktion stattfindet. Der Sauerstoff für die  $\text{CO}_2$ -Bildung kommt entweder von auf der Rh-Oberfläche gebundenen Sauerstoff-Spezies oder vom Vanadiumoxid-Katalysator. Sowohl die Oxidationsstufe des Vanadiumoxid-Katalysators als auch die Sauerstoff-Spezies auf der Oberfläche sind von der Eduktzusammensetzung abhängig. Aus der Literatur ist der Einfluss des Eduktverhältnisses von Methanol zu Sauerstoff auf den Reduktions- bzw. Oxidationsgrad von dünnen Katalysatorschichten aus  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Co}_x\text{O}_y$  bekannt [McC02, Zaf10]. Bei der Produktbildung führt hierbei beispielsweise ein niedriger Oxidationszustand des oberflächlichen  $\text{Co}_x\text{O}_y$  zu einer höheren Selektivität der Formaldehydbildung.

Generell nimmt die Bildungsrate sowohl auf der reinen Rh-Oberfläche als auch auf der mit Vanadiumoxid teilweise bedeckten Rh-Probe mit einem höheren Anteil an Sauerstoff in der Eduktzusammensetzung zu. Dies gilt für die Bildung aller kohlenstoffhaltigen Reaktionsprodukte ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ ). Bei der Bildung von  $\text{CO}$  scheint neben dem Eduktverhältnis auch der Vanadiumoxid-Katalysator Einfluss auf die Produktbildung zu nehmen. Im Gegensatz zur reinen Rh(111)-Oberfläche kommt es bei der teilweise mit Vanadiumoxid bedeckten Oberfläche zu einer Temperaturverschiebung der maximalen  $\text{CO}$ -Bildungsrate. Hier zeigt sich ein deutlicher Einfluss der ultradünnen Vanadiumoxid-Schicht auf die Bildung von  $\text{CO}$ . Gleiches gilt für die Bildung von Formaldehyd, die durch den Vanadiumoxid-Katalysator auf einer Rh(111)-Oberfläche erst ermöglicht wird.

### 5.3.3 Abhängigkeit der Reaktivität vom VOx-Bedeckungsgrad

In diesem Abschnitt werden die Bildungsraten der kohlenstoffhaltigen Produkte ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ) in Abhängigkeit der Temperatur von unterschiedlichen Vanadiumoxid-Bedeckungen ( $< 1 \text{ ML}$ ) aufgezeigt.

Die Bildungsraten von  $\text{CO}$  nehmen durch die Beschichtung mit Vanadiumoxid (Abb. 5.9; bunte Kurven) im Vergleich zur reinen Rh(111)-Oberfläche (Abb. 5.9; schwarze Kurve) ab. Die Abnahme verläuft dabei nicht proportional zum Bedeckungsgrad von Vanadiumoxid. Bei geringen Bedeckungsgraden ( $\theta_V: 0.1 \text{ ML}$ ) liegt die Bildungsrate in einem ähnlichen Bereich wie bei hohen Bedeckungen ( $\theta_V: 1 \text{ ML}$ ). Der Bedeckungsgrad von  $0.7 \text{ ML}$  (Abb. 5.9; grüne Kurve) sticht heraus, da die zugehörige  $\text{CO}$ -

Bildungsrate höher als von den untersuchten Oberflächen mit größeren und kleineren Vanadiumoxid-Bedeckungen ist.

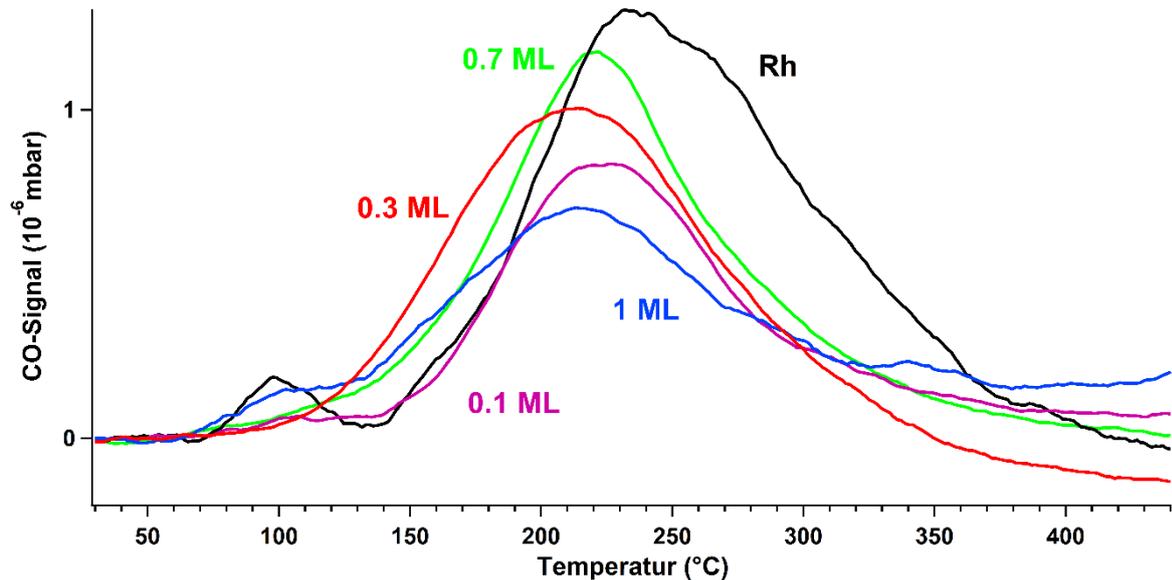


Abb. 5.9 Temperaturspektrum des CO-Signals von unterschiedlichen VO<sub>x</sub>-Bedeckungen auf Rh(111);  $p_{\text{O}}$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $p_{\text{M}}$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $H_r$ :  $0.2^{\circ}\text{C/s}$

Abbildung 5.10 stellt die Bildungsrate von CO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden von Vanadiumoxid dar. Die schwarze Kurve zeigt die Bildung von CO<sub>2</sub> auf einer reinen Rh(111)-Oberfläche. Die maximale Bildungsrate von CO<sub>2</sub> auf der Rh-Oberfläche ergibt sich bei Temperaturen um 220 und 265  $^{\circ}\text{C}$ . Parallel zur Bildung von CO nimmt auch die Produktion von CO<sub>2</sub> durch die Beschichtung mit submonolagigen Schichten von Vanadiumoxid ab. Vergleichbar mit dem Verhalten der Bildungsrate von CO nimmt die Bildungsrate für CO<sub>2</sub> mit steigenden Bedeckungsgraden bis zu einer Bedeckung von 0,7 ML (Abb. 5.10; grüne Kurve) zu. Bei einem VO<sub>x</sub>-Bedeckungsgrad von 1 ML (Abb. 5.10; blaue Kurve) nimmt die Bildungsrate wie bei CO deutlich ab.

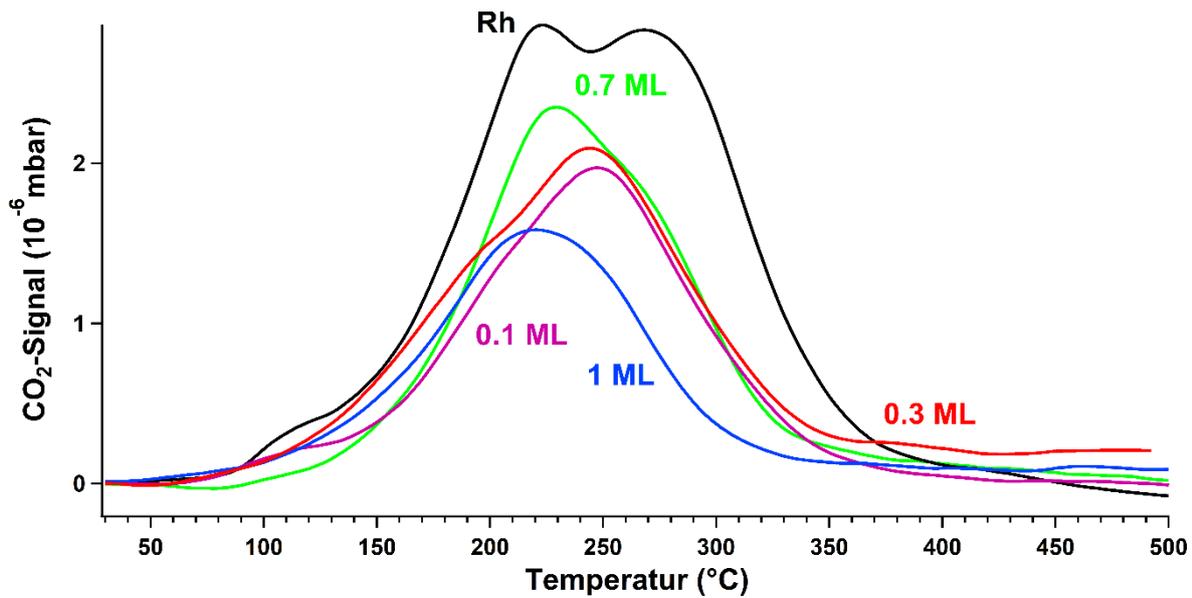


Abb. 5.10 Temperaturespektrum des CO<sub>2</sub>-Signals von unterschiedlichen VO<sub>x</sub>-Bedeckungen auf Rh(111);  $p_O: 1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $p_M: 1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $H_r: 0.2$  °C/s

Bezüglich der Temperaturen für die maximalen Bildungsrate von CO<sub>2</sub> kommt es ebenfalls zu Verschiebungen. Bei VO<sub>x</sub>-Bedeckungen von 0.1 und 0.3 ML liegt die maximale Bildungsrate bei 245 °C, wohingegen diese durch eine Erhöhung der VO<sub>x</sub>-Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben wird. Bei einem Bedeckungsgrad von 0.7 ML liegt das Maximum der Bildungsrate bei 228 °C. Die Bedeckung der Oberfläche von 1 ML führt zu einer Verschiebung der maximalen Bildungsrate zu 215 °C.

Die Bildungsrate von Formaldehyd der unterschiedlichen VO<sub>x</sub>-Bedeckungen wird in Abbildung 5.11 im Temperaturbereich von 30-750 °C dargestellt.

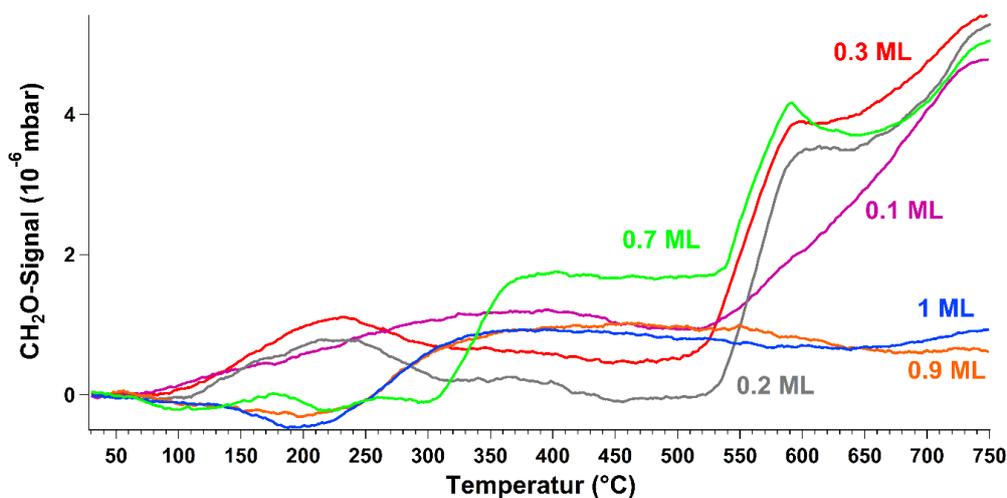


Abb. 5.11 Temperaturespektrum des CH<sub>2</sub>O-Signals von unterschiedlichen VO<sub>x</sub>-Bedeckungen auf Rh(111);  $p_O: 1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $p_M: 1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $H_r: 0.2$  °C/s

Anhand der Temperaturspektren von CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>O wird der Einfluss der ultradünnen VOx-Filme beim Formaldehyd am deutlichsten. Von Bedeutung ist hierbei, dass sich auf einer reinen Rh(111) kein Formaldehyd ausbildet. Generell werden die höchsten Bildungsrate der einzelnen VOx-Bedeckungen bei der höchsten Temperatur von 750°C beobachtet. Für die Bedeckungen von 0.9 und 1 ML wird die höchste Bildungsrate schon bei 350°C erreicht und verändert sich bis 750°C kaum. Die Bedeckungen von 0.1-0.7 ML weisen ab einer Temperatur von 515°C einen starken Anstieg auf. Für die Bedeckung von 0.1 ML (Abb. 5.11; violette Kurve) verläuft der Anstieg kontinuierlich. Im Gegensatz dazu besitzt der Anstieg der Bildungsrate ab 515°C für die VOx-Bedeckungen von 0.2-0.7 ML einen sprunghaftigen Verlauf. Der Anstieg verläuft für diese VOx-Bedeckungen stufenweise mit einem Plateau um 600°C. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 750°C führt zu einem weiteren Anstieg der Bildungsrate.

### 5.3.4 Stabilität der VOx-Filme unter Reaktionsbedingungen

Anhand der Bildungsrate von Formaldehyd werden Auswirkungen der Reaktionsbedingungen auf die Stabilität der Vanadiumoxid-Schicht festgestellt. Hierfür werden Temperaturspektren der Bildungsrate von Formaldehyd (Abb. 5.12) zweier aufeinander folgender Aufheizvorgänge unter Reaktionsbedingungen angeführt. Die Probe wurde zwischen den Durchgängen unter Gaszufluss der Edukte auf Raumtemperatur abgekühlt.

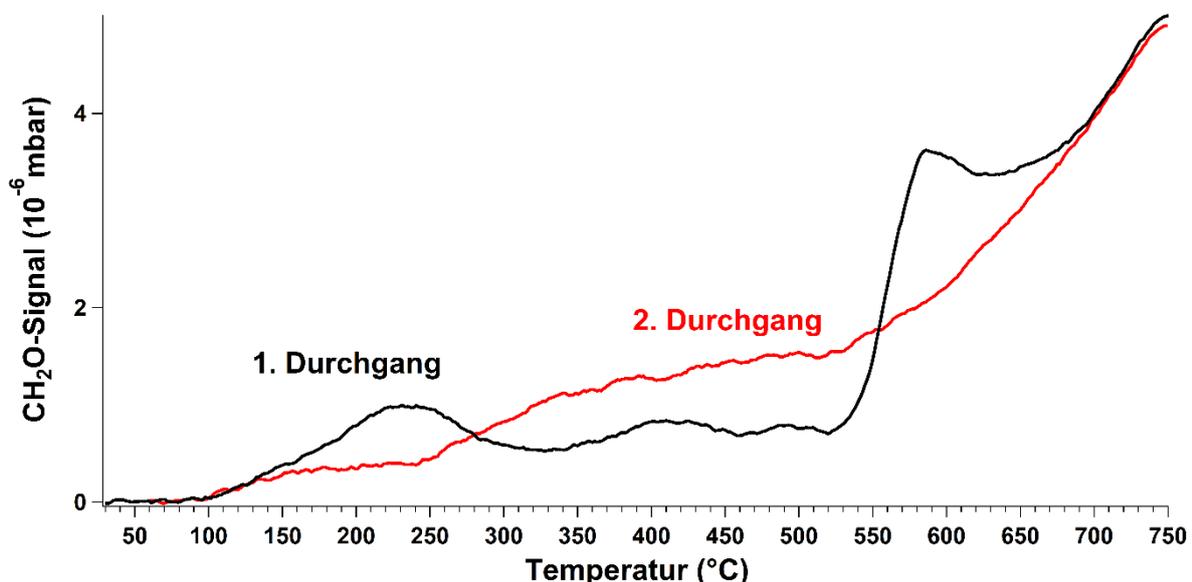


Abb. 5.12 Temperaturspektrum des CH<sub>2</sub>O-Signals von aufeinanderfolgenden Aufheizvorgängen;  $\theta_V$ : 0.3 ML,  $p_O$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $p_M$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $H_i$ : 0.2 °C/s

Die schwarze Kurve aus Abb. 5.12 zeigt die Formaldehydbildung während des ersten Aufheizvorgangs von 30-750°C. Der Wert der Bildungsrate von Formaldehyd bei 750°C ist

nach beiden Durchläufen nahezu identisch. Beim ersten Durchgang ist der schon dokumentierte sprunghafte Anstieg bei 520°C (vgl. Abb. 5.11) zu sehen. Beim zweiten Durchgang (Abb. 5.12; rote Kurve) verändert sich der Verlauf des Anstiegs der Formaldehydproduktion. Der Anstieg ab 520°C ist vergleichbar mit dem Anstieg der VOx-Bedeckung von 0.1 ML (Abb. 5.11). Mögliche Ursachen der unterschiedlichen Temperaturspektren könnten auf das Verhalten des VOx-Katalysators während des Aufheizvorgangs unter Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein. Hier sind in erster Linie strukturelle Änderungen, die mit Änderungen der Oxidationsstufe sowie Änderungen der Bindungszustände der Netzwerkstrukturen einhergehen, in Betracht zu ziehen. Der deckungsgleiche Verlauf der Bildungsrate ab 680°C spricht dafür, dass der VOx-Katalysator bei diesen Temperaturen im gleichen Zustand vorliegt.

### 5.3.5 Desaktivierung der Formaldehydbildung

Für Vanadiumoxid-Filme mit den Bedeckungsgraden von 0.1-0.7 ML nimmt die Bildungsrate von Formaldehyd bei den Aufheizvorgängen bis 750°C zu (vgl. Abb. 5.11). Wird die Temperatur nach einem Aufheizvorgang bei kontinuierlicher Zugabe der Reaktionsgase konstant gehalten, fällt die Bildungsrate für Formaldehyd wieder ab. Die rote Kurve in Abb. 5.13 zeigt den Verlauf des Formaldehyd-Signals während des Aufheizvorgangs mit einer Aufheizrate von 0.2°C/s. Nach Erreichen von 750°C wird die Temperatur konstant gehalten. Die schwarze Kurve aus Abb. 5.13 stellt den zeitlichen Abfall des Formaldehyd-Signals dar.

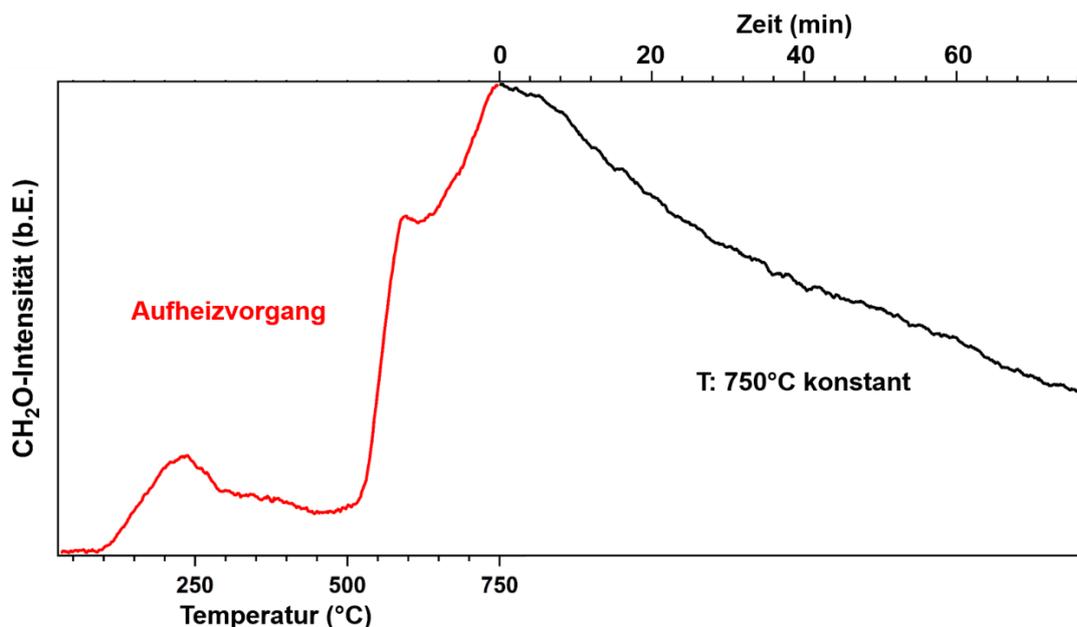


Abb. 5.13 QMS-Signal von Formaldehyd beim Aufheizvorgang (rot), bei konstanter Temperatur von 750°C (schwarz);  $\theta_V$ : 0.3 ML,  $p_O$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $p_M$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $H_r$ : 0.2 °C/s

Der Abfall des Formaldehydsignals bei konstanten Temperaturen nach einem vorangehenden Aufheizvorgang wurde auch bei Temperaturen  $>560^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Die Desaktivierung setzt beim Erreichen von  $750^{\circ}\text{C}$  sofort ein. Im Gegensatz dazu erfolgt die Desaktivierung bei einer Reaktionstemperatur von  $560^{\circ}\text{C}$  später. Bei der konstanten Temperatur von  $560^{\circ}\text{C}$  steigt die Bildungsrate von Formaldehyd zunächst weiter an, bis der Abfall des Formaldehydsignals einsetzt. Die Desaktivierung des katalytischen Systems lässt auf strukturelle Veränderungen des Vanadiumoxid-Films schließen. Für die Methanoladsorption auf einer dünnen VOx-Schicht wurde gezeigt, dass für die Reaktivität von Oxidkatalysatoren Fehlstellen der Oxidoberfläche verantwortlich sind [Stu09]. Eine durch fortwährende Umverteilungsvorgänge hohe Dynamik würde die Aktivität befördern, während thermisches Ausheilen die Aktivität vermindern sollte.

Für die Produktbildung von Formaldehyd stellen die Adsorption der Methoxygruppe sowie die Abstraktion des H-Atoms der adsorbierten Methoxygruppe (Dehydrierungsschritt) die entscheidenden Reaktionsschritte dar [Rom08]. Die Bildungsraten weiterer Produkte wie CO und  $\text{H}_2\text{O}$  sind ebenfalls von der Desaktivierung der Oberfläche betroffen.

### **5.3.6 Ergebnisse Produktbildung bei der Methanol-Oxidation**

Durch die Beschichtung einer Rh(111)-Oberfläche mit ultradünnen VOx-Filmen wird die Bildung von Formaldehyd ermöglicht. Ein Grund dafür könnte eine stabilisierende Wirkung des Katalysatorsystems Rh(111)/VOx auf die  $\text{CHO}_{\text{ad}}$ -Gruppe sein. Bei der reinen Rh(111)-Oberfläche bildet sich ausschließlich CO und  $\text{CO}_2$ . Hier scheint die Zwischenstufe der adsorbierten  $\text{CHO}_{\text{ad}}$ -Gruppe nicht ausreichend stabilisiert zu werden.

Neben Formaldehyd sind Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid die einzigen kohlenstoffhaltigen Reaktionsprodukte. Die Produktrückbildung von Methanol aus bereits dehydrogenierten Methoxy-Spezies kann durch QMS-Messungen nicht ausgeschlossen werden.

Das Eduktverhältnis von Methanol zu Sauerstoff wirkt sich auf die Bildungsraten der Produkte aus. Sowohl auf einer reinen Rh-Oberfläche als auch auf einer VOx-bedeckten Rh-Oberfläche führt ein höherer Methanol-Anteil zu einer Verringerung der Bildungsraten von CO,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_2\text{O}$ . Zudem führte ein größerer Methanol-Anteil bei der Bildung von  $\text{CO}_2$  zu einer Verringerung der Temperatur der maximalen Bildungsrate.

Bei den untersuchten Bedeckungsgraden von Vanadiumoxid (0.1-1 ML) nehmen die maximalen Bildungsrate von CO und CO<sub>2</sub> im Vergleich zur reinen Rh(111)-Oberfläche in folgender Reihenfolge ab:

Maximale CO-Bildungsrate als  $f(\theta_V)$  in ML:  $0.7 > 0.3 > 0.1 > 1$

Maximale CO<sub>2</sub>-Bildungsrate als  $f(\theta_V)$  in ML:  $0.7 > 0.3 > 0.1 > 1$

Hierbei ist auffällig, dass die Bildungsrate für ansteigende VOx-Bedeckungsgrade bis zu einem Bedeckungsgrad von  $\theta_V=0.7$  ML zunehmen. Eine weitere Steigerung der VOx-Bedeckung führt zu einer drastischen Abnahme der Bildungsrate für CO und CO<sub>2</sub>. Die VOx-freie Rh-Oberfläche ist entscheidend für Adsorption und/oder Reaktion.

Der Einfluss der VOx-Bedeckung auf die Bildung von Formaldehyd macht sich besonders bei Temperaturen ab 515°C bemerkbar. Schon kleine Mengen von VOx (0.1 ML) führen zu einem Anstieg der Bildungsrate.

Bei Bedeckungen von 0.2-0.7 ML steigt die Produktion von Formaldehyd sprunghaft an. Wie auf TiO<sub>2</sub> [Bro07a] könnte die Ausbildung isolierter VOx-Clustereinheiten für die Steigerung der Aktivität bezüglich der Formaldehydbildung verantwortlich sein. Ab VOx-Bedeckungen > 0.9 ML bleibt der Anstieg der Formaldehyd-Bildungsrate (Abb. 5.11) aus. Oberflächen mit kleinen Bedeckungsgraden ermöglichen die Ausbildung von VOx-Clustern. Im Gegensatz dazu ist der notwendige Platz für die Ausbreitung der aktiven Cluster bei hohen Bedeckungsgraden limitiert, was sich auf die Formaldehydproduktion negativ auswirkt.

Die unterschiedlichen Formaldehyd-Bildungsrate zwischen dem ersten und zweiten Aufheizdurchgang weisen auf Veränderungen der Vanadiumoxid-Schicht hin. In Betracht kommen hier sowohl chemische (Oxidationsstufe) und strukturelle Umwandlungen als auch morphologische Änderungen des Oxidkatalysators.

Die Abhängigkeit des sprunghaften Anstiegs der Bildungsrate von Formaldehyd vom VOx-Katalysator sowie die Ursache des Abfalls der Formaldehydbildungsrate werden in den folgenden Kapiteln anhand Charakterisierungen der Oberflächenstruktur sowie mittels mikroskopischer Untersuchungen der Oberfläche dargelegt.

Zudem ist zu klären, ob die Desaktivierung der Oberfläche bezüglich der Produktbildung von Formaldehyd auf Hemmnisse bei der Methanol-Adsorption oder beim Dehydrierungsschritt zurückzuführen ist.

## 5.4 Strukturelle Veränderungen der VOx-Schicht

Die Oxidationsreaktion von Methanol führt bei erhöhten Temperaturen zu strukturellen Änderungen der Oberflächenstruktur, die mit einer Umverteilung des VOx-Katalysators einhergeht.

### 5.4.1 Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Oberflächenstrukturen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Oberflächenstruktur des Vanadiumoxids aufgezeigt. Zum Vergleich der Ergebnisse werden zunächst die Literaturwerte von VOx-Strukturen auf Rh(111) aufgelistet. Einzig die Daten der Moiré-hex-Struktur stammen von einer Pd(111)-Oberfläche.

Tab. 5.1 Übersicht bekannter LEED-Struktur von VOx auf Rh(111) bzw. Pd(111)

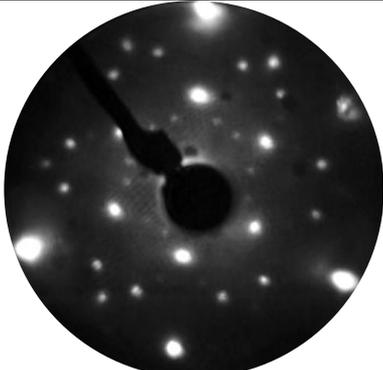
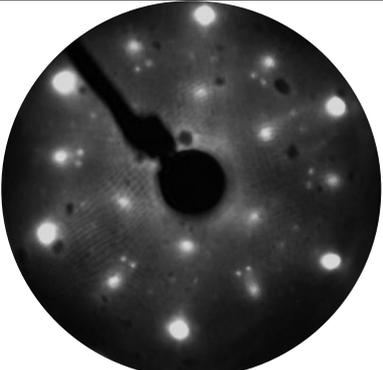
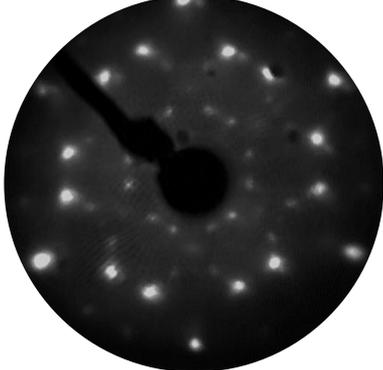
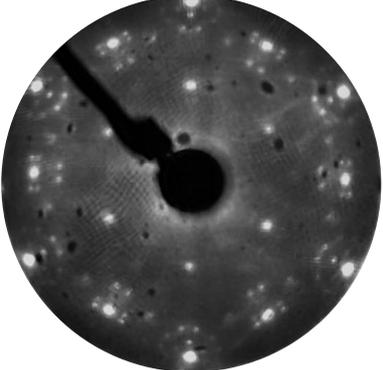
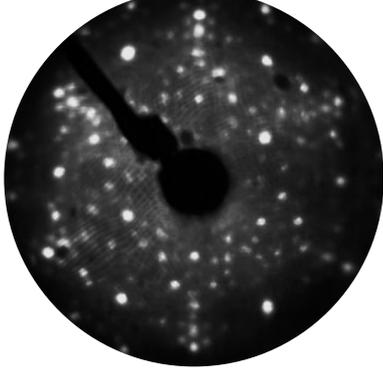
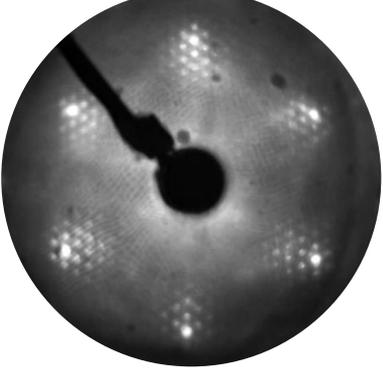
LEED Muster	Oxidationsstufe	V/Rh-Dichte	Oxid-Stöchiometrie	Referenz
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$	+5	0.43 V/Rh	$VO_3$	[Sch04a]
$(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.8^\circ$	+5	0.46 V/Rh	$VO_3$	[Sch04a]
(5x5)	+5/+3	0.44 V/Rh	$V_{11}O_{23}$	[Sch05]
$(5 \times 3\sqrt{3})$ -rect	+5/+3	0.43 V/Rh	$V_{13}O_{21}$	[Sch05]
Moiré-hex	+4	0.85 V/Pd	$VO_2$	[Sur01a]
(9x9)	+3	0.44 V/Rh	$V_2O_3$	[Sch05]
(2x2)	+3	$\leq 0.5$ V/Rh	$V_2O_3$	[Lov11b]
split-(2x2)	+3	$\leq 0.5$ V/Rh	$V_2O_3$	[Lov11b]
“wagon wheel”	+2	0.73 V/Rh	VO	[Sch04a]

Die angegebene Oxidationsstufe ist eine formale Größe, die nicht mit der tatsächlichen, etwa über XPS ermittelten Oxidationsstufe übereinzustimmen braucht. Die hier untersuchten Oberflächenstrukturen wurden mittels LEED ohne stationären Gaszufluss und bei Raumtemperatur detektiert. Hierfür wurde die Probe nach Erreichen der Reaktionstemperatur unter Zufluss der Edukte bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Aufheizvorgang wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0.2°C/s durchgeführt.

Das Erhitzen auf 750°C unter Gaszufluss führt bei allen VOx-Bedeckungen zu Veränderungen der ursprünglichen Oberflächenstruktur. Die Bedeckungsgrade von 0.1-0.7 ML weisen nach dem Aufdampfvorgang die  $\sqrt{7}$ -Struktur auf. Nach dem Aufheizvorgang bildet sich die  $\sqrt{13}$ -Struktur aus. Bei den VOx-Bedeckungen von 0.5-0.7 ML sind neben den Reflexen der

$\sqrt{13}$ -Struktur auch Signale der Moiré-hex-Struktur zu erkennen. Das Beugungsmuster der Moiré-hex-Struktur gehört zu einer VOx-Überstruktur, die auf Palladium nachgewiesen wurde [Sur01a]. Die Oxidationsstufe wird mit +4 bei einer Oxid-Stöchiometrie von VO<sub>2</sub> angegeben.

Tab. 5.2: LEED-Bilder verschiedener VOx-Bedeckungen vor und nach Aufheizvorgang

VOx-Bedeckungs-grad (ML)	Nach Aufdampfprozess	Nach Erhitzen auf 750°C bei $p_O: 1 \cdot 10^{-4}$ mbar, $p_M: 1 \cdot 10^{-4}$ mbar
0.1 - 0.3	 ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1°	 ( $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ )R13.8°
0.5 - 0.7	 ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1°	 ( $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ )R13.8° + Moiré-hex
1	 (9x9) + (5x3 $\sqrt{3}$ )rect	 (12x12)

Die  $\sqrt{13}$ -Struktur und die  $\sqrt{7}$ -Struktur besitzen einen ähnlichen strukturellen Aufbau, eine Oxidationsstufe um +5 und ein gleiches Verhältnis von Vanadium zu Sauerstoff. Unterschiede werden in der Vanadium-Dichte pro Rhodium-Atom sichtbar. Für die  $\sqrt{7}$ -Struktur beträgt diese 0.43 im Gegensatz zu 0.46 für die  $\sqrt{13}$ -Struktur [Sch04a]. Tendenziell nimmt die V/Rh-Dichte

mit steigendem VOx-Bedeckungsgrad zu. Nach der VOx-Aufdampfung von einer Monolage zeigt das Beugungsbild Reflexe der (9x9)- sowie einzelne Reflexe der  $(5 \times 3\sqrt{3})$ rect-Struktur. Eine Heizrampe bis 750°C führt zu einer Umwandlung in die (12x12)-Struktur.

Wie die Tabelle der LEED-Strukturen (Tab. 5.1) zeigt, nimmt die V/Rh-Dichte bei den VOx-Bedeckungen von 0.1-1 ML bei der Heizrampe unter Reaktionsbedingungen zu. Diese Umstrukturierungen können die Folge von lokalen Konzentrationsänderungen der Vanadium-Bedeckung sein. Da die Gesamtmenge an Vanadium bei der Reaktion konstant bleibt, muss es an anderen Stellen auf der Probe zu einer Abnahme kommen. Hierbei ist zu beachten, dass der LEED-Elektronenstrahl einen Bereich von etwa 1 mm<sup>2</sup> erfasst. Lokale erhöhte Konzentrationen von Vanadium können durch freie Rh-Oberflächen kompensiert werden. Da LEED nur den geordneten Teil der Oberfläche erfasst, sollten auch Bereiche mit ungeordneter VOx-Schicht als denkbar in die Überlegungen miteinbezogen werden. Lokale Änderungen der Oberflächenstrukturen sind daher möglich, ohne dass sich die Gesamtmenge an VOx ändert. Es ist anzumerken, dass QMS-Messungen keine Hinweise auf die Desorption von VOx-Fragmenten während des Aufheizvorgangs bis zu einer Temperatur von 750°C ergaben.

Um Aufschluss darüber zu bekommen bei welcher Temperatur sich die Oberflächenstrukturen umwandeln, wurden LEED-Beugungsmuster einer VOx-Schicht von  $\theta_V=0.3$  ML im gesamten Temperaturbereich von 30 bis 750°C erfasst (Abb. 5.14).

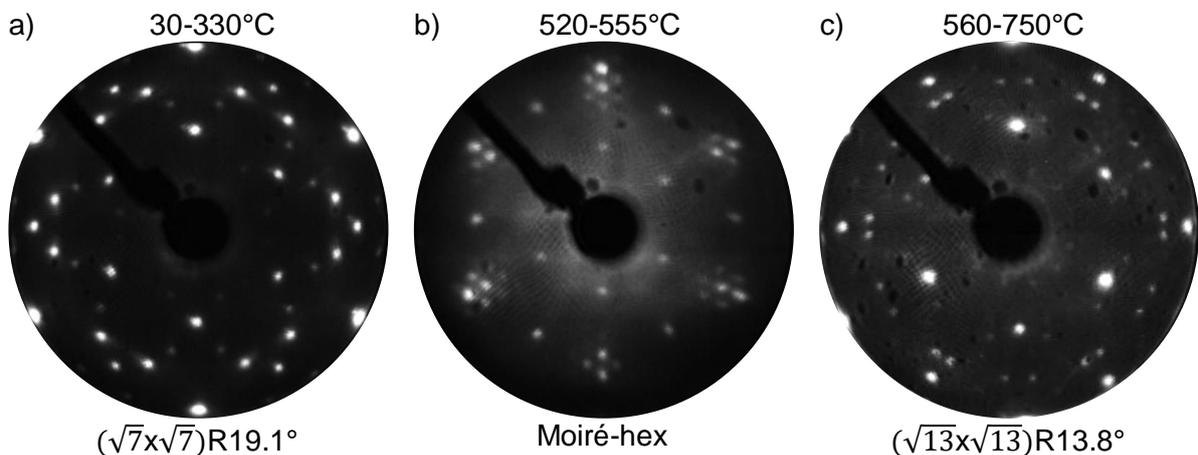


Abb. 5.14: Existenzbereiche LEED-Beugungsmuster hinsichtlich der Reaktionstemperaturen;  $\theta_V$ : 0.3 ML,  $p_O$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $p_M$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar

Die geordnete Oberflächenstruktur des VOx-Films erfährt dabei im Temperaturbereich von 30-750°C drei signifikante Umwandlungen. Die beim Aufdampfprozess gebildete  $\sqrt{7}$ -Struktur (Abb. 5.14 a) ist noch bis zu einer Temperatur von 330°C stabil. Im Temperaturbereich zwischen 330°C und 520°C wurden neben den Grundgitterreflexen keine weiteren scharfen

Beugungsmuster ausgemacht. Erst ab einer Temperatur von 520°C scheint der Übergang der  $\sqrt{7}$ -Struktur zur Moiré-hex-Struktur (Abb. 5.14 b) vollzogen zu sein. Höhere Reaktionstemperaturen führen bei 560°C zur Umwandlung der Moiré-hex-Struktur in die  $\sqrt{13}$ -Struktur. Die  $\sqrt{13}$ -Struktur (Abb. 5.14 c) wurde in dem Bereich von 560-750°C nachgewiesen. Die Zunahme der Unschärfe der Beugungssignale ab einer Temperatur von 650°C weist auf eine Verminderung des Ordnungszustandes der Oberflächenstruktur hin.

Die Änderungen der Oberflächenstrukturen des Vanadiumoxids gehen mit Veränderungen des Oxidationszustandes und der Vanadiumoxid-Stöchiometrien einher. Diese zahlreichen Umwandlungen der Oberflächenstrukturen demonstrieren eine hohe Flexibilität des VOx-Katalysators während der Oxidationsreaktion. Die resultierenden Auswirkungen auf die Aktivität des Katalysators bei der Produktbildung werden im Kapitel 5.4.3 diskutiert.

#### **5.4.2 Musterbildung des VOx-Katalysators**

In diesem Kapitel werden Umverteilungsvorgänge der 2-dimensionalen VOx-Nanostrukturen unter Reaktionsbedingungen aufgezeigt. Hierfür wurde die Probenoberfläche während des Aufheizvorgangs unter Reaktionsbedingungen mit PEEM untersucht. Die PEEM-Bilder in Abb. 5.15 wurden aus mehreren Aufdampfexperimenten von VOx-Filmen mit dem Bedeckungsgrad von 0.3 ML zusammengestellt. Helligkeit und Kontrast der PEEM-Bilder wurden unabhängig voneinander nachbearbeitet.

Nach dem Aufdampfvorgang zeigte sich zunächst ein homogenes PEEM-Bild, welches bis zu einer Temperatur von 550°C unverändert bleibt (Abb. 5.15 a).

Bei Temperaturen über 550°C führt der Aufheizprozess unter Zufuhr der Edukte zu einer Agglomeration des VOx-Katalysators. Die Art der Anhäufung hängt dabei von der Temperatur und der Reaktionsdauer ab. Bis 680°C bilden sich Streifenmuster aus. Die Bildung von Streifenmustern wurde bereits von Vanadiumoxid auf Rh(111) bei der Reaktion von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> [Lov11a] beobachtet. Dabei wurde nachgewiesen, dass die dunklen Bereiche der PEEM-Bilder zu den Vanadiumoxid-Strukturen und die hellen Bereiche zu der nahezu unbedeckten Rhodiumoberfläche gehören. Die anisotrope Musterbildung entsteht durch Stufenbündel auf der Oberfläche, welche als Diffusionskanäle für die VOx-Nanostrukturen fungieren [Lov11a].

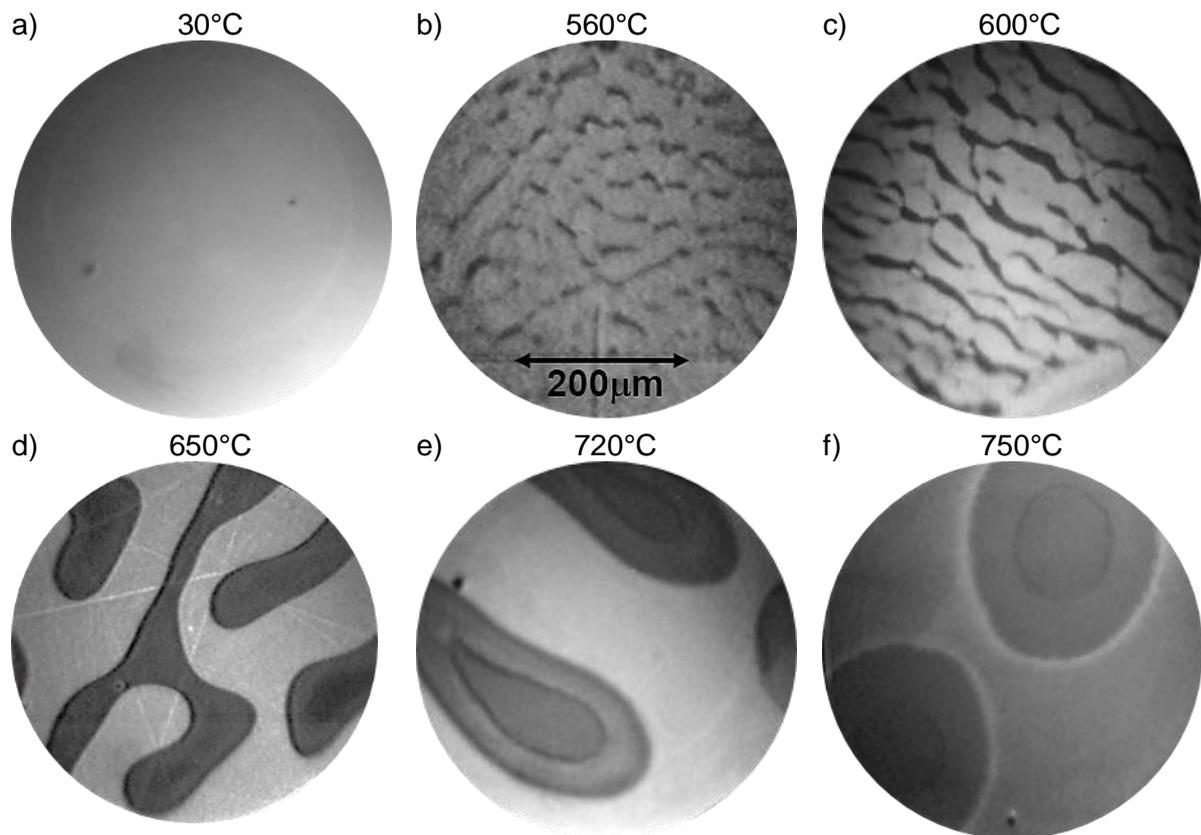


Abb. 5.15 Morphologie der VO<sub>x</sub>-Strukturen bei unterschiedlichen Temperaturen;  $\theta_v$ : 0.3 ML,  $p_o$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $p_M$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar

Ohne Zufuhr der Reaktionsgase bilden sich bei einer Temperaturerhöhung keine Konzentrationsmuster aus. Die Erfordernis von Reaktionsbedingungen für die Umverteilung des Katalysators legt nahe, dass die Selbstorganisation der VO<sub>x</sub>-Schicht nach dem Prinzip der reaktiven Phasentrennung verläuft. Die Streifen verschmelzen ab Temperaturen von 680°C zu kreisförmigen Strukturen (Abb. 5.15f). Bei der Umwandlung von Streifen- zu Kreismustern kommt es zu einer Verringerung der Phasengrenzfläche VO<sub>x</sub>/freie Rh(111), wodurch die Grenzflächenenergie, genauer die Linienspannung, verringert wird.

Die Abbildungen 5.15 e und 5.15 f verdeutlichen, dass die kreisförmigen Strukturen aus einem inneren Bereich und einem äußerem Ring bestehen. Diese Substrukturen treten sowohl bei den Streifen- als auch bei den Inselmustern auf. Die PEEM-Untersuchungen zeigen einen Kontrast, ohne Aufschluss über die chemische Zusammensetzung bzw. den strukturellen Aufbau der einzelnen Substrukturen zu liefern. Der Kontrast der Substrukturen im PEEM geht bei einem Überschuss von Sauerstoff verloren.

Die Abbildung 5.16 stellt die zeitliche Entwicklung der Streifenbildung bei 560°C dar. Zunächst bilden sich kleine Streifen aus, welche mit steigender Temperatur zu größeren Streifen zusammenwachsen (Abb. 5.16 b). Der Verzweigungsgrad der Streifenstrukturen nimmt mit der

Zeit ab. Aus vielen dünnen Streifen entstehen wenige breite Streifen. Es besteht ein Helligkeitskontrast zwischen dem Inneren der Streifen und den Bereichen außerhalb der Streifenmuster, der in der Abb. 5.16 nur schwer erkennbar ist. Die kreisförmigen Strukturen bildeten sich aus vorhandenen Streifen ohne weitere Temperaturerhöhung auch nach einigen Stunden unter Reaktionsbedingungen nicht aus. Offenbar sind die Streifen unterhalb von 620°C die stabile Organisationsform von VOx. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur ist es möglich jede beliebige VOx-Struktur „einzufrieren“.

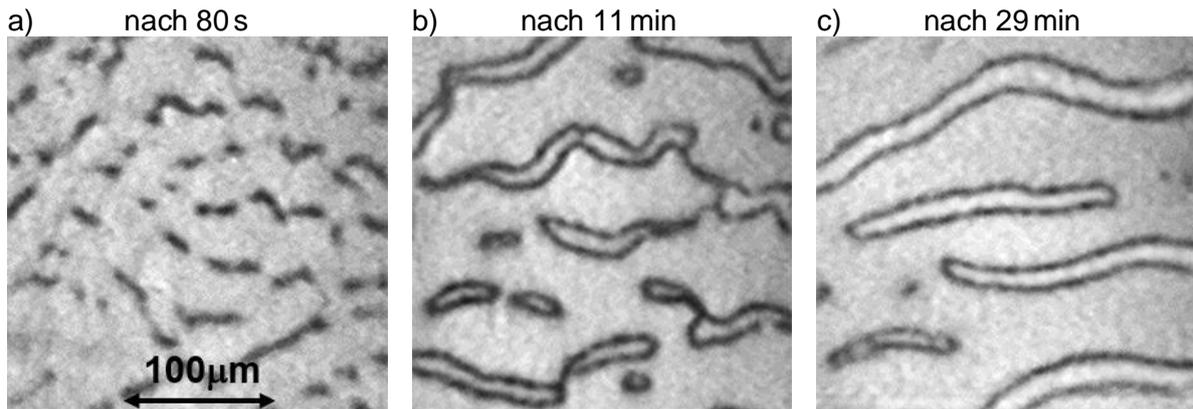


Abb. 5.16 PEEM-Bilder zur Entwicklung der Streifenstrukturen bei konstanter Temperatur; T: 560°C,  $\theta_V$ : 0.3 ML,  $p_O$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $p_M$ :  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar

### 5.4.3 Theorie Konzentrationsmuster

Musterbildungen in der heterogenen Katalyse lassen sich mathematisch mit einem Reaktions-Diffusions-System beschreiben. Bei einem einfachen Aktivator-Inhibitor-Modell können sich stationäre Konzentrationsmuster ausbilden, wenn der Inhibitor sehr viel schneller als der Aktivator diffundiert. Dies sind die sogenannten Turing-Strukturen. Stationäre Konzentrationsmuster können als Turing-ähnliche Strukturen aber auch entstehen, wenn die diffundierende Spezies nicht mehr wie bei Fick'scher Diffusion wechselwirkungsfrei sind, sondern energetische Wechselwirkungen aufweisen. Dies geschieht in der sogenannten reaktiven Phasentrennung. Das Konzept der reaktiven Phasentrennung beschreibt die Partikelmigration aufgrund eines chemischen Gradienten, welcher auch energetische Wechselwirkungen einbezieht. Die Musterbildung von Gold-Atomen sowie von Kaliumatomen auf einer Rh(110)-Oberfläche während der Reaktion von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> wird mit der reaktiven Phasentrennung erklärt [Loc06b, Ded04]. Eine stationäre Musterbildung von VOx auf einer Rh(111)-Oberfläche wurde während der Reaktion von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> nachgewiesen [Lov11a].

Es ist jedoch nicht klar, ob sich für diese Arbeit das Konzept der reaktiven Phasentrennung anwenden lässt, da sich die VOx-Streifen nicht asymptotisch einem bestimmten Grenzwert annäherten, sondern immer weiter in Richtung größerer VOx-Bereiche voranschreiten.

#### 5.4.4 Zusammenhang Musterbildung und Reaktivität des VOx-Katalysators

In diesem Kapitel werden die aufgezeigten strukturellen Veränderungen zusammengefasst und mit den Ergebnissen der Produktbildung von Formaldehyd in Beziehung gesetzt (Abb. 5.17).

Der sprunghafte Anstieg der Formaldehyd-Produktion für VOx-Bedeckungen von 0.3 ML erstreckt sich von 520-550°C. In dem Temperaturbereich von 520-555°C wandelt sich die Überstruktur des Vanadiumoxids von der  $\sqrt{7}$ -Struktur zur Moiré-hex-Struktur um. Dem agglomerierenden Vanadiumoxid-Film widerfährt beim Übergang der beiden Überstrukturen eine Reduktion. Im Temperaturbereich des sprunghaften Anstiegs von Formaldehyd ändert sich die Oxidationsstufe von +5 zu +4 und die V/Rh-Dichte steigt (siehe Tab. 5.1). Hierfür spricht das Ergebnis aus der Literatur, dass die Produktion von Formaldehyd auf einer mit einer dünnen VOx-Schicht bedeckten Au(111)-Oberfläche erst durch die Reduktion des VOx-Films ermöglicht wird [Stu09].

Parallel zu dem Ratenanstieg bildeten sich ab 560°C Streifenmuster aus. Es ist wahrscheinlich, dass die Nukleation der Streifenbildung etwas früher einsetzt, da die Streifenmuster erst ab einer bestimmten Größenordnung mithilfe eines PEEM erfasst werden. Der Anstieg bei 520°C fällt dann unmittelbar mit der einsetzenden Streifenbildung ein. Ein weiterer Anstieg der Bildungsrate von Formaldehyd erfolgt mit der Ausbildung der Inselmuster bei 620°C. Die Aktivität der Formaldehydproduktion nimmt parallel zu den beiden signifikanten Umwandlungen der Musterstrukturen zu.

Die Beobachtungen der drei unabhängigen Untersuchungsmethoden (QMS, LEED, PEEM) verknüpfen die Katalysatoraktivität mit der Ausbildung von makroskopischen Verteilungsmustern. Die Steigerung der Formaldehydproduktion geht mit einer Reduktion der Oxidationsstufe des VOx sowie einer räumlichen Umverteilung des Katalysators einher. Die Reduktion des VOx kann sowohl auf morphologische Strukturänderungen als auch auf die Reaktion zurückgeführt werden. Die Abhängigkeit der Bildungsrate von der Reaktionstemperatur beinhaltet verschiedene Stadien der VOx-Musterbildung.

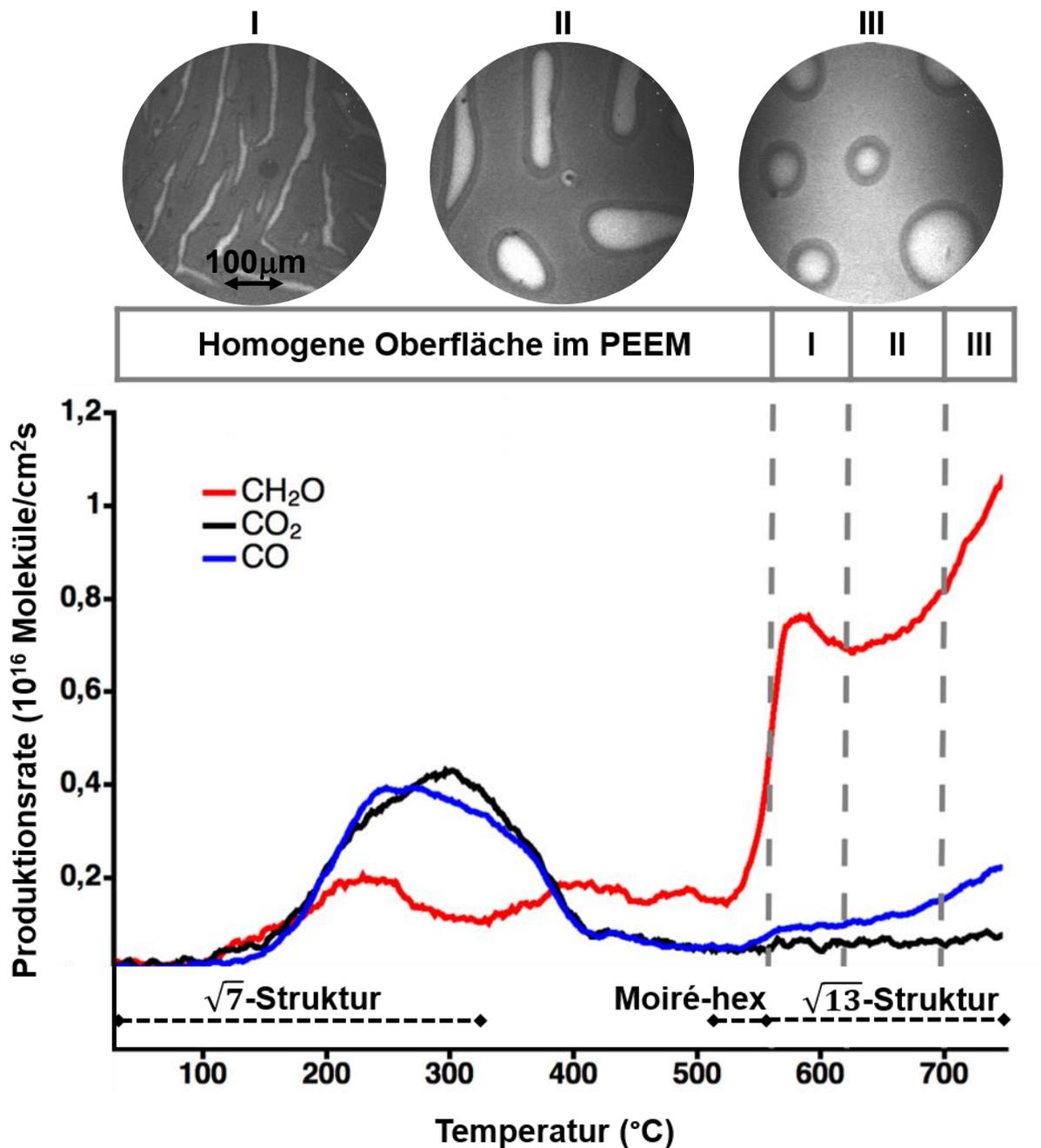


Abb.5.17 Verknüpfung des Existenzbereiches der Musterbildung mit geordneten Überstrukturen sowie mit der Produktionsrate von Formaldehyd beim Aufheizvorgang unter Reaktionsbedingungen;  $\theta_V$ : 0.3 ML,  $p_O$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $p_M$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar vgl. [Hes15],  $H_r$ : 0.2 °C/s PEEM-Bilder [Boe14]

Der Rückgang der Formaldehydbildung bei 590°C und 750°C beim Abstoppen des Aufheizvorgangs, der in Abb.5.13 sichtbar wurde, lässt sich mit dem Reifungsprozess der makroskopischen VO<sub>x</sub>-Strukturen im PEEM verknüpfen. Die Desaktivierung der Oberfläche erfolgt offenbar, wenn die Organisationsprozesse zur Bildung von Streifen- und Inselformen zum Erliegen kommen. Die Vermutung liegt nahe, dass eine gewisse Dynamik und Mobilität der VO<sub>x</sub>-Schicht für den Anstieg der Reaktionsaktivität verantwortlich zu sein scheint.

## 5.5 Migration und Koaleszenz von VOx-Inseln

In diesem Kapitel werden zunächst die Erkenntnisse zur Migration und Koaleszenz von VOx [Hes15,Boe14] kurz zusammengefasst. Der daraus entstandene Mechanismus zur Beschreibung der Migration und Koaleszenz von VOx-Inseln wird mittels spektromikroskopischer Methoden in dieser Arbeit (Kapitel 5.6) überprüft.

In der Abb. 5.18a ist die Verschmelzung von benachbarten VOx-Inseln abgebildet.

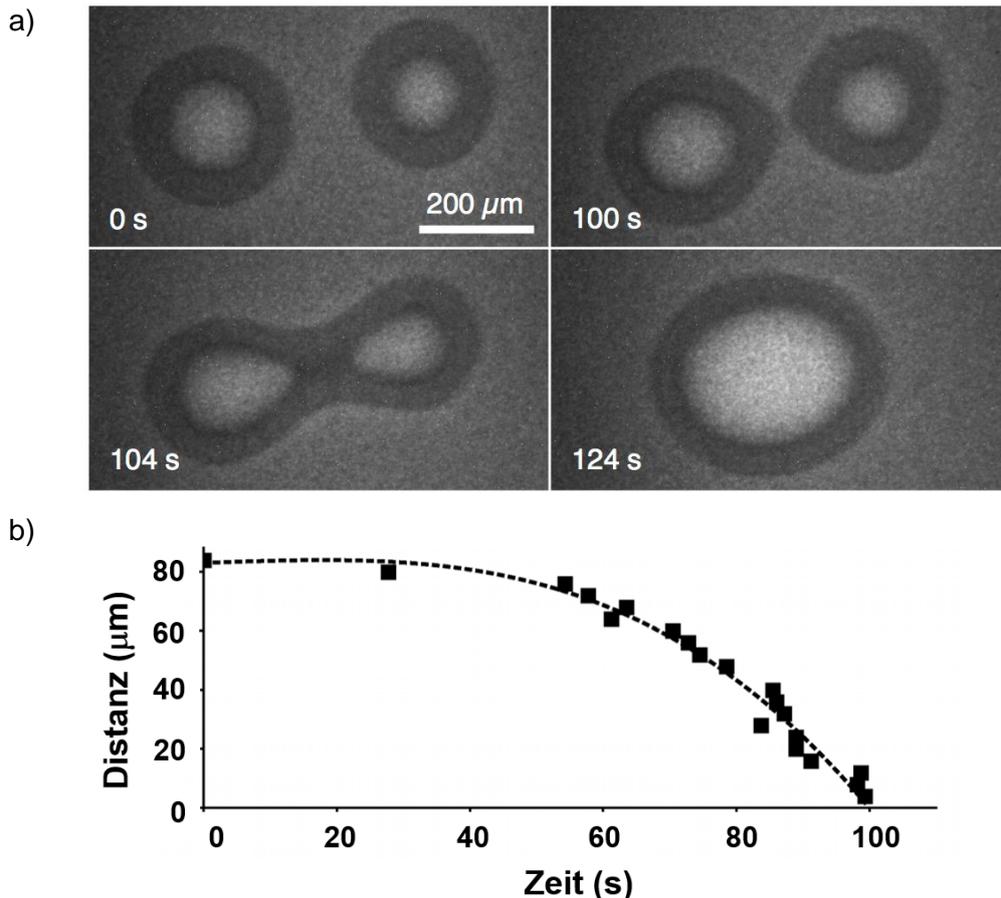


Abb. 5.18a) Koaleszenz von VOx-Inseln unter Reaktionsbedingungen im PEEM; T: 750°C,  $\theta_V$ : 0.23 MLE,  $p_O$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $p_M$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar; b)  $x(t)$ -Auftragung des in 5.18 a abgebildeten Koaleszenzvorgangs, wobei  $x$  den Abstand zwischen zwei Inselgrenzen darstellt [Hes15,Boe14]

Die benachbarten Inseln bewegen sich nur unter Reaktionsbedingungen aufeinander zu, bevor es zur Koaleszenz kommt. Es wurde gezeigt, dass sich kleinere Inseln schneller aufeinander zubewegen als größere Inseln. Die Geschwindigkeit nimmt dabei mit abnehmender Distanz der Inseln zueinander bis zur vollständigen Verschmelzung zu. Die Inseln bewegen sich ab einer Distanz von etwa 100 μm aufeinander zu. Die Verschmelzung und damit der Materiestrom verlaufen immer zwischen der kürzesten Distanz zweier Inseln.

Die Geschwindigkeit, mit der sich zwei Inseln aufeinander zubewegen, erreicht kurz vor der Koaleszenz ein Maximum von etwa  $2\ \mu\text{m/s}$  (Abb. 5.18 b).

Das Verschmelzen kleinerer zugunsten größerer Teilchen ist als Ostwald-Reifung bekannt. Die Herabsetzung der Grenzflächenenergie stellt hierbei die treibende Kraft dar. Die Migration der Inseln läuft nur unter Reaktionsbedingungen ab, während bei der Ostwald-Reifung typischerweise Bedingungen nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht herrschen. Zudem ist es fraglich, ob die Verringerung der Grenzflächenenergie ausreicht, um die Bewegung von Oxid-Inseln mit einem Durchmesser von bis zu  $200\ \mu\text{m}$  zu erklären. Eine weitere Beobachtung zeigt, dass die Migration der VOx-Inseln offenbar über einen anderen Mechanismus abläuft. Das PEEM-Bild von Abb. 5.19 a zeigt eine kleine VOx-Insel, die einer größeren VOx-Insel benachbart ist. Im Verlauf weniger Minuten schrumpft die kleine Insel sehr stark, während die größere Insel etwa um diesen Betrag wächst. Offenbar verdampft die kleine Insel, d.h. kleine VOx-Cluster lösen sich ab, bewegen sich über die freie Metalloberfläche und lagern sich dann an die große Insel an. Der Materialstrom muss aus kleinen Teilchen bestehen, die im PEEM nicht sichtbar sind.

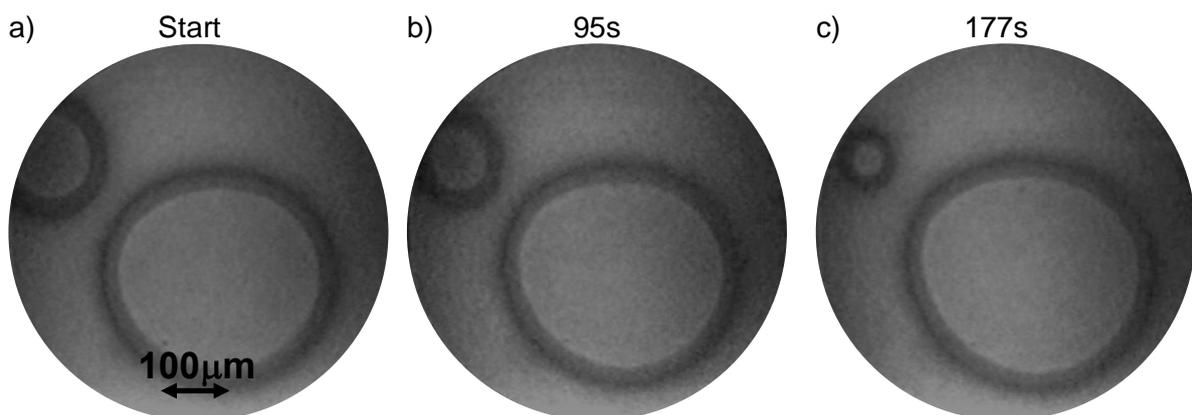


Abb. 5.19 Auflösung von VOx-Inseln unter Reaktionsbedingungen im PEEM;  $T: 750^\circ\text{C}$ ,  $\theta_V: 0.23\ \text{MLE}$ ,  $p_O: 1 \cdot 10^{-4}\ \text{mbar}$ ,  $p_M: 1 \cdot 10^{-4}\ \text{mbar}$  [Boe14]

Im Gegensatz zu den vorherigen Inselverschmelzungen, bei denen sich beide Inseln aufeinander zu bewegten, löst sich hier die kleinere Insel auf Kosten der größeren Insel auf. Das unterschiedliche Verhalten zu den Koaleszenzvorgängen, bei denen sich beide Inseln aufeinander zubewegen, wird auf einen Oberflächendefekt zurückgeführt, der die Bewegung der kleinen VOx-Insel verhindert. Dieser Defekt war in den PEEM-Bildern nicht zu erkennen, stellt aber einen Erklärungsansatz für das unterschiedliche Verhalten dar.

Die Abspaltung von sternförmigen VOx-Nanoclustern (Abb. 5.20 a) auf Rh(111) unter oxidierenden Reaktionsbedingungen wurde mittels STM-Aufnahmen beobachtet [Sch04b]. Die VOx-Cluster bestehen aus 2-dimensionalen planaren  $\text{V}_6\text{O}_{12}$ -Einheiten mit der

Oxidationsstufe von +4. Die  $V_6O_{12}$ -Cluster besitzen eine hohe Stabilität und sind in der Lage, unter oxidativen Bedingungen über eine Rh(111)-Oberfläche zu diffundieren. Sie kondensieren mit weiteren Clustern zu metastabilen Polymeren, welche auch wieder reversibel zerfallen können [Sch04b]. Die Abb.5.20b zeigt die Abspaltung eines  $V_6O_{12}$ -Clusters vom restlichen VOx-Film.

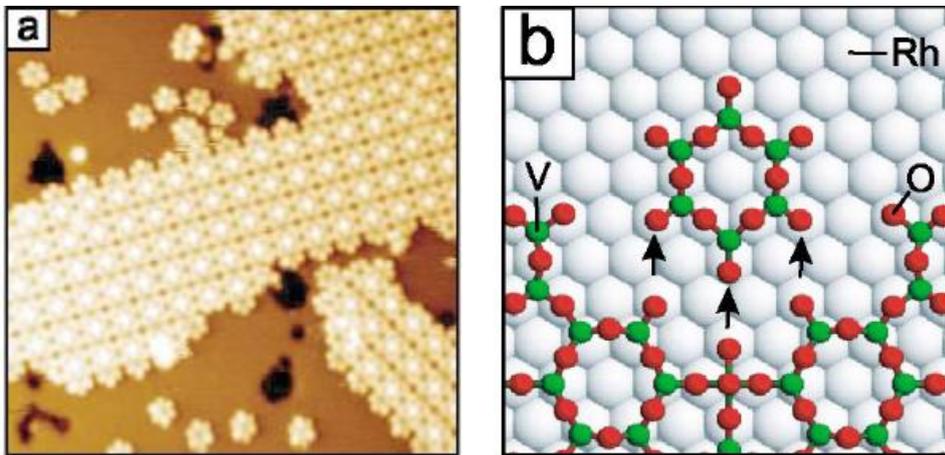


Abb.5.20a) STM-Bild ( $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ ) von VOx auf Rh(111),  $\theta_V$ : 0.25 ML,  $p_O$ :  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar, T:  $130^\circ\text{C}$ ; b) Strukturmodell der Abspaltung eines  $V_6O_{12}$ -Clusters vom VOx-Film [Sch04b]

Zur Erklärung der Bewegung der VOx-Inseln unter Reaktionsbedingungen wurde ein Polymerisation-Depolymerisations-Mechanismus entwickelt, der die Migration von makroskopisch großen VOx-Inseln beschreibt. Eine Herausforderung stellt die erforderliche makroskopische Triebkraft für den beobachteten Massentransport der VOx-Inseln dar. In dem PD-Mechanismus wird davon ausgegangen, dass die VOx-Inseln sich nicht im Ganzen aufeinander zubewegen, sondern in kleinen VOx-Nanoclustern.

Der erste Schritt des PD-Mechanismus startet mit einer Abspaltung einzelner kleiner VOx-Cluster. Die Abspaltung dieser Cluster erfolgt an den Rückseiten der Inseln (Abb.5.21; Bereich II). Die isolierten Cluster diffundieren in den Bereich zwischen die Inseln (Abb.5.21; Bereich I) und polymerisieren dort. Folgende Reaktionsgleichung (G.5.1) resultiert unter der Annahme, dass es sich bei den Clustern um die von Schoiswohl im STM beobachteten  $V_6O_{12}$ -Cluster handelt. Ausgehend von einer  $V_2O_3$ -Netzwerkstruktur der makroskopischen VOx-Insel ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Für die entwickelte Reaktionsgleichung und damit für den PD-Mechanismus ist die Rolle des adsorbierten Sauerstoffs auf der VOx-freien Oberfläche entscheidend. Das in Gleichung 5.1 beschriebene dynamische Gleichgewicht wird durch die O-Konzentration auf der Oberfläche gesteuert. Die Depolymerisationsreaktion findet an Stellen der Oberflächen

(Abb. 5.21a; Bereich II) mit einem hohen Anteil an adsorbierten Sauerstoff bevorzugt statt. Zwischen zwei VOx-Inseln (Abb. 5.21a; Bereich I) wird die Polymerisationsreaktion durch eine geringe Konzentration von Sauerstoff begünstigt. Zwischen den beiden VOx-Inseln ist die O-Konzentration geringer, da der Sauerstoff dort von beiden Inseln verbraucht wird. Diese Annahmen setzen einen Konzentrationsgradienten von Sauerstoff um die VOx-Inseln herum voraus. Helligkeitsprofile von VOx-Inseln und deren Umgebung untermauerten diese Überlegungen (Abb. 5.21c). Ein Intensitätsabfall der Helligkeit ist an den äußeren Rändern der beiden VOx-Inseln (Abb. 5.21c) sichtbar. Dieser lässt sich durch eine Zunahme der O-Konzentration bei zunehmender Entfernung von den äußeren Inselrändern erklären.

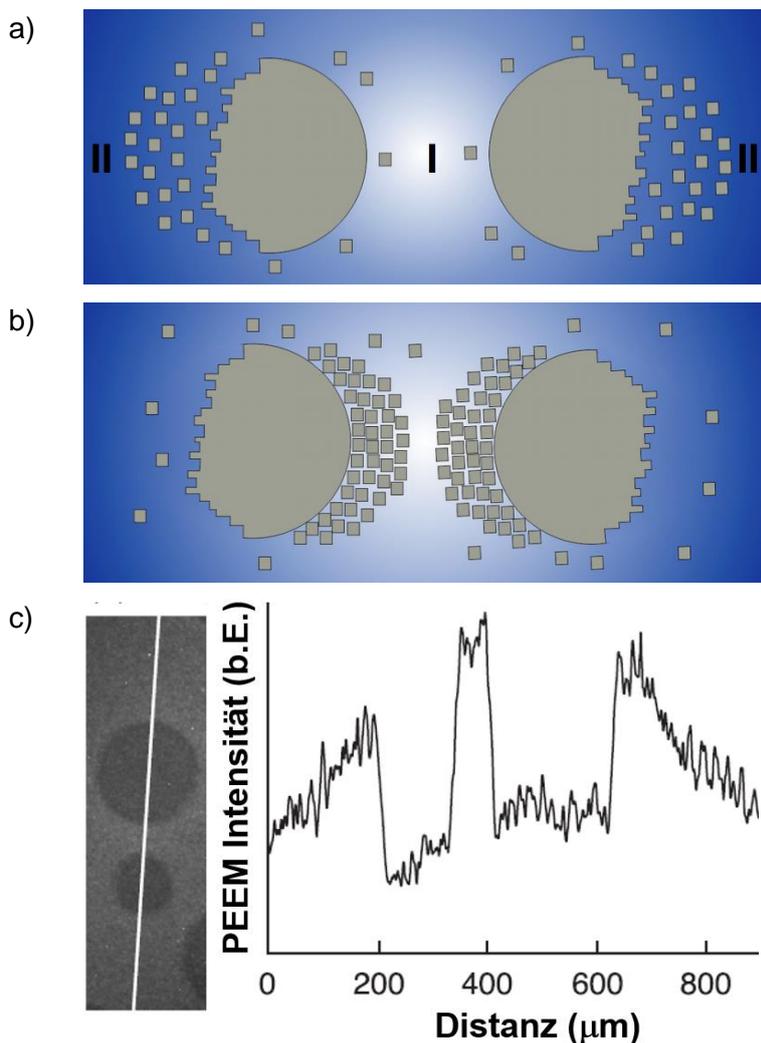


Abb. 5.21 a,b) Schematische Skizze zum Polymerisation-Depolymerisations-Mechanismus; c) (links) PEEM-Bild zweier benachbarter VOx-Inseln unter Reaktionsbedingungen; (rechts) Intensitätsprofil der PEEM-Helligkeit entlang der weißen Linie des linken PEEM-Bildes; T: 750°C,  $\theta_v$ : 0.23 MLE,  $p_o$ :  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $p_M$ :  $8 \cdot 10^{-5}$  mbar [Hes15, Boe14]

Neben den sternförmigen  $V_6O_{12}$ -Clustern wurden auf einem Siliziumdioxidsubstrat isolierte  $VO_4$ -Einheiten mit der Oxidationsstufe von +5 nachgewiesen [Bro07b]. Die  $VO_4$ -Einheiten

besitzen eine V=O (Vanadyl) und drei weitere V-O-Bindungen zum Substrat. Durch schwingungsspektroskopische Messungen wurden V-O-V-Bindungen ausgeschlossen. Diese isolierten Cluster stellen bei der Methanol-Oxidation die katalytisch aktive Spezies für die Formaldehydbildung dar.

Demnach könnten die mobilen VOx-Cluster neben der Migration von Inseln, auch die beiden Aktivitätssteigerungen der Formaldehydproduktion bei 520°C und 620°C erklären. Die Organisation der VOx-Einheiten zu Streifen- bzw. Inselmustern setzt eine hohe Mobilität des Oxidkatalysators bei diesen Temperaturen voraus. Im Umkehrschluss fällt die Bildungsrate von Formaldehyd bei 590°C und 750°C ab, sobald die Entwicklung der Streifen- und Inselmuster größtenteils abgeschlossen ist. Der Desaktivierungsprozess setzt ein, sobald die Dynamik der VOx-Einheiten aufgrund der abgeschlossenen Musterbildung abnimmt.

Da PEEM keine eindeutigen Aussagen über chemische Zusammensetzungen zulässt, wurden die VOx-Inseln und deren Umgebung unter Reaktionsbedingungen „spektromikroskopisch“ untersucht (Kapitel 5.6). Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, untermauern die  $\mu$ -XPS-Daten sowohl die Existenz einer kleinen VOx-Konzentration auf der freien Rh(111)-Oberfläche als auch das Vorhandensein eines O-Gradienten um die VOx-Inseln.

## **5.6 Spektromikroskopische Untersuchung der VOx-Inseln**

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der spektromikroskopischen Untersuchungsmethoden der VOx-Inseln wie  $\mu$ -LEED und  $\mu$ -XPS aufgezeigt und diskutiert. Im Fokus stehen dabei Untersuchungen der geordneten Überstrukturen sowie der chemischen Zusammensetzung der VOx-Inseln.

### **5.6.1 SPELEEM-Messungen der VOx-Inseln**

Im PEEM zeigten sowohl die Streifen- als auch Inselmuster Substrukturen auf (Abb. 5.22 a). Eine Substruktur entwickelte sich nur, wenn der Inseldurchmesser größer als ein kritischer Wert ist. Der kritische Radius wiederum hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Der PEEM-Kontrast lässt allerdings nur indirekt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung zu. Mithilfe von  $\mu$ -XPS ist es jedoch möglich, die chemische Zusammensetzung von Bereichen mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern zu bestimmen. Zudem konnten geordnete Oberflächenstrukturen unter Reaktionsbedingungen bestimmt werden. Das Problem, das sich bei den  $\mu$ -LEED-Messungen stellt, ist die Frage, ob bei den relativ hohen Temperaturen von 600-750°C noch geordnete VOx-Phasen nachweisbar sind oder ob diese Phasen durch

Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge in ungeordnete Phasen übergegangen sind. SPELEEM ließ für die Untersuchung der Musterstrukturen nur Reaktionsgase bis zu einem Gesamtdruck von  $p_{\text{Ges}}: 1 \cdot 10^{-5}$  mbar zu. Für die Präparierung der Inseln wurde die aufgedampfte VOx-Schicht ( $\theta_V=0.28$  MLE) im ersten Schritt unter Zugabe der Reaktionsgase ( $p_O: 1 \cdot 10^{-4}$  mbar;  $p_M: 1 \cdot 10^{-4}$  mbar) für 5 min auf 600°C erhitzt. Der Koaleszenzvorgang setzte erst im nachfolgenden Schritt bei Temperaturen von 670°C und Partialdrücken für Sauerstoff ( $p_O: 1 \cdot 10^{-6}$  mbar) und Methanol ( $p_M: 2 \cdot 10^{-5}$  mbar) ein.

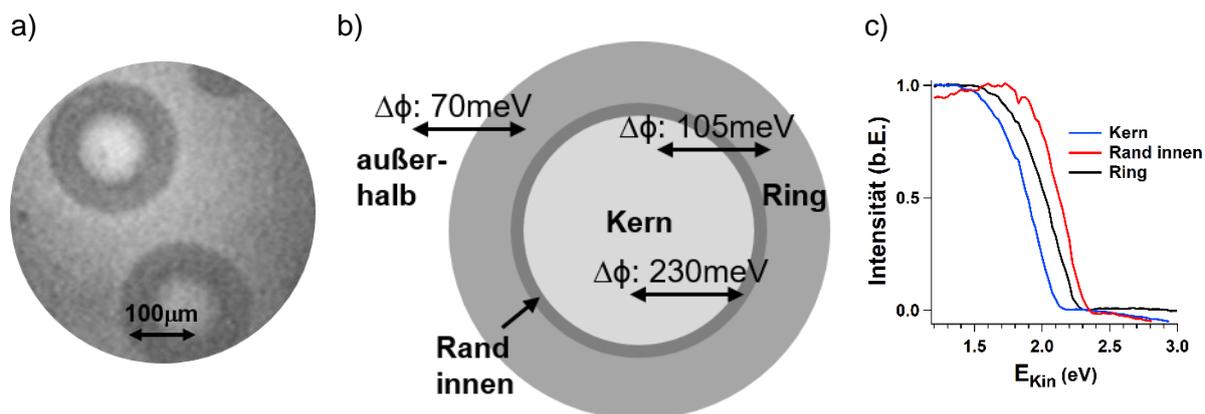


Abb. 5.22 a) PEEM-Bild von VOX-Inseln; b) Skizze Substruktur einer VOx-Insel mit Differenzen der Austrittsarbeit; c) Messung der Austrittsarbeit unter Reaktionsbedingungen; T: 630°C,  $\theta_V: 0.28$  MLE,  $p_O: 6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_M: 6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar; Die Helligkeit in 5.22 b entspricht schematisch der PEEM-Helligkeit, d. h. helle Bereiche repräsentieren Regionen mit niedriger Austrittsarbeit und Dunkle mit hoher Austrittsarbeit

In der Abbildung 5.22 b ist die Substruktur einer VOx-Insel schematisch dargestellt. Die lokale Austrittsarbeit der Inselbestandteile (Abb. 5.22 c) wurde im MEM-Modus über die Abhängigkeit der Intensität der bildgebenden Elektronen von deren Startspannung  $V_0$  ermittelt. Die Differenz der Austrittsarbeit  $\Delta\phi$  wird am Wendepunkt der Intensitäts-Spannungs-Kurve ( $V_0=0$ ) abgelesen. Der innere Rand weist die höchste, der Inselkern die niedrigste Austrittsarbeit aller Inselbestandteile auf. Die Differenz der Austrittsarbeit zwischen Ring und Kern beträgt  $\Delta\phi=105$  meV, zwischen inneren Rand und dem Kern  $\Delta\phi=230$  meV (Abb. 5.22 c). Die Austrittsarbeit im Ring ist um 70 meV höher als im Bereich außerhalb der Insel. Für die Austrittsarbeit der einzelnen Bereiche resultiert folgende Reihenfolge:

$$\Phi_{\text{Rand innen}} > \Phi_{\text{Ring}} > \Phi_{\text{außerhalb der Insel}} > \Phi_{\text{Kern}}$$

Abbildung 5.23 zeigt die geordneten Oberflächenstrukturen der Insel unter Reaktionsbedingungen. Mit Ausnahme des inneren Randes weisen die weiteren Bestandteile der Insel sowie der Bereich außerhalb der Insel die (1x1)-Struktur der Rh(111)-Oberfläche auf. Die LEED-Bilder der (1x1)-Strukturen von Insel-Kern und -Ring (Abb. 5.23 a,c) zeigen einen deutlich helleren Hintergrund im Vergleich mit dem Bereich außerhalb der Inseln (Abb. 5.23 d)

auf. Der diffuse Hintergrund deutet auf einen geringen Ordnungsgrad der Überstrukturen hin. Neben der hohen Temperatur wird auch die Dynamik des Katalysatorsystems den Ordnungsgrad der VO<sub>x</sub>-Schicht herabsetzen.

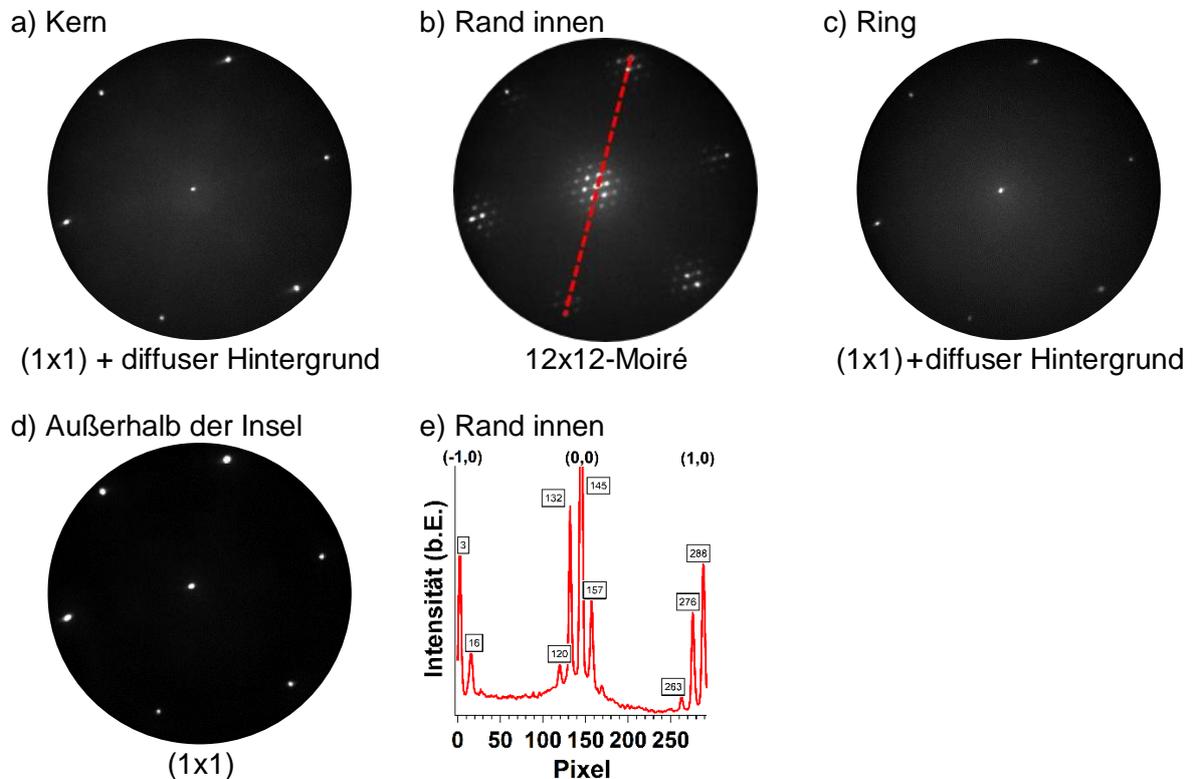


Abb. 5.23  $\mu$ -LEED-Bilder bei 40 eV unter Reaktionsbedingungen (a-d); T: 630°C,  $\theta_v$ : 0.28 MLE,  $p_o$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_M$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar e) Helligkeitsprofil 12x12-Moiré

Unter Reaktionsbedingung konnte nur eine VO<sub>x</sub>-Überstruktur am inneren Rand der VO<sub>x</sub>-Insel (Abb. 5.23 b) identifiziert werden. Die Analyse des Helligkeitsprofils (Abb. 5.23 e) ergibt eine 12x12-Moiré-Struktur. Diese Oberflächenstruktur zeigte sich auch bei hohen VO<sub>x</sub>-Bedeckungen von 1 ML nach Erhitzen auf 750°C unter Reaktionsgasen (Tab. 5.2).

Mithilfe von MEM-Aufnahmen („mirror electron microscopy“) wurde die hohe Rauheit des inneren Randes aufgezeigt (Abb. 5.24 a). MEM bildet neben der lokalen Austrittsarbeit die Oberflächentopographie ab, wobei die Helligkeit umgekehrt zur Helligkeit im PEEM ist. Bereiche mit hoher Austrittsarbeit erscheinen hell im MEM, Bereiche mit geringer Austrittsarbeit dunkel. Die 12x12-Moiré-Struktur wurde im rauen Übergangsbereich durch LEEM-Dunkelfeld Bilder bestätigt (Abb. 5.24 b).

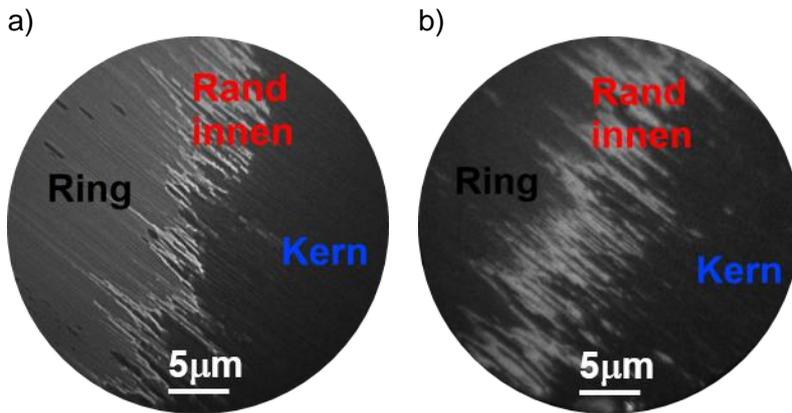


Abb. 5.24 a) MEM-Bild der VO<sub>x</sub>-Insel; b) LEEM-Dunkelfeld der 12x12-Moiré (9 eV); beide Messungen wurden unter Reaktionsbedingungen durchgeführt; T: 630°C,  $\theta_V$ : 0.28 MLE,  $p_O$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_M$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar

Die Struktur des inneren Randes weist eine große Abhängigkeit von den Reaktionsparametern auf. Die folgenden MEM-Bilder (Abb. 5.25a-c) zeigen die Veränderung des inneren Randes unter reduzierenden Bedingungen in einem Zeitraum von 12 Sekunden. Methanol wurde hier im Unterschied zu den sonstigen Experimenten im Überschuss eingesetzt. In den Bildern der Abb. 5.25a,b ist die Ausbreitung des Kerns dargestellt. Der innere Rand wird dabei nach außen verschoben. Nach sechs weiteren Sekunden stoppt das Wachstum des Kerns und der innere Rand breitet sich aus (Abb. 5.25 c).

Insbesondere das LEED-Bild des inneren Randes (Abb. 5.25 e) unterscheidet sich deutlich von dem in Abb. 5.23b. Das Beugungsmuster für den inneren Rand sieht der beobachteten 12x12-Moire ähnlich. Allerdings sprechen die zusätzlichen Reflexe auf den Halbpositionen um 30° eher für eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Ein solches Muster wird auf Rh(111) u.a. von einem CO-Adsorbat erzeugt [Cas78]. Im Gegensatz dazu stellt die 12x12-Moiré eine reine Vanadiumoxid-Struktur dar. Die Ausbildung von geordneten CO-Beugungsmustern sollte nur unter reduzierten Bedingungen möglich sein. Allerdings liegt die Proben temperatur von 630°C weit über dem Desorptionsmaximum von Rh(111)/CO, das bei 200°C ist [Del84], so dass der CO-Bedeckungsgrad zu niedrig für die Ausbildung einer geordneten CO-Schicht sein sollte. Sofern das Beugungsmuster des LEED-Bildes (Abb. 5.25e) aus einer CO-Überstruktur resultiert, stellt dies einen Hinweis auf die bevorzugte Adsorptionsstelle einer VO<sub>x</sub>-Insel (innerer Rand) von Methanol dar.

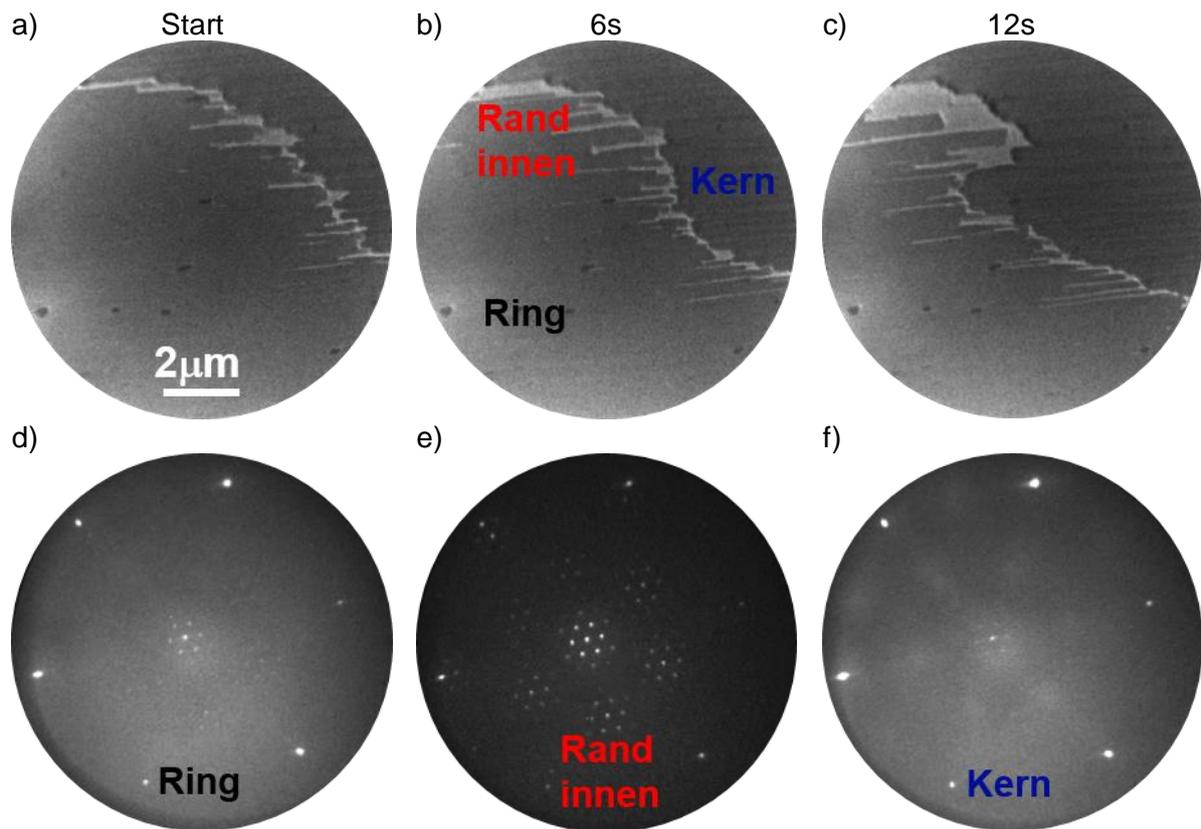


Abb. 5.25 a-c) MEM-Bilder der VO<sub>x</sub>-Insel; d-f) LEED-Bilder 45 eV; T: 630°C,  $\theta_V$ : 0.28 MLE,  $p_O$ :  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $p_M$ :  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar

Der Einsatz der beiden Edukte im gleichen Verhältnis führt zu einer reversiblen Umkehrung des in Abb. 5.25a-c abgebildeten Prozesses. Die Fläche des Kerns wird zurückgedrängt und die Oberflächenstruktur des inneren Randes bildet die 12x12-Moiré-Struktur aus.

### 5.6.2 Chemische Zusammensetzung der VO<sub>x</sub>-Inseln

Um Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der VO<sub>x</sub>-Inseln zu bekommen, wurden an verschiedenen Stellen der Insel  $\mu$ -XPS Untersuchungen durchgeführt. Die technischen Anforderungen für SPELEEM erforderten die Reduzierung der Reaktionsgase auf einen Gesamtdruck von  $p_{Ges}: 1 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$  mbar. Die XPS-Messungen der Insel (Abb. 5.26, 5.27, 5.28) wurden nach dem Desaktivierungsprozess der Oberfläche durchgeführt (s. Kapitel 5.3.5), welcher mit der Ausbildung von 100  $\mu$ m großen VO<sub>x</sub>-Inseln beginnt.

Die Ergebnisse der  $\mu$ -XPS Untersuchungen des V2p<sub>3/2</sub>-Signals werden in Abb. 5.26 und Tab. 5.3 dargestellt. Dabei wird die Intensität des V2p<sub>3/2</sub>-Signals in Abhängigkeit der Bindungsenergie  $E_B$  aufgetragen. Die schwarzen Kurven repräsentieren jeweils den Gesamtfit des XPS-Signals. Die farbigen Kurven kennzeichnen V-Spezies mit unterschiedlichen

Oxidationsstufen. Die Lage dieser V-Peaks stimmt gut mit den Referenzwerten der Bindungsenergien dünner VOx-Filme auf einer Pt(111)-Oberfläche überein [Tan13, Luo14]. Die gestrichelten grauen Linien stellen die Hintergrundsignale dar. Zu den V-Spektren ist anzumerken, dass bei Monolagenschichten von VOx nicht dieselben Bindungsenergien wie bei dicken VOx-Filmen oder V-Volumenoxidverbindungen erwartet werden. Einmal ändert die Bindung der Monlagenoxide zum Substrat die Bindungsenergie und zum anderen können bei ultradünnen Filmen Endzustandseffekte wie die Relaxation des entstanden positiven Ions die Bindungsenergie beeinflussen. Da diese Effekte aber bislang nicht quantisiert wurden, werden hier in pragmatischer Weise einfach die Werte von dicken VOx-Filmen als Anhaltspunkt verwendet. Sofern die unterschiedlichen Oxidationsstufen einer ähnlichen Verschiebung unterworfen sind, dürfte sich an der relativen Ordnung der verschiedenen Oxidationsstufen nichts ändern. Tatsächlich zeigen neuere, mit Hilfe von DFT unternommene Rechnungen, dass die tatsächliche Oxidationszahl von VOx auf Rh(111) der formal berechneten Oxidationszahl (Tab. 5.1) stark abweichen kann [J. Paier; persönliche Mitteilung].

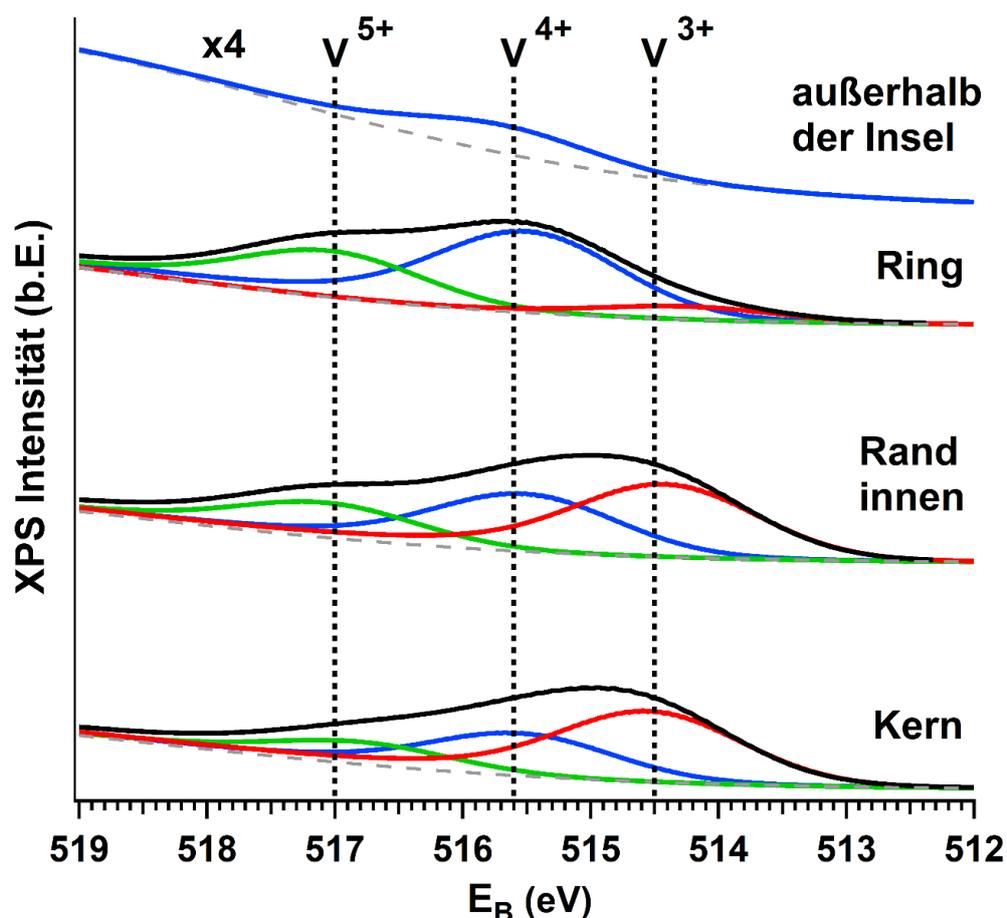


Abb. 5.26 XP-Spektren ( $V2p_{3/2}$ ) einer VOx-Insel unter Reaktionsbedingungen; T: 630°C,  $\theta_V$ : 0.28 MLE,  $p_O$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_M$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar; Fit-Parameter: Doniach-Sunjic-Peaks, Kalibrierung der Bindungsenergie relativ zum Rh $3d_{5/2}$ -Peak bei 307.2 eV, Photonenenergie: 665 eV, Hintergrund-Peak bei EB: 521 eV, Gauß FWHM=7 eV, Lorentz FWHM=1.2 eV,  $\alpha=0$  [Hes15]

Das  $V2p_{3/2}$ -Signal außerhalb der Insel ist viel intensitätsschwächer als das Signal in der VOx-Insel. Dieses Signal ist in Abb. 5.26 4-fach vergrößert dargestellt. Im Gegensatz zu den weiteren Spektren besteht das Signal nur aus dem der  $V^{4+}$ -Spezies. Die Konzentration von Vanadium außerhalb der Inseln beträgt nur einige Prozent des Signals in der Insel. Die einzelnen Bestandteile der Inseln unterscheiden sich hinsichtlich der Anteile der verschiedenen V-Spezies. Ausgehend vom Kern nimmt der Anteil der  $V^{3+}$ -Spezies nach außen ab. Passend dazu nimmt der Anteil der  $V^{5+}$ -Spezies und somit der Oxidationsgrad der VOx-Strukturen von innen nach außen zu. Die  $V^{5+}$ -Spezies sind ein Hinweis auf VOx-Struktureinheiten mit Vanadyl-Gruppen, da diese Bestandteil der VOx-Phasen [Sch05] mit der höchsten Oxidationsstufe sind.

Außerhalb der Insel konnte eine kleine Menge von Vanadiumoxid mit der Oxidationsstufe für Vanadium von +4 nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um VOx-Cluster, die für den Massentransport bei der Migration der Inseln verantwortlich sind. Die Oxidationsstufe von +4 stimmt zudem mit den 2-dimensionalen  $V_6O_{12}$ -Clustern aus der Literatur [Sch06b] überein. Eine in-situ-Identifikation der VOx-Cluster könnte mithilfe eines Hochtemperatur-STM sowie mittels schwingungsspektroskopischer Methoden erfolgen. In der nachfolgenden Tabelle werden die Bindungsenergien der  $V2p_{3/2}$ - und O1s-Komponenten zusammengefasst. Die Literaturwerte der Bindungsenergien der einzelnen V-Spezies stammen von einem dünnen  $V_2O_5$ -Film [Wu04].

Tab. 5.3 XPS Bindungsenergien ( $V2p_{3/2}$ ) der Inselbestandteile unter Reaktionsbedingungen; T: 630°C,  $\theta_V$ : 0.28 MLE,  $p_O$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_M$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar

	$V2p_{3/2}$ (eV)			O 1s (eV)			
	$V^{3+}$	$V^{4+}$	$V^{5+}$	VOx	O-V-O	OH	H <sub>2</sub> O
Inselkern	514.5	515.6	517.0	529.7	530.7	-	-
Rand innen	514.4	515.6	517.2	529.7	-	531.5	-
Ring	514.0	515.5	517.2	529.7	-	531.4	-
außerhalb VOx-Insel	-	515.6	-	529.8	530.8	-	532.3
Referenz $V2p_{3/2}$ [Wu04]	514.5	515.6	517	-	-	-	-
Referenz O1s [Stu09, Yuh11, Sch04c, Sil04]	-	-	-	529.9	531.1	531.5	532.6

Unter der Annahme, dass es sich bei der gemessenen 12x12-Moiré am inneren Rand der VOx-Insel um die Moiré-Struktur aus [Sch04a] handelt, besitzt die 12x12-Moiré eine Stöchiometrie von  $VO_2$ . Danach stimmt die aus den  $V2p_{3/2}$ -Komponenten ermittelte Oxidationsstufe für Vanadium mit +3.8 gut mit dem Literaturwert von +4 überein.

Zusätzlich zum  $V2p_{3/2}$ -Signal wurde auch das  $O1s$ -Signal der  $VO_x$ -Inselbestandteile mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die schwarzen Linien in Abb. 5.27 geben den Gesamfit, bestehend aus den Beiträgen verschiedener O-Spezies, wieder. Im XP-Spektrum des  $O1s$ -Signals wurden insgesamt 4 verschiedene Sauerstoff-Komponenten nachgewiesen.

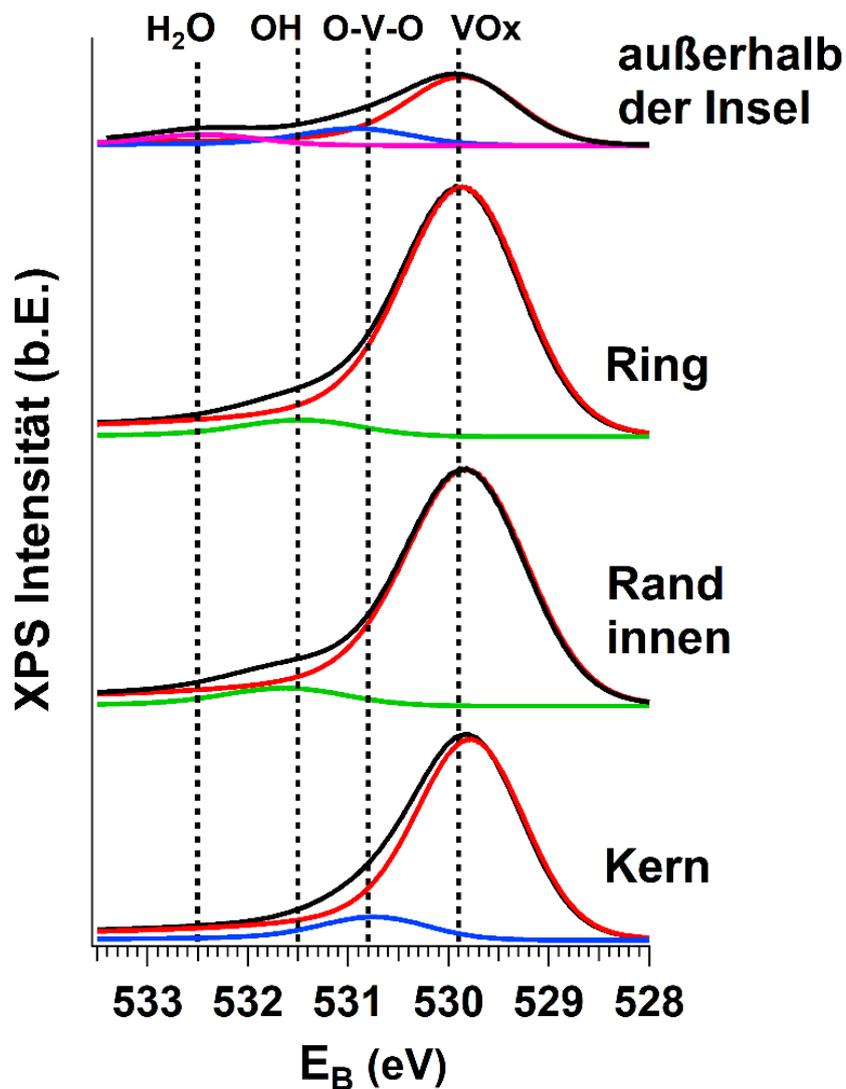


Abb. 5.27 XP-Spektren ( $O1s$ ) einer  $VO_x$ -Insel unter Reaktionsbedingungen;  $T: 630^\circ\text{C}$ ,  $\theta_V: 0.28 \text{ MLE}$ ,  $p_O: 6.5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ,  $p_M: 6.5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ; Fit-Parameter: Doniach-Sunjic-Peaks mit linearem Hintergrund, Kalibrierung der Bindungsenergie relativ zum  $Rh3d_{5/2}$ -Peak bei  $307.2 \text{ eV}$ , Photonenenergie:  $665 \text{ eV}$  [Hes15]

Der jeweils größte Peak des  $O1s$ -Signals liegt bei einer Bindungsenergie um  $529.9 \text{ eV}$  (Abb. 5.27; rote Kurve). Hierbei handelt es sich um das Signal von Sauerstoffatomen der Vanadiumoxid-Verbindung. Das Signal beinhaltet Sauerstoffatome, die sowohl einfach als auch doppelt mit der Oxidationsstufe von +3 bis +5 an Vanadium gebunden sind. Der Literaturwert der  $O1s$ -Bindungsenergie eines dünnen  $V_2O_5$ -Films auf  $Au(111)$  liegt bei  $529.9 \text{ eV}$  [Stu09] und stimmt mit den Ergebnissen aller Inselbestandteile überein. Die

Bindungsenergie von reinem Sauerstoff beträgt auf einer Rh(111)-Oberfläche 529.4 eV [Jaw99].

Die blaue Komponente des O 1s-Spektrums tritt nur im Inselkern und im Bereich außerhalb der Insel auf, also den Bereichen mit der geringsten V-Konzentration. Die Oxidation eines ultradünnen Sn-Films auf Rh(111) führt zur Ausbildung einer sogenannten O-Sn-O-Dreifachschicht [Yuh11]. Bei Ausbildung dieser Dreifachschicht zeigt das O 1s XP-Spektrum eine weitere Komponente bei der Bindungsenergie von 531.1 eV, während die Bindungsenergie von Sn-O 530.4 eV beträgt. Die Differenz der gemessenen blauen und roten Komponente bezüglich der Bindungsenergie liegt mit 0.9 eV ziemlich nah an der Differenz der beiden Komponenten des Systems von Rh(111)/Sn/O. Auf Rh(111) wurde im Oberflächenoxid ebenfalls eine solche Dreifachschicht beobachtet, die abwechselnd aus hexagonalen Schichten von Sauerstoff, Rh und wieder Sauerstoff aufgebaut ist [Gus04]. Allerdings liegt die Bindungsenergie der Rh-O-Rh-Schicht bei etwa 528.9 eV, was sich nicht mit der Bindungsenergie der blauen Komponente im gemessenen O 1s-Spektrum (530.8 eV) deckt. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Dreifachschicht um eine O-V-O-Schicht handelt. Diese O-V-O-Schicht wurde auf einer Pd(111)-Oberfläche nachgewiesen [Sur01b].

Das gemessene O 1s-Signal bei 531.5 eV, der grün dargestellten Komponenten aus Abb. 5.27, resultiert von Hydroxygruppen. Für  $V_2O_3$ -Filme mit einer Dicke  $< 80 \text{ \AA}$  wird die Bindungsenergie von 531.5 eV adsorbierten OH-Gruppen zugeschrieben [Sch04c]. Bei  $V_2O_3$ -Einkristallen liegt das O 1s-Signal von Hydroxygruppen laut Silversmit 1.5 eV über dem O 1s-Signal von VOx [Sil04]. Übereinstimmend dazu liegt das gemessene O 1s-Signal der VOx-Insel bei 529.9 eV. Es wird nicht unterschieden, ob die Hydroxygruppen an V-Atomen oder an der Rhodiumoberfläche gebunden sind. Am inneren Rand und im V-Ring wird der Hauptteil der Hydroxygruppen aufgrund der hohen V-Dichte als VOH vorliegen. Die Anwesenheit von Hydroxygruppen kann ein Indiz sein, dass an dieser Inselregion die Methanol-Adsorption und/oder die Dehydrierungsreaktion abläuft.

Das O 1s-Signal bei der Bindungsenergie von 532.5 eV (Abb. 5.27; lila Komponente) könnte Wasser zugeordnet werden. Dafür spricht, dass auf  $VO_2$ -Oberflächen das  $H_2O$ -Signal bei 532.6 eV liegt [Sil04]. Eine geringe Konzentration von Wasser wurde ausschließlich außerhalb der VOx-Inseln gemessen.

Die Intensität des entsprechenden C1s-Signals (Abb. 5.28) fiel unter Reaktionsbedingungen so gering aus, dass das Verhältnis vom Signal zum Rauschen der C1s-Signale einen normalen Fit nicht zulässt. Die schwarze Linie in Abb. 5.25 stellt die Kurvenglättung mit einem Gauß-Filter dar. Unter den Reaktionsbedingungen befindet sich demnach nur eine verschwindend geringe Menge von Kohlenstoff auf der Probe. Die geringe stationäre Konzentration von

Kohlenstoff unter Reaktionsbedingungen könnte dem schnellen Zerfall von Methanol sowie der schnellen Abreaktionen der Zwischenprodukte geschuldet sein.

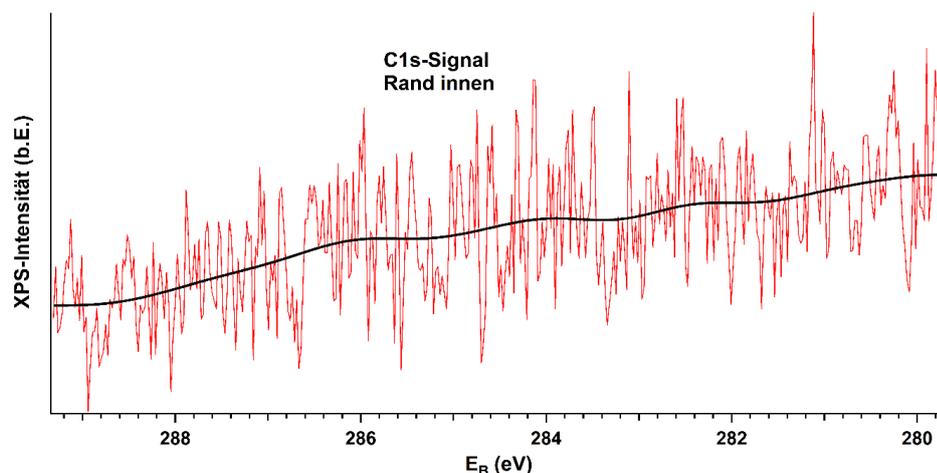


Abb. 5.28 XP-Spektrum (C1s) vom inneren Rand einer VO<sub>x</sub>-Insel unter Reaktionsbedingungen; T: 630°C,  $\theta_V$ : 0.28 MLE,  $p_O$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_M$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar

### 5.6.3 VO<sub>x</sub>-Bedeckungsgrade

Die Bestimmung der V-Bedeckung erfolgt anhand der Peakflächen der V2p<sub>3/2</sub>-Signale (Abb. 5.26). Als Referenz wurde der V-Peakfläche beim Übergang der (5x3√3)rect- zur 12x12-Moiré-Struktur beim Belegen mit V in O<sub>2</sub> der Bedeckungsgrad von  $\theta_V=0.5$  MLE zugeteilt. Der Übergang der LEED-Strukturen wurde während des simultanen Aufdampfprozesses beobachtet. Der Wert für den Bedeckungsgrad von  $\theta_V=0.5$  MLE stammt aus den Ergebnissen der Monolagenkalibrierung (Abb. 4.8). In Tabelle 5.4 sind die aus den V2p<sub>3/2</sub>-Peakflächen kalkulierten Bedeckungsgrade aufgelistet.

Tab. 5.4 Bedeckungsgrade, Stöchiometrien und Oxidationszahlen der VO<sub>x</sub>-Inselbestandteile; T: 630°C,  $\theta_V$ : 0.28 MLE,  $p_O$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_M$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar

	$\theta_V$ (MLE)	$\theta_O$ (MLE)	V/O-Verhältnis	V-Oxidationszahl
Inselkern	0.48	0.94	1 : 1.9	+3.6
Rand innen	0.59	1.18	1 : 2	+3.8
Ring	0.5	1.22	1 : 2.4	+4.2
außerhalb der Insel (183 μm zum Inselkern)	0.03	0.41	1 : 13.6	+4

Die Bedeckungsgrade für Sauerstoff ( $\theta_O$ ) wurden anhand der bekannten  $VO_2$ -Stöchiometrie der am inneren Rand der  $VO_x$ -Insel nachgewiesenen  $12 \times 12$ -Moiré-Struktur als Referenzwert bestimmt. Die weiteren O-Bedeckungsgrade wurden aus den O 1s-Peakflächen (Abb. 5.27) ermittelt. Die Oxidationsstufe von Vanadium wurde anteilig aus den Peak-Integralen der drei  $V^+$ -Komponenten aus Abb. 5.26 bestimmt. Das hohe V/O-Verhältnis außerhalb der  $VO_x$ -Insel zeigt, dass O-Spezies in diesem Bereich nicht nur an Vanadium, sondern größtenteils an der Rh-Oberfläche gebunden sind.

Die Abbildung 5.29 stellt ein Konzentrationsprofil der  $VO_x$ -Insel dar, welches aus den ermittelten Bedeckungsgraden für Sauerstoff und Vanadium resultiert.

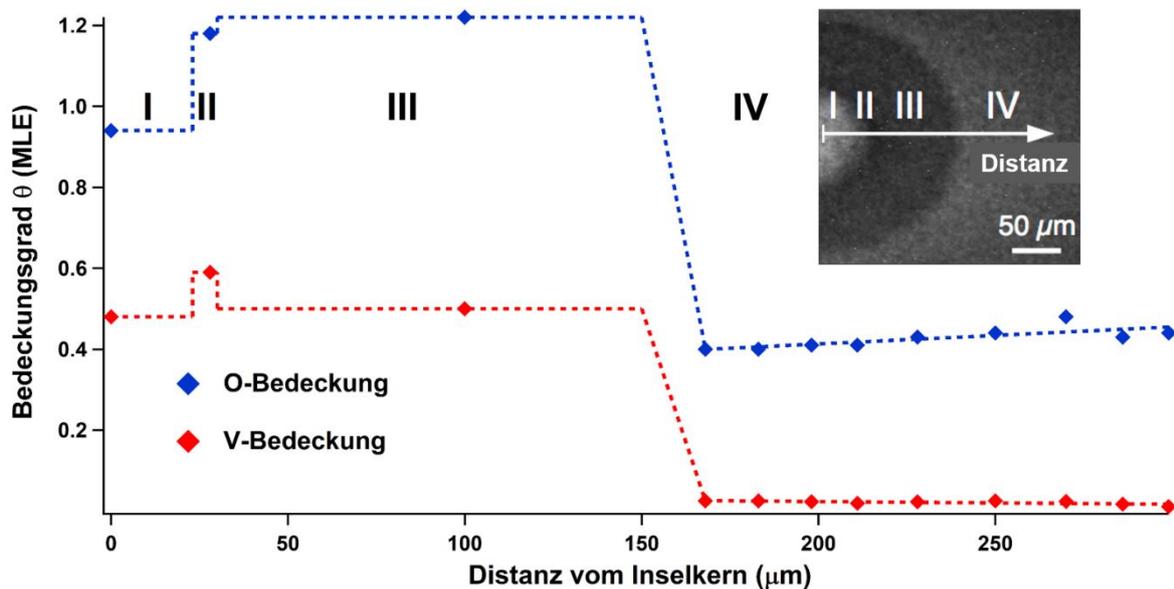


Abb. 5.29 Konzentrationsprofil einer  $VO_x$ -Insel. Das Zentrum der Insel liegt bei  $x=0$ . Das eingefügte PEEM-Bild (aus einem anderen Experiment) zeigt eine  $VO_x$ -Insel. Die römischen Zahlen geben die Positionen inner- oder außerhalb der  $VO_x$ -Insel an; T:  $630^\circ\text{C}$ ,  $\theta_V$ : 0.28 MLE,  $p_O$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $p_M$ :  $6.5 \cdot 10^{-7}$  mbar

Das Konzentrationsprofil bestätigt zwei wesentliche Annahmen des DP-Mechanismus. Es zeigt zum einen, dass auch außerhalb der  $VO_x$ -Insel geringe Mengen von Vanadium zu finden sind. Die geringe Konzentration könnte auf die  $V_6O_{12}$ -Cluster hinweisen, die maßgeblich für die Migration der makroskopischen  $VO_x$ -Inseln sind. Zum anderen weist die Sauerstoffkonzentration außerhalb der  $VO_x$ -Insel eine leichte Steigung auf. Im DP-Mechanismus ermöglicht ein Sauerstoffgradient die gezielte Bewegung für Abspaltungs- und Anlagerungsvorgänge der  $VO_x$ -Cluster während der Polymerisationsreaktion. Die Größe der  $VO_x$ -Insel deutet darauf hin, dass sich die teilweise Desaktivierung der Formaldehydbildung (Kapitel 5.3.5) im fortgeschrittenen Zustand befindet. Die teilweise

Desaktivierung wurde auf die Verringerung der Dynamik der Umstrukturierungsprozesse zurückgeführt und könnte eine Erklärung für den recht geringen Sauerstoff-Gradienten sein.

#### 5.6.4 Ergebnisse der spektromikroskopischen Untersuchungen

Durch den Nachweis einer geringen Konzentration von VO<sub>x</sub> sowie eines O-Gradienten außerhalb der VO<sub>x</sub>-Inseln konnten zwei wesentliche Annahmen des postulierten DP-Mechanismus bestätigt werden.

Anhand der V 2p<sub>3/2</sub>-XP-Spektren wurde gezeigt, dass die Oxidationsstufe des Vanadiums vom Kern nach außen hin zunimmt. Dieser Verlauf erklärt sich daraus, dass der Sauerstoff, der für die Oxidation von Methanol benötigt wird, auf der freien Rh(111)-Oberfläche adsorbiert und dann diffusiv zu den VO<sub>x</sub>-Inseln transportiert wird. Damit entsteht einmal ein O-Gradient um die VO<sub>x</sub>-Inseln herum, der für das Funktionieren des postulierten DP-Mechanismus wesentlich ist, und zum anderen entsteht auch ein O-Gradient innerhalb der VO<sub>x</sub>-Inseln. Die O-Konzentration ist am Rand am höchsten und fällt dann zum Kern der Insel hin ab. Bei den VO<sub>x</sub>-Strukturen auf Rh(111) besitzen nach der Literatur die Strukturen mit der niedrigsten Oxidationsstufe die größte V/Rh-Dichte (Tab. 5.1). Unter dieser Annahme ist die Dichte von V/Rh-Atom im Inselkern am höchsten und nimmt nach außen hin ab. Zudem wurden kleine Mengen VO<sub>x</sub> in dem Bereich außerhalb der Inseln nachgewiesen. Das Vanadium liegt hier höchstwahrscheinlich in Form isolierter VO<sub>x</sub>-Cluster vor. Bei VO<sub>x</sub>-Bedeckungen von 0.28 MLE wurden Vanadiumoxid-Strukturen mit der Oxidationsstufe von +4 für Vanadium in sehr geringer Konzentration ( $\theta_V$ : 0.03 MLE) außerhalb der Insel gefunden. Die Oxidationsstufe von +4 stimmt mit der Existenz der V<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Cluster von Schoiswohl [Sch06b] überein.

Mit der 12x12-Moiré-Struktur konnte eine geordnete Überstruktur an der inneren Phasengrenze der VO<sub>x</sub>-Insel unter Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden. Die aus den XPS-Untersuchungen ermittelte Oxidationsstufe von +3.8 stimmt gut mit dem Literaturwert von +4 überein.

Die relativen Austrittsarbeiten der Insel-Substrukturen konnten quantifiziert werden und nehmen in folgender Reihenfolge ab:  $\Phi_{\text{Rand innen}} > \Phi_{\text{Ring}} > \Phi_{\text{außerhalb der Insel}} > \Phi_{\text{Kern}}$

Zudem ergaben die Beobachtungen Anhaltspunkte für folgende Schlussfolgerungen, deren endgültiger Nachweis noch aussteht.

Die Dehydrierungsreaktion bei der Bildung von Formaldehyd läuft wahrscheinlich im Inselkern ab. Dafür spricht, dass der höchste Anteil von V-Spezies in der reduzierten Oxidationsstufe von +3 im Kern der Insel vorliegt (Abb. 5.26). Beim Dehydrierungsschritt wird das ursprüngliche Vanadyl-Atom durch die Anlagerung eines H-Atoms reduziert [Rom08]. Die geringe

Konzentration von  $V^{5+}$  wäre eine Folge des vorangegangenen Dehydrierungsschrittes, bei dem die Vanadylgruppen nicht mehr regeneriert werden.

Beim Überschuss von Methanol wurde eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -ähnliche Struktur am inneren Rand der VOx-Insel gefunden, welche einer CO-Phase zugeordnet werden könnte, wäre die stationäre Bedeckung von CO bei den hohen Temperaturen von  $630^\circ\text{C}$  nicht zu gering. Nach dieser Interpretation stellt der innere Rand der VOx-Insel die bevorzugte Adsorptionsstelle für Methanol dar.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Verhalten von ultradünnen VOx-Schichten unter Reaktionsbedingungen untersucht. Die Untersuchungen verdeutlichen die Zusammenhänge zwischen chemischen, strukturellen sowie morphologischen Veränderungen ultradünner Oxid-Katalysatoren und der katalytischen Aktivität in einer Oxidationsreaktion.

Unter katalytischen Reaktionsbedingungen tritt eine durch Selbstorganisationsvorgänge verursachte makroskopische Strukturbildung in der VOx-Schicht auf. Hierbei bilden sich VOx-Strukturen in Formen von Streifen und runden Inseln aus. Die beiden steilen Anstiege der Oberflächenaktivität für die Bildung von Formaldehyd sind auf die Mobilität der gebildeten VOx-Einheiten während der Reorganisationsprozesse zurückzuführen. Die dabei durch Depolymerisierung entstehenden mobilen VOx-Einheiten sind vermutlich für den Anstieg der Formaldehydbildung verantwortlich.

Im Temperaturbereich der Musterbildungen von 560-750°C wurde unter Reaktionsbedingungen eine teilweise Desaktivierung der Oberfläche beobachtet. Je höher die Reaktionstemperatur, desto früher setzt dieser Desaktivierungsvorgang ein. Die teilweise Desaktivierung der Oberfläche erfolgt, wenn die Organisationsprozesse zur Bildung von Streifen- und Inselmustern zum Erliegen kommen.

Ratenmessungen zeigen eine starke Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der VOx-Bedeckung. Eine Rh-Oberfläche, die mit einer annähernd kompletten Schicht von VOx bedeckt ist, weist eine geringe Aktivität bei der Bildung von Formaldehyd auf. VOx-Filme mit geringen Bedeckungsgraden (0.1-0.7 ML) besitzen eine fünfmal höhere Formaldehyd-Bildungsrate bei 750°C auf als höhere Bedeckungen (>0.9 ML). Eine freie Metalloberfläche ermöglicht dem VOx-Katalysator die volle Aktivität bei der Produktbildung zu erreichen, weil Sauerstoff aus der Gasphase auf der freien Metalloberfläche wesentlich besser adsorbieren kann als auf der VOx bedeckten Oberfläche.

Die VOx-Inseln bewegen sich unter Reaktionsbedingungen aufeinander zu und verschmelzen. Für die Beschreibung derartiger Migrations- und Koaleszenzvorgänge wurde ein Reifungsmechanismus für Systeme entwickelt, die sich weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dieser Polymerisation-Depolymerisations-Mechanismus basiert auf einem chemischen Gleichgewicht, das vom O-Bedeckungsgrad kontrolliert wird. Die VOx-Inseln bilden die katalytischen Zentren für die Adsorption und Reaktion von Methanol. Der benötigte Sauerstoff adsorbiert nur auf der freien Metalloberfläche und wird über Diffusion angeliefert. Folglich muss sich ein O-Gradient zum einen um VOx-Inseln und zum anderen innerhalb der Inseln ausbilden. Zwischen zwei benachbarten Inseln ist die O-Bedeckung vermindert. Das PD-Gleichgewicht sorgt für den Abbau von VOx an der einen Seite der Insel

gefolgt vom Anbau an der anderen Seite, wodurch es zur Annäherung zweier benachbarter Inseln kommt. Die Migration erfolgt nur unter Reaktionsbedingungen, die für die Ausbildung der O-Gradienten erforderlich sind. Die Inseln werden nicht als Ganzes verschoben, sondern durch die Migration der durch die Depolymerisation entstandenen VOx-Cluster.

Mithilfe der SPELEEM-Untersuchungen konnten zahlreiche Annahmen für das postulierte DP-Modell bestätigt werden.

- Nachweis kleiner VOx-Konzentrationen auf der umgebenden metallfreien Oberfläche
- übereinstimmende Oxidationsstufe  $V^{4+}$  des depolymerisierenden VOx mit  $V_6O_{12}$ -Clustern
- Existenz eines O-Gradienten in der Umgebung einer VOx-Insel
- Nachweis eines O-Gradienten innerhalb der VOx-Insel

Die VOx-Inseln besitzen eine Substruktur, die sich in Differenzen der Austrittsarbeit, des V-Oxidationsgrades und der chemischen Zusammensetzung zeigt. Unter Reaktionsbedingungen nimmt die Oxidationsstufe für Vanadium vom Inselkern nach außen hin zu.

Um die Allgemeingültigkeit des hier gezeigten Verhaltens der ultradünnen VOx-Schichten einschätzen zu können, wäre es erforderlich weitere Reaktionen zu untersuchen. Bisher wurden ähnliche Strukturbildungen von VOx-Schichten auf Rh(111)-Oberflächen für die Reaktionen von  $O_2+H_2$ ,  $CO+O_2$  und  $NH_3+O_2$  entdeckt [Lov10,Boe16]. Durch Einsatz einer weiteren Metalloberfläche könnte die Frage geklärt werden, wie entscheidend die Rhodiumoberfläche sowie deren Orientierung für die Musterbildung ist. Für die Halbleiterindustrie wären insbesondere  $Al_2O_3$ - oder  $SiO_2$ -Oberflächen als potenzielle Trägermaterialien für VOx-Schichten interessant. Zudem könnte untersucht werden, inwieweit sich die gewonnenen Erkenntnisse über ultradünne VOx-Schichten auf weitere oxidische Katalysatoren wie zum Beispiel CeOx übertragen ließen. Für die Überbrückung der Druck- und Materiallücke wäre unter realkatalytischen Gesichtspunkten zu klären, wie sich die ultradünnen VOx-Schichten bei hohen Drücken verhalten.

# Literaturverzeichnis

- [Bau82] Bauer, E.: Epitaxy of Metals on Metals. In: Applications of Surface Science, Vol. 11-12, S. 479-494, 1982
- [Bau12] Bauer, E.: LEEM and UHV-PEEM: A retrospective. In: Ultramicroscopy, Vol. 119, S. 18-23, 2012
- [Blu07] Blume, R.; Hävecker, M.; Zafeiratos, S.; Teschner, D.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Dudin, P.; Barinov, A.; Kiskinova, M.: Oxidation of methanol on Ru catalyst. In: Catalysis Today, Vol. 124, S. 71-79, 2007
- [Boe14] Von Boehn, B.: Redistribution of Supported Vanadium Oxide Catalysts by Pattern Formation. Bachelorarbeit, S.16, 2014
- [Boe16] Von Boehn, B.; Preiss, A.; Imbihl, R.: Dynamics of ultrathin V-oxide layers on Rh(111) in catalytic oxidation of ammonia and CO. In: Physical Chemistry Chemical Physics, Vol 29, S. 19713-19721, 2016
- [Bol95] Bol, C.W.J.; Friend, C.M.: Partial Oxidation of C<sub>1</sub>-hydrocarbons on oxygen-covered Rh (111): formaldehyde from methylene. In: Surface Science, Vol. 337, S. L800-806, 1995
- [Bro07a] Bronkema, J.L.; Leo, D.W.; Bell, A.T.: Mechanistic Studies of Methanol Oxidation to Formaldehyde on Isolated Vanadate Sites Supported on High Area Anatase. In: The Journal of Physical Chemistry, Vol. 111, S. 14530-14540, 2007
- [Bro07b] Bronkema, J.L.; Bell, A.T.: Mechanistic Studies of Methanol Oxidation to Formaldehyde on Isolated Vanadate Sites Supported on MCM-48. In: The Journal of Physical Chemistry, Vol. 111, S. 420-430, 2007
- [Brü83] Brückner, W.; Oppermann, H.; Reichelt, W.; Terukow, F.; Tschudnowski, A.; Wolf, E.: Vanadiumoxide: Darstellung, Eigenschaften, Anwendungen. Akademie-Verlag Berlin, 1983
- [Büc99] Büchel, K.H.; Moretto, H.H.; Woditsch, P.: Industrielle Anorganische Chemie, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999
- [Cab49] Cabrera, N.; Mott, N.F.: Theory of the oxidation of metals. In: Reports on Progress in Physics, Vol. 12, S. 163, 1949
- [Cai80] Cairati, L.; Fiore, P.; Forzatti, P.; Pasquon, I.; Trifiro, F.: Oxidation of Methanol in a fluidized bed. 1. Catalyst Attrition Resistance and Process Variable Study. In: Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 19 (4), S. 561, 1980
- [Cas78] Castner, D.G.; Sexton, B.A.; Somorjai, G.A.: LEED And Thermal Desorption Studies Of Small Molecules Chemisorbed On The Rhodium (111) And (100) Surfaces. In: Applications of Surface Science, Vol. 71, S. 524, 1978
- [Cas80] Castner, D.G.; Somorjai, G.A.: LEED, AES and Thermal Desorption Studies OF The Oxidation Of The Rhodium (111) Surface. In: Applications of Surface Science, Vol. 6, S. 28-37, 1980
- [Chr91] Christmann, K.: Introduction to Surface Physical Chemistry. In: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, S.147, 1991
- [Chu89] Chuah, G.K.; Kruse, N.; Schmidt, W.A.; Block, J.H.; Abend, G.: Methanol adsorption and decomposition on rhodium. In: Journal of Catalysis, Vol. 119, S.342, 1989
- [Cub97] Cubeiro, M.L.; Fierro, J.L.G.: Partial oxidation of methanol over supported palladium catalysts. In: Applied Catalysis A, Vol. 168, S. 318, 1997
- [Dea65] Deal, B.E.; Grove, A.S.: General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. In: Journal of Applied Physics, Vol. 36, S. 3770-3778, 1965
- [Ded04] De Decker, Y.; Marbach, H.; Hinz, M.; Günther, S.; Kiskinova, M.; Mikhailov, A.S.; Imbihl, R.: Promoter-Induced Reactive Phase Separation in Surface Science. In: Physical Review Letters, Vol. 92, S. 198305, 2004

- [Del84] De Louise, L.A.; Winograd, N.: Carbon monoxide adsorption and desorption on Rh(111) and Rh(331) surfaces. In: Surface Science, Vol. 138, S. 417-431, 1984
- [Deo94] Deo, G.; Wachs, I.E.: Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol. In: Journal of Catalysis, Vol. 146, S. 323-334, 1994
- [Dup03] Dupuis, A.C.; Abu Haija, M.; Richter, B.; Kühlenbeck, H.; Freund, H.J.: V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) on Au (111) and W (110): growth, termination and electronic structure. In: Surface Science, Vol. 539, S. 99-112, 2003
- [Eng91] Engel, W.; Kordesch, M.E.; Rothermund, H.H.; Kubala, S.; Oertzen, A.: A UHV-compatible photoelectron emission microscope for applications in surface science. In: Ultramicroscopy, Vol. 36, S. 148-153, 1991
- [Ert85] Ertl, G.; Küppers, J.: Low Energy Electrons and Surface Chemistry. In: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, S. 223, 1985
- [Ert90] Ertl, G.: Elementary Steps in Heterogeneous Catalysis. In: Angewandte Chemie, Vol. 29, S. 1225, 1990
- [Ert94] Ertl, G.: Reaktionen an Festkörper-Oberflächen. In: Berichte der Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie, Vol. 98, S. 1413-1420, 1994
- [Ert06] Ertl, G.: Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse. In: Angewandte Chemie, Vol. 102 (11), S. 1263, 2006
- [Ert09] Ertl, G.: Reactions At Solid Surfaces. Wiley-Verlag, S. 109, 2009
- [Gan01] M. V. Ganduglia-Pirovano, M. Scheffler, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Comelli, G. Paolucci, and R. Rosei: Oxygen-induced Rh 3d<sub>5/2</sub> surface core-level shifts on Rh (111). In: Phys. Rev. B 63, 205415 (2001)
- [Gas87] Gasser, R.P.H.: An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals. In: Oxford Science Publications, S. 104, 1987
- [Gra18] <http://surface-science.uni-graz.at/techniques/leed.htm>, Abruf: 16.12.2018
- [Gün02] Günther, S.; Kaulich, B.; Gregoratti, L.; Kiskinova, M.: Photoelectron microscopy and applications in surface and materials science. In: Progress in Surface Science, Vol. 70, S. 187-260, 2002
- [Gui79] Mc Guire, G.E.: Auger Electron Spectroscopy Reference Manual, Springer Science + Business Media New York, S. 86-88, 1979
- [Gus04] Gustafson, J.; Mikkelsen, A.; Borg, M.; Lundgren, E.; Köhler, L.; Kresse, G.; Schmidt, M.; Varga, P.; Yuhara, J.; Torrelles, X.; Quirós, C.; Andersen, J.N.: Self-limited growth of a thin oxide layer on Rh(111). In: Physical Review Letters, Vol. 92 (12), S. 1-4, 2004
- [Hes05] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 7., überarbeitete Auflage, Thieme, 2005
- [Hes15] Hesse, M.; von Boehn, B.; Locatelli, A.; Mentès, T.O.; Imbihl, R.: Island Ripening via a Polymerization-Depolymerization Mechanism. In: Physical Review Letters, Vol. 115, S. 136102, 2015
- [Hou90] Houtman, C.; Barteua, M.A.: Reactions of Methanol on Rh (111) and Rh(111)-(2x2)O. In: Langmuir, Vol. 6, S. 1558-1566, 1990
- [Isr72] Israelachvili, J.N.; Tabor, D.: The Measurement of Van Der Waals Dispersion Forces in the Range 1.5 to 130 nm. In: Proceedings Of The Royal Society A, Vol. 331, S.19-38, 1972
- [Jaw99] Jaworowski, A.J.; Beutler, A.; Strisland, F.; Nyholm, R.; Setlik, B.; Heskett, D.; Andersen, J.N.: Adsorption sites in O and CO coadsorption phases on Rh (111) investigated by high-resolution core-level photoemission. In: Surface Science, Vol. 431, S. 36, 1999
- [Jha15] Jhang, J.H.; Schaefer, A.; Zielasek, V.; Weaver, J.F.; Bäumer, M.: Methanol Adsorption and Reaction on Samaria Thin Films on Pt(111). In: Materials, Vol. 8, S. 6228-6256, 2015

- [Jia11] Jiang, R.; Guo, W.; Li, M.; Zhu, H.; Zhao, I.; Lu, X.; Shan, H.: Methanol dehydrogenation on Rh(111): A density functional and microkinetic modelling study. In: *Journal of Molecular Catalysis: A Chemical*, Vol. 344, S. 99-110, 2011
- [Kro14] Kropp, T.; Paier, J.; Sauer, J.: Support Effect in Oxide Catalysis: Methanol Oxidation on Vanadia/Ceria. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136, S.14623, 2014
- [Lew78] Lewis, B.; Anderson, J.C.: Nucleation and growth of thin films. In: Academic Press Inc, 1978
- [Loc06a] Locatelli, A.; Aballe, L.; Mentès, T.O.; Kiskinova, M.; Bauer, E.: Photoemission electron microscopy with chemical sensitivity: SPELEEM methods and applications. In: *Surface and Interface Analysis*, Vol. 38, S. 1554-1557, 2006
- [Loc06b] Locatelli, A.; Mentès, T.O.; Aballe, L.; Mikhailov, A.; Kiskinova, M.:E.: Formation of Regular Surface-Supported Mesosstructures with Periodicity Controlled by Chemical Reaction Rate. In: *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 110, S. 19108-19111, 2006
- [Lov10] Lovis, F.; Hesse, M.; Imbihl, R.: Redistribution of Supported Vanadium Oxide Catalysts by Pattern Formation. In: *Catalysis Letters*, Vol. 136, S. 171-176 2010
- [Lov11a] Lovis, F.; Imbihl, R.: Self-Organization of Ultrathin Vanadium Oxide Layers on a Rh(111) Surface during a Catalytic Reaction. Part 1: A PEEM Study. In: *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 115, S. 19141-19148, 2011
- [Lov11b] Lovis, F.; Hesse, M.; Locatelli, A.; Mentès, T.O.; Nino, M.A.; Lilienkamp, G.; Borkenhagen, B.; Imbihl, R.: Self-Organization of Ultrathin Vanadium Oxide Layers on a Rh(111) Surface during a Catalytic Reaction. Part 2: A LEEM and Spectromicroscopy Study. In: *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 115, S. 19150, 2011
- [Luo14] Luo, J.; Long, F.; Long, H.; Wang, Y.; Yin, D.; Wei, Q.; Yu, Z.M.: Coexistent structures and film growth in vanadium oxides films. In: *Materials Letters*, Vol. 130, S.173, 2014
- [Mal96] Zum Mallen, M.P.; Schmidt, L.D.: Oxidation of Methanol over Polycrystalline Rh and Pt: rates, OH Desorption, and Model. In: *Journal Of Catalysis*, Vol. 161, S. 230-246, 1996
- [Mat85] Matsushima, T.: Dissociation of oxygen admolecules on Rh(111), Pt(111) and Pd(111) surfaces at low temperatures. In: *Surface Science*, vol. 157, S. 297-318, 1985
- [Mat10] Mattox, D.M.: Handbook of physical vapor deposition (PVD) Processing. In: Elsevier, 2nd Edition, S. 2-9, 2010
- [McC02] McCormick, R.; Al-Sahali, M.; Alptekin, G.: Partial oxidation of methane, methanol, formaldehyde, and carbon monoxide over silica: global reaction kinetics. In: *Applied Catalysis A*, Vol. 226, S. 129-138, 2002
- [Net02] Netzer, F.P.: Interfacial Oxide Layers At The Metal-Oxide Phase Boundary. In: *surface Review and letters*, Vol. 9 (3n4), 2002
- [Pal59] Palatnik, S.; Komnik Y.F.: Mechanism of Condensation of Metals in Vacuum. In: *Soviet Physics Doklady*, Vol. 4, S. 196, 1959
- [Pie99] Pierson, H.O.: Handbook Of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications. In: Noyes Publications, 2nd Edition, S. 25-27, 1999
- [Pow09] Powell, C.J.; Jablonski, A.: Surface sensitivity of X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Vol. 601, S. 54-65, 2009
- [Rei02] Reichl, W.; Hayek, K.: Vanadium Oxide Overlayer on Rhodium: Influence of the Reduction Temperature on the Composition and on the Promoting Effect in CO Hydrogenation. In: *Journal of Catalysis*, Vol. 208, S. 424, 2002

- [Rom08] Romanshyn Y.; Guimond, S.; Kuhlenbeck, H.; Blum, R.P.; Niehus, H.; Shaikhutdinov, S.; Simic-Milosevic, V.; Nilius, N.; Freund, H.J.; Ganduglia-Pirovano, M.V.; Fortrie, R.; Döbler, J.; Sauer, J.: Selectivity in Methanol Oxidation as Studied on Model Systems Involving Vanadium Oxides. In: Topics in Catalysis, Vol. 50, S. 107, 2008
- [Sch86] Schilling, W.: Dünne Schichten und Schichtsysteme. In: Kernforschungsanlage Jülich GmbH, S. 34, 1986
- [Sch04a] Schoiswohl, J.; Sock, M.; Eck, S.; Surnev, S.; Ramsey, M.G.; Netzer, F.P.: Atomic-level growth study of vanadium oxide nanostructures on Rh(111). In: Physical Review B, Vol. 69, S. 1-12, 2004
- [Sch04b] Schoiswohl, J.; Kresse, G.; Surnev, S.; Sock, M.; Ramsey, M.G.; Netzer, F.P.: Planar Vanadium Oxide Clusters: Two-Dimensional Evaporation and Diffusion on Rh(111). In: Physical Review Letters, Vol. 92, S. 206103, 2004
- [Sch04c] Schoiswohl, J.; Sock, M.; Surnev, S.; Ramsey, M.G.; Netzer, F.P.; Kresse, G.; Andersen, J.N.: V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface terminations: from oxygen- to vanadium-rich. In: Surface Science, Vol. 555, S. 101-117, 2004
- [Sch05] Schoiswohl, J.; Surnev, S.; Sock, M.; Eck, S.; Ramsey, M.G.; Netzer, F.P.: Reduction of vanadium-oxide monolayer structures. In: Physical Review B, Vol. 71, S. 1-7, 2005
- [Sch06a] Schüth, F.: Heterogene Katalyse. In: Chemie Unserer Zeit, Vol. 40, S. 92, 2006
- [Sch06b] Schoiswohl, J.; Surnev, S.; Netzer, F.P.; Kresse, G.: Vanadium oxide nanostructures: from zero- to three-dimensional. In: Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 18, S. R9, 2006
- [Sea79] Seah, M.P.; Dench, W.A.: Quantitative electron spectroscopy of surfaces. In: Surface and Interface Analysis, Vol. 1, S. 2-11, 1979
- [Sea96] Seah, M.P.; Gilmore, I.S.: High resolution digital Auger database of true spectra for Auger electron spectroscopy intensities. In: Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, Vol. 14, 1996
- [Sha12] Shaikhutdinov, S.; Freund, H.J.: Ultrathin Oxide Films on Metal Supports: Structure-Reactivity Relations. In: The Annual Review of Physical Chemistry, Vol. 63, S. 621, 2012
- [Sie69] Siegbahn, K.; et al: ESCA Applied to Free Molecules. In: North Holland, Amsterdam, 1969
- [Sil04] Silversmit, G.; Depla, D.; Poelman, H.; Marin, G.B.; De Gryse, R.: Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V<sup>5+</sup> to V<sup>0+</sup>). In: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 135, S. 167-175, 2004
- [Sol84a] Solymosi, F.; Berkó, A.; Tarnóczy, T.I.: Adsorption and decomposition of methanol on Rh(111) studied by electron energy loss and thermal desorption spectroscopy. In: Surface Science, Vol. 141, S. 533-548, 1984
- [Sol84b] Solymosi, F.; Tarnóczy, T.I.; Berkó, A.: Methanol Adsorption and Decomposition on Oxygen-Precovered Rhodium(111). In: The Journal of Physical Chemistry, Vol. 88, S. 6170-6174, 1984
- [Spe69] Sperber, H.: Herstellung von Formaldehyd aus Methanol in der BASF. In: Chemie Ingenieur Technik, 41, S.963, 1969
- [Sti96] Stierle, A.; Zabel, H.: Oxidation verstehen – Grundlagenforschung mit Molekularstrahlepitaxie. In: Spektrum der Wissenschaft, Vol. 4, S.96, 1996
- [Sti97] Stierle, A.; Zabel, H.: Kinetics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth during the oxidation of Cr(110). In: Europhysics Letters, Vol. 37 (5), S.365, 1997
- [Sto87] Stoltze, P.: Surface science as the basis for the understanding of the catalytic synthesis of ammonia. In: Physica Scripta, Vol. 36 (5), S. 824, 1987
- [Stu09] Sturm, J.M.; Göbke, D.; Kuhlenbeck, H.; Döbler, J.; Reinhardt, U.; Ganduglia-Pirovano, M.V.; Sauer, J.; Freund, H.J.: Partial oxidation of methanol on well-ordered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(001)/Au(111) thin films. In: Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 11, S. 3290-3299, 2009

- [Sur01a] Surnev, S.; Kresse, G.; Sock, M.; Ramsey, M.G.; Netzer, F.P.: Surface structures of ultrathin vanadium oxide films on Pd(111). In: Surface Science, Vol. 495, S. 91-106, 2001
- [Sur01b] Surnev, S.; Kresse, G.; M.; Ramsey, M.G.; Netzer, F.P.: Novel Interface-Mediated Metastable Oxide Phases: Vanadium Oxides on Pd(111). In: Physical Review Letters, Vol. 87, S. 086102, 2001
- [Swe97] Schwegmann, S.; Over, H.; De Renzi, V.; Ertl, G.: The atomic geometry of the O and CO + O phases on Rh(111). In: Surface Science, Vol. 375, S. 91-106, 1997
- [Tam20] Tammann, G.: Über Anlauffarben von Metallen. In: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 111, S.78-79, 1920
- [Tan13] Tang, Z.; Wang, S.; Zhang, L.; Ding, D.; Chen, M.; Wan, H.: Effects of O<sub>2</sub> pressure on the oxidation of VO<sub>x</sub>/Pt(111). In: Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 15. S. 12129, 2013
- [Tan15] Tanaka, H.: Handbook of Crystal Growth - Thin Films and Epitaxy. In: Science Direct, 2<sup>nd</sup> Edition, S. 562, 2015
- [Tat83] Tatibouet, J.M.; Germain, J.E.: Methanol Oxidation ON Crystallized Orthorhombic Vanadium-Oxide V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In: Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Vol. 296, S. 240, 1983
- [Tat97] Tatibouet, J.M.: Methanol oxidation as a catalytic surface probe. In: Applied Catalysis A, Vol. 148, S. 215-216, 1997
- [Thi79] Thiel, P.A.; Yates, J.T.; Weinberg, W.H.: The Interaction Of Oxygen With The Rh(111) Surface. In: Surface Science, Vol. 82, S. 22-44, 1979
- [Tho14] Thomas, J.M.; Thomas W.J.: Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH, S. 261, 2014
- [Wac05] Wachs, I.E.: Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. In: Catalysis Today, Vol. 100, S. 85, 2005
- [Won01] Wong, G.S.; Kragten, D.D.; Vohs, J.M.: The Oxidation of Methanol to Formaldehyde on TiO<sub>2</sub>(110)-Supported Vanadia Films. In: Journal of Physical Chemistry, Vol. 105, S. 1367, 2001
- [Wu04] Wu, Q.H.; Thissen, A.; Jaegermann, W.; Meilin, L.: Photoelectron spectroscopy study of oxygen vacancy on vanadium oxide surface. In: Applied Surface Science, Vol. 236, S. 473-478, 2004
- [Yan87] Yang, T.J.; Lunsford, J.H.: Partial oxidation of methanol to formaldehyde over molybdenum oxide on silica. In: Journal of Catalysis, Vol. 103, S. 55-64, 1987
- [Yuh11] Yuhara, J.; Tajima, D.; Matsui, T.; Tatsumi, K.; Muto, S.; Schmid, M.; Varga, P.: Growth and structure of an ultrathin tin oxide film on Rh(111). In: Journal of Applied Physics, Vol: 109, S. 024903-1-5, 2011
- [Zaf10] Zafeiratos, S.; Dintzer, T.; Teschner, D.; Blume, R.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.: Methanol oxidation over model cobalt catalysts: Influence of the cobalt oxidation state on the reductivity. In: Journal of Catalysis, Vol. 269, S. 316, 2010

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Martin Hesse
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Geburtsdatum	04.03.1984
Geburtsort	Einbeck

## Berufliche Praxis & Ausbildung

10.2017-01.2019	Elternzeit
06.2015-09.2017	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Leibniz Universität Hannover, Institut für Mikroproduktionstechnik
03.2009-04.2015	Promotionsstudium Leibniz Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
10.2003-03.2009	Diplomstudium Chemie Leibniz Universität Hannover
06.2003	Abitur am Gymnasium Am Wall, Verden

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

11.2016	<b>Hesse, M.</b> et al.: Revisiting the Origin of Low Work Function Areas in Pattern Forming Reaction Systems: Electropositive Contaminants or Subsurface Oxygen. In: The Journal Of Physical Chemistry C, Vol. 120, 2016
09.2015	<b>Hesse, M.</b> et al.: Island Ripening via a Polymerization-Depolymerization Mechanism. In: Physical Review Letters, Vol. 115, 2015
08.2011	Lovis, F.; <b>Hesse, M.</b> et al.: Self-Organization of Ultrathin Vanadium oxide Layers on a Rh(111) Surface during a Catalytic Reaction. In: Journal of Physical Chemistry C, Vol. 115, 2011
06.2010	Lovis, F.; <b>Hesse, M.</b> et al.: Redistribution of Supported Vanadium Oxide Catalysts by Pattern Formation. In: Catalysis Letters, Vol. 136, 2010
02.2009	Hong, L.; <b>Hesse, M.</b> et al.: Patterns in the NO + H <sub>2</sub> Reaction on Rh(110) Modified by adsorbed Potassium. In: Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, 2009