

## Anomale Oberflächenzusammensetzung stöchiometrischer Mischoxid-Verbindungen\*\*

Sergiy V. Merzlikin, Nikolay N. Tolkachev, Laura E. Briand, Thomas Strunskus, Christof Wöll, Israel E. Wachs und Wolfgang Grünert\*

Oberflächen-Oxidschichten kommen in vielen oxidhaltigen Materialien vor, z. B. als Korngrenzen in Keramiken<sup>[1]</sup> und als Grenzschichten in Keramik-Keramik<sup>[2]</sup> oder Metall-Oxid-Systemen<sup>[3]</sup> und beeinflussen deren Material- und Transporteigenschaften. In der heterogenen Katalyse sind die Eigenschaften der äußersten Atomschicht von herausragender Bedeutung, weil sie das katalytische Verhalten steuern.

Obwohl Mischoxid-Vollkatalysatoren weithin in industriellen Selektivoxidaionsprozessen eingesetzt werden,<sup>[4,5]</sup> ist über die Zusammensetzung ihrer äußeren Oberfläche wenig bekannt. Die Diskussion über katalytische Reaktionsmechanismen und aktive Zentren wird durch Modelle dominiert, bei denen die Struktur der Oberflächen mit denen

paralleler Netzebenen der Volumenstruktur gleichgesetzt wird (zusammengefasst z. B. in Lit. [6]). In Frage gestellt wurde diese Ansicht durch einige neuere Studien, in denen über Oberflächenan- und -abreicherungsphänomene an oxidischen Mischkristallen (z. B.  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ <sup>[7]</sup>) berichtet,  $\text{TiO}_2$ -reiche Oberflächenschichten auf rekonstruierten  $\text{SrTiO}_3$ -(001)-Modelloberflächen identifiziert<sup>[8]</sup> und Belege für die Herausbildung amorpher Schichten abweichender Zusammensetzung auf Mischoxid-Vollkatalysatoren während der Selektivoxidation<sup>[9,10]</sup> gefunden wurden. Die Entwicklung realistischer Beschreibungen für die Aktivierung der Reaktanten, für die Mechanismen der Oberflächenreaktionen und für die gezielte Verbesserung der katalytischen Materialien wird aber immer noch durch einen Mangel an genauen Kenntnissen über Zusammensetzungen und Strukturen der Oberflächen von Mischoxid-Vollkatalysatoren behindert.

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) mit Laborquellen ist für solche Studien jedoch nur von begrenztem Wert, weil das Verfahren wegen seiner mittleren Proben-tiefe von 1–3 nm Signale liefert, zu denen die äußerste Oberflächenschicht nur ca. 30% beisteuert. Anregung mit Synchrotronstrahlung erlaubt, die Oberflächenempfindlichkeit von XPS durch Verringerung der Anregungsenergie und damit der kinetischen Energie der Photoelektronen zu steigern. Informationen ausschließlich über die äußerste Atom-schicht erhält man jedoch nur durch Streuung niederenergetischer Ionen (Low-Energy Ion Scattering, LEIS), weil Ionen, die unter die Oberfläche dringen, weitgehend neutralisiert werden.<sup>[11]</sup>

Die Oberflächen stöchiometrischer massiver Metallmolybdate und -vanadate sind auch anhand ihrer Wechselwirkung mit Sondenmolekülen, z. B.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , charakterisiert worden, wobei  $\text{CH}_3\text{O}^*$ - und intakte  $\text{CH}_3\text{OH}^*$ -Intermediate an unterschiedlichen Oberflächenkationen IR-spektroskopisch unterschieden wurden.<sup>[12–15]</sup> Kombinierte Untersuchungen der Methanol-Chemisorption und der Kinetik der Methanoloxidation deuteten auf eine starke Anreicherung von  $\text{MoO}_x$ - bzw.  $\text{VO}_x$ -Spezies an der Oberfläche solcher Materialien hin.<sup>[12,14,15]</sup> An massiven Mischoxiden und damit verwandten Metalloxid-Trägerkatalysatoren (z. B.  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) wurden ähnliche Umsatzfrequenzen der Methanoloxidation gefunden, was ebenfalls für eine Anreicherung von  $\text{MoO}_x$ - oder  $\text{VO}_x$ -Spezies an der Oberfläche der Volumenphasen spricht.<sup>[16–19]</sup> Diese Beobachtungen blieben jedoch qualitativ, weil exponierte Metallionen niedriger katalytischer Aktivität durch die Testreaktion nicht detektiert werden. Wir haben deshalb die Zusammensetzung der äußeren Oberfläche solcher Verbindungen durch LEIS und durch XPS unter Variation der Anregungsenergie (excitation-

[\*] Dr. S. V. Merzlikin,<sup>[4]</sup> Prof. Dr. W. Grünert  
Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum  
Postfach 102148, 44780 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-32-14115  
E-Mail: w.gruenert@techem.rub.de  
Homepage: <http://www.techem.rub.de>

Dr. N. N. Tolkachev<sup>[6]</sup>  
N. D. Zelinsky-Institut für Organische Chemie der russischen  
Akademie der Wissenschaften, Moskau (Russland)

Dr. L. E. Briand  
Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, UNLP,  
CONICET, Buenos Aires (Argentinien)

Dr. T. Strunskus,<sup>[5]</sup> Prof. Dr. C. Wöll<sup>[4,5]</sup>  
Lehrstuhl Physikalische Chemie I  
Ruhr-Universität Bochum (Deutschland)

Prof. I. E. Wachs  
Operando Molecular Spectroscopy and Catalysis Laboratory  
Department of Chemical Engineering, Lehigh University (USA)

[†] Derzeit: Max-Planck-Institut für Eisenforschung  
Düsseldorf (Deutschland)

[††] Derzeit: KIT, Institut für funktionelle Grenzflächen  
Karlsruhe (Deutschland)

[‡] Derzeit: Christian-Albrechts-Universität Kiel (Deutschland)

[#] Derzeit: Rosnano Inc., 117420 Moskau (Russland)

[\*\*] Wir danken der DFG für finanzielle Unterstützung (Vorhaben Gr 1447/9), dem BMBF für Reisegelder (Reg.-Nr. 05 ES3XBA/5), der Mannschaft von BESSY II für die fortwährende gute Betreuung, Dr. O. Shekhah für seine Beteiligung an Synchrotronmessungen und Dr. O. P. Tkachenko für Mitarbeit bei den LEIS-Messungen. I.E.W. dankt dem Department of Energy (DOE), Basic Energy Sciences (grant DEF-G02-93ER14350) für finanzielle Unterstützung, L.E.B. der CONICET (USA-Argentinien-Zusammenarbeit (Res. No. 0060)) und der Agencia Nacional de Promoción Científica (Projekt PICT-Redes 729/06). Prof. D. Buttrey, University of Delaware, stellte uns dankenswerterweise seine einkristallinen kaliumfreien Bismutmolybdat-Materialien zur Verfügung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001804> zu finden.

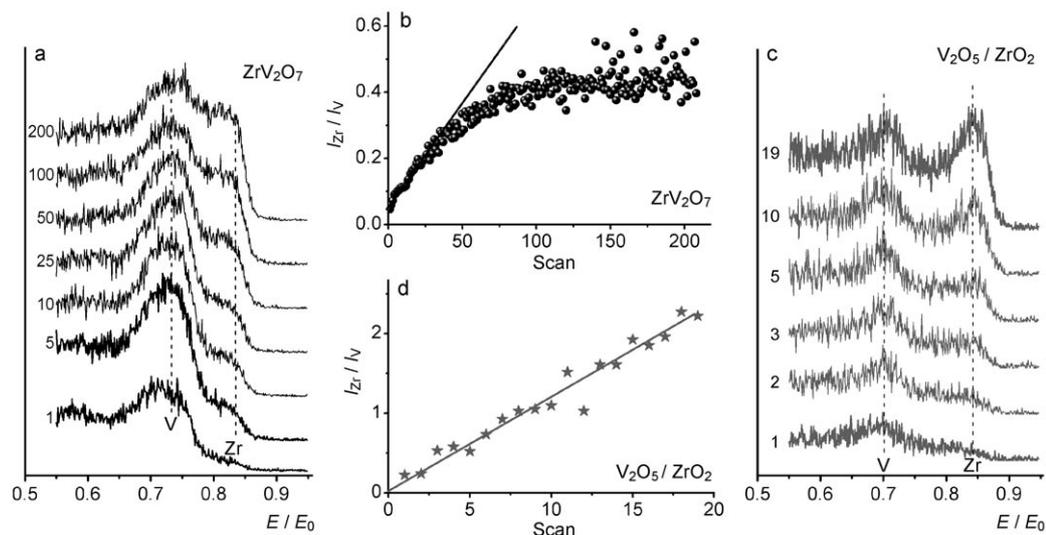
energy-resolved XPS, ERXPS) untersucht. LEIS wurde wegen des mit ihm verbundenen Erosionseffekts in Sputterserien eingesetzt, ERXPS ist eine Version, bei der Information aus unterschiedlichen Probentiefen genutzt wird.<sup>[20]</sup>

In den Abbildung 1 und 2 sind LEIS-Sputterserien stöchiometrischer massiver Mischoxide und analoger Oxid-Trägerkatalysatoren dargestellt: In Abbildung 1 sind  $ZrV_2O_7$  und ein  $V_2O_5/ZrO_2$ -Katalysator mit einem Vanadiumgehalt nahe der theoretischen Monolagenkapazität verglichen, in Abbildung 2  $Ce_8Mo_{12}O_{49}$  und  $MoO_3/CeO_2$  (Mo-Gehalt ca. 80% der theoretischen Monolagenkapazität). In allen Fällen waren die V- und Mo-Signale schon zu Beginn stark. Die Signale der

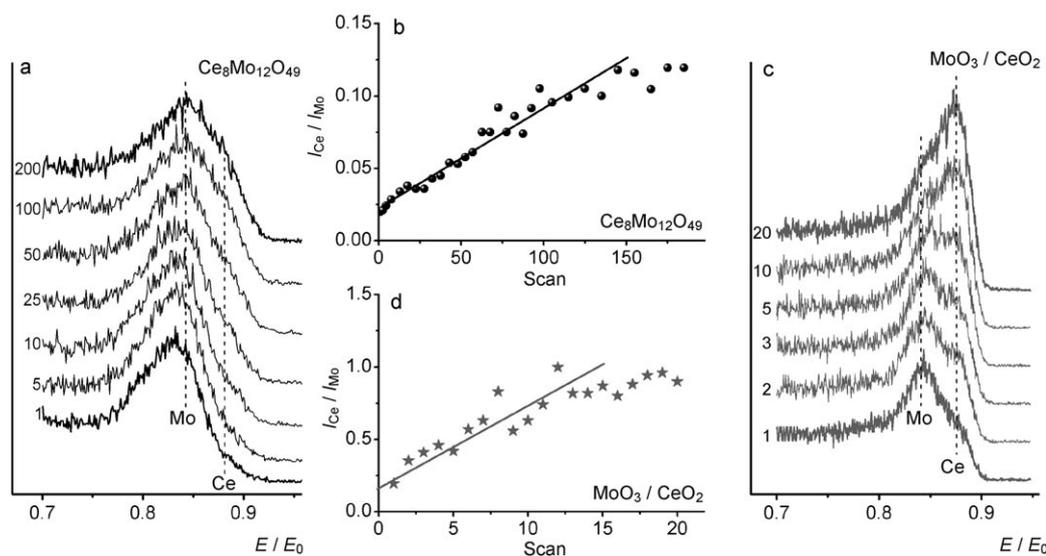
Gegenionen waren schwach, wuchsen aber im Weiteren wegen des Sputterns der Oberfläche durch die He-Ionen an (Abbildung 1 a und 2 a stammen von den Volumenphasen, Abbildung 1 c und 2 c von den Trägerkatalysatoren). Die sehr niedrigen Werte der auf die Sputterzeit 0 rückextrapolierten Zr/V- und Ce/Mo-Intensitätsverhältnisse (Abbildung 1 b bzw. 2 b) belegen eine Vanadium- bzw. Molybdänanreicherung in der äußeren Oberfläche der Volumenphasen. Im  $V_2O_5/ZrO_2$ -Trägerkatalysator war Zirconium zu Beginn überhaupt nicht exponiert (Abbildung 1 d, vgl. Lit. [19]), während für den  $MoO_3/CeO_2$ -Katalysator mit Sub-Monolagenbeladung anfangs ein endliches Ce/Mo-Intensitätsverhältnis gemessen wurde (Abbildung 2 d),

das deutlich über dem des massiven Molybdäts (Abbildung 2 b) lag. Erst bei langen Sputterzeiten divergieren die Trends: Bei den Zr/V-Mischoxiden strebt das Zr/V-Intensitätsverhältnis beim massiven  $ZrV_2O_7$  einem Grenzwert zu, während es beim  $V_2O_5/ZrO_2$ -Katalysator weiter ansteigt. Die Unterschiede rühren von den verschiedenen Zusammensetzungen der durch das Sputtern freigelegten Materialien her: Das beim massiven  $ZrV_2O_7$  zu sehende asymptotische Verhalten (Abbildung 1 b) erklärt sich aus der Anwesenheit von Vanadium in der Volumenphase, während die Freilegung des reinen  $ZrO_2$ -Trägers zum Ansteigen des Zr/V-Verhältnisses beim Trägerkatalysator (Abbildung 1 c,d) führt. Bei den Ce/Mo-Mischoxiden sind die Tendenzen in den LEIS-Spektren ähnlich, werden aber in den numerischen Ce/Mo-Verhältnissen weniger deutlich widerspiegelt (Abbildung 2).

Konventionelle XPS-Messungen ergaben keinerlei Oberflä-



**Abbildung 1.** LEIS-Sputterserien und Intensitätstrends von Zr-V-Mischoxiden ( $E_0 = 1000$  eV). a, b)  $ZrV_2O_7$ , c, d) 4 Gew.-%  $V_2O_5$  auf  $ZrO_2$  (V-Gehalt (7.5 Atome pro  $nm^2$ ) nahe der theoretischen Monolagenkapazität, vgl. Tabelle S1).



**Abbildung 2.** LEIS-Sputterserien und Intensitätstrends von Ce-Mo-Mischoxiden. a, b)  $Ce_8Mo_{12}O_{49}$ ,  $E_0 = 1000$  eV, c, d) 2.7 Gew.-%  $MoO_3$  auf  $CeO_2$  (Mo-Gehalt (3.6 Atome pro  $nm^2$ ) ca. 80% der theoretischen Monolagenkapazität, vgl. Tabelle S1),  $E_0 = 2000$  eV.

**Tabelle 1:** Untersuchte massive Mischoxide: Synthese und Analyse durch konventionelles XPS.

Oxid	Metall	Synthesevariante <sup>[a]</sup>	verwendete XPS-Linien	Mo/M- oder V/M-Verhältnis Volumen	XPS <sup>[b]</sup>
ZrV <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Zr	A	V 2p <sub>3/2</sub> , Zr 3d	2	2.0
AlVO <sub>4</sub>	Al	A	V 2p <sub>3/2</sub> , Al 2p	1	0.63
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe	B	Mo 3d, Fe 2p	1.5	1.83
CoMoO <sub>4</sub>	Co	B	Mo 3d, Co 2p	1	0.93
NiMoO <sub>4</sub>	Ni	B	Mo 3d, Ni 2p	1	0.94
MnMoO <sub>4</sub>	Mn	B	Mo 3d, Mn 2p	1	0.84
Ce <sub>8</sub> Mo <sub>12</sub> O <sub>49</sub>	Ce	B	Mo 3d, Ce 3d	1.5	2.5
α-Bi <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (K)	Bi	C	Mo 3d, Bi 4f	1.5	1.72 (K:Bi=0.09)
γ(H)-Bi <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> (K)	Bi	C	Mo 3d, Bi 4f	0.5	0.33 (K:Bi=0.10)
α-Bi <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Bi	D	Mo 3d, Bi 4f	1.5	1.08
γ(H)-Bi <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub>	Bi	D	Mo 3d, Bi 4f	0.5	0.86

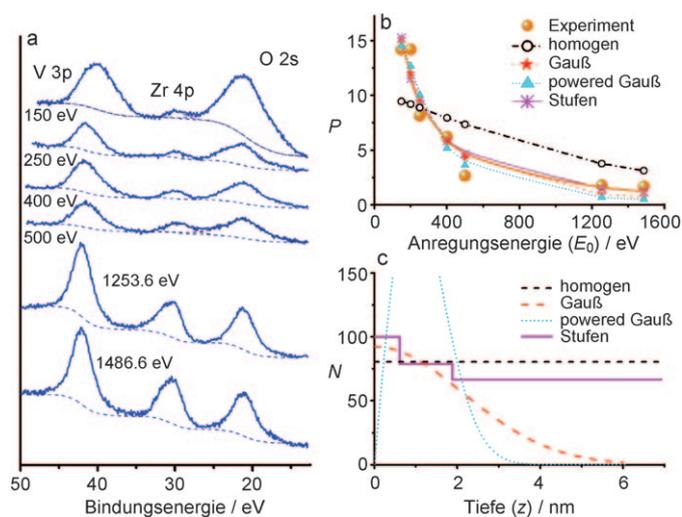
[a] A: Citrat-Route; aus NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> und Metallnitraten;<sup>[12,14]</sup> B: Mitfällung; aus (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O und Metallnitraten; C: Festkörperreaktion zwischen α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub>;<sup>[26]</sup> D: gereinigte Phasen; siehe die Hintergrundinformationen. [b] Photoionisationsquerschnitte aus Lit. [27] kombiniert mit einer empirischen Korrektur für die Abhängigkeit der Spektrometerempfindlichkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen.

chenanreicherung von Vanadium in ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Tabelle 1). Bei Ce<sub>8</sub>Mo<sub>12</sub>O<sub>49</sub> wurde eine gewisse Anreicherung von Molybdän an der Oberfläche gefunden, aber der Vergleich der anfänglichen LEIS-Intensitätsverhältnisse in Abbildung 2b und d legt nahe, dass die Exposition von Ce an der äußeren Oberfläche von Ce<sub>8</sub>Mo<sub>12</sub>O<sub>49</sub> möglicherweise viel geringer war, als durch das XPS-Ergebnis angezeigt.

In Abbildung 3a sind mit unterschiedlichen Anregungsenergien aufgenommene XPS-Spektren (ERXPS) von massivem ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aufgeführt. Der Zusammenhang des V-3p/Zr-4p-Intensitätsverhältnisses  $P$  ( $= I(V\ 3p)/I(Zr\ 4p)$ ) mit der Anregungsenergie  $E_0$  (Abbildung 3b) wurde mit verschiedenen Konzentrationstiefenprofil-Funktionen (siehe Beispiele in Abbildung 3c) angepasst. Abgesehen von einigen physikalisch sinnlosen Lösungen waren alle Modelle, mit denen akzeptable Anpassungen zu erreichen waren (vgl. Abbildung 3b), durch eine dünne, dichte Oberflächenschicht aus ausschließlich Vanadiumoxid-Spezies charakterisiert. Im gezeigten Beispiel bedeckt eine 0.6 nm starke VO<sub>x</sub>-Schicht eine andere, immer noch leicht mit Vanadium angereicherte Schicht (ca. 80% V, 1.3 nm dick), bevor die Zusammensetzung auf den (vorausgesetzten) Wert der Volumenphase von 67% V abfällt. Die Signifikanz der Zwischenschicht ist unsicher, sie könnte jedoch einen allmählicheren Übergang von der angereicherten Oberflächenschicht zur Volumenkonzentration widerspiegeln. Bei Freigabe der Volumenkonzentration und Verzicht auf die Zwischenschicht konnten die experimentellen Daten nur mit signifikanter Vanadiumanreicherung im Volumen angepasst werden. ERXPS überschätzt die Tiefenkoordinate bei rauen Probenoberflächen,<sup>[20]</sup> weshalb die Dicke der VO<sub>x</sub>-Oberflächenschicht von 0.6 nm als Obergrenze anzusehen ist. Da der Grad der Überschätzung – abgesehen von sehr zerklüfteten Rauigkeitsprofilen – in der Größenordnung von nur 20–60% liegt,<sup>[20]</sup> ist diese Schicht vermutlich 0.3–0.4 nm dick. Danach wäre stöchiometrisches ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> tatsächlich von einer Monoschicht Oberflächen-VO<sub>x</sub>-Spezies bedeckt.<sup>[14]</sup>

Weitere Beispiele für stöchiometrische massive Molybdate und Vanadate mit starker Oberflächenanreicherung an MoO<sub>x</sub>- bzw. VO<sub>x</sub>-Spezies sind in den Hintergrundinformationen zu finden: AlVO<sub>4</sub> verglichen mit einem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modell-Trägerkatalysator (Abbildung S1: LEIS), NiMoO<sub>4</sub> (Abbildung S2: LEIS) und Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Abbildung S3a,b: LEIS, Abbildung S3c,d: ERXPS). Beim Eisenmolybdat ergibt das beste ERXPS-Modell eine 0.35 nm dicke Oberflächenschicht von ausschließlich Molybdänoxid-Spezies auf einer ausgedehnten oberflächennahen, gegenüber der Volumenzusammensetzung immer noch mit Mo angereicherten Phase (Abbildung S3c,d). Aus einer Raster-Transmissionselektronen-

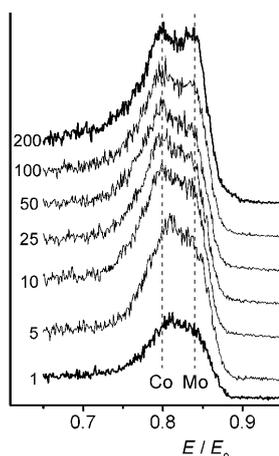
mikroskopie-Studie haben House et al. kürzlich auf eine 5–8 nm dicke Mo-Anreicherungszone an der Oberfläche von Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Kristallen geschlossen.<sup>[21]</sup> Nach unseren Ergebnissen trägt diese Zone eine äußerste Schicht, die nahezu ausschließlich Molybdänoxid-Spezies exponiert. Die konventionellen XPS-Analysen (Tabelle 1) standen für NiMoO<sub>4</sub> und AlVO<sub>4</sub> im Widerspruch zu diesen Ergebnissen, während



**Abbildung 3.** ERXPS-Analyse der ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Oberfläche. a) Mit unterschiedlichen Anregungsenergien gemessene Spektren (Intensitäten zur Darstellung in einem Diagramm unterschiedlich skaliert, Energieskala relativ zur Energie des O-2s-Orbitals von 21.0 eV, siehe die Hintergrundinformationen). b) Abhängigkeit der experimentellen Intensitätsverhältnisse von der Anregungsenergie, mit unterschiedlichen mathematischen Funktionen für das Konzentrationstiefenprofil angepasst (siehe (c)). c) Optimierte Tiefenprofil-Funktionen ( $N = 100$  mal Zahl der V-Atome dividiert durch die Summe der V- und Zr-Atome). Das Gauß- und das Powered-Gauß-Verfahren sind zum Festkörperinneren hin unrealistisch. Wegen unbekannter Einflüsse der Oberflächenrauigkeit kann die tatsächliche Dicke der Schicht(en) geringer sein (siehe Text).

die bei  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  beobachtete Anreicherung von Mo in der Oberflächenregion offenbar von der von House et al.<sup>[21]</sup> gefundenen Anreicherungszone herrührt.

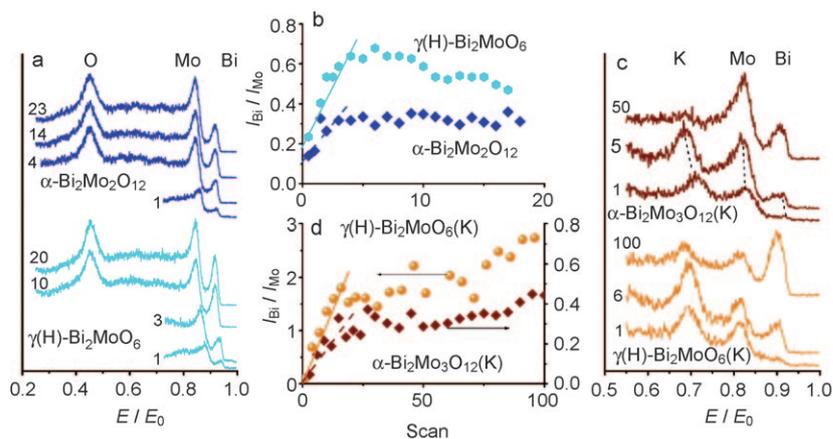
Einer Verallgemeinerung, dass die Oberflächen aller stöchiometrischen massiven Molybdate und Vanadate mehr oder weniger komplett mit einer Molybdän- bzw. Vanadiumoxidschicht bedeckt sind, stehen die in den Abbildungen 4 und S4 gezeigten Beispiele entgegen. Weder bei  $\text{CoMoO}_4$  noch bei  $\text{MnMoO}_4$  waren während der LEIS-Sputterserie signifikante Änderungen an den Signalformen zu registrieren: Offenbar gab es keinen Unterschied zwischen der Zusammensetzung ihrer Oberflächen und der darunter liegender Schichten – was Unterschiede zur Zusammensetzung der Volumenphase nicht ausschließt. Durch konventionelles XPS wurde für beide Verbindungen eine leichte Verarmung der oberflächennahen Schichten an Mo gefunden (Tabelle 1).



**Abbildung 4.** LEIS-Sputterserie von massivem  $\text{CoMoO}_4$ ,  $E_0 = 1000$  eV.

Es ist bekannt, dass Spuren von Verunreinigungen der Volumenphase durch Segregation an die Oberfläche deren Eigenschaften beeinflussen können.<sup>[22]</sup> Wir haben das bei Bismutmolybdat-Phasen beobachtet, die Bestandteile technischer Propen-(Amm)oxidationskatalysatoren sind.<sup>[4,5]</sup> LEIS-Messungen an Proben, die mit Kalium entweder aus Tiegelwänden oder aus kommerziellen Vorstufen verunreinigt waren, sowie an Proben, die durch Rekristallisation mit Zonenschmelzeffekten gereinigt worden waren, sind in den Abbildungen 5 und S5–S7 verglichen. Die Alkalimetallverunreinigten Oberflächen sind von praktischer Bedeutung, weil kommerzielle Bismutmolybdat-Katalysatoren meist mit Alkalimetallionen promotiert sind.<sup>[23,24]</sup>

Bei den reinen Phasen (Abbildungen 5a und S7) wurde bereits im ersten Scan ein deutliches Bi-Signal erhalten. Das Bi/Mo-Intensitätsverhältnis wurde nach kurzem anfängli-



**Abbildung 5.** LEIS-Sputterserien von reinen und kaliumverunreinigten massiven Bismutmolybdaten. a) Reines  $\gamma(\text{H})\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  und  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $E_0 = 2000$  eV, b) Bi/Mo-Intensitätstrends aus (a), kurze Scans entsprechend der Scandauer berücksichtigt, c) kaliumhaltiges  $\gamma(\text{H})\text{-Bi}_2\text{MoO}_6(\text{K})$  und  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}(\text{K})$ ,  $E_0 = 1000$  eV, d) Bi/Mo-Intensitätstrends sind in Abbildung S6b,c in den Hintergrundinformationen zu finden.

chem Anwachsen bald konstant oder fiel sogar ab ( $\gamma(\text{H})\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ , siehe auch  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , Abbildung S7). In Gegenwart von K (Abbildungen 5c,d, S5 und S6) war das Bi-Signal anfangs sehr schwach, stieg durch das Sputtern aber stark an. Außer bei Phasen mit großem Bi-Überschuss (Abbildung S5, S6) tendierte das Bi/Mo-Intensitätsverhältnis bei  $t = 0$  gegen Null (Abbildung 5d). Das starke Kaliumsignal verringerte sich beim Sputtern, ohne ganz zu verschwinden (Abbildung 5, S5, S6). Die drastische Mo-Anreicherung an der Oberfläche K-haltiger Bismutmolybdat-Phasen wurde durch konventionelles XPS nicht detektiert (Tabelle 1, Abbildung S2): Die Daten korrelierten nicht mit An- bzw. Abreicherung des Molybdäns, wie es durch LEIS bei K-haltigen oder reinen Phasen gefunden wurde.

Die vorliegende Studie an stöchiometrischen massiven Molybdaten und Vanadaten weist darauf hin, dass deren äußere Oberflächen mit  $\text{MoO}_x$ - bzw.  $\text{VO}_x$ -Spezies stark angereichert oder nahezu vollständig bedeckt sein können. Nach den Ergebnissen der ERXPS-Untersuchung ist diese Anreicherungszone wahrscheinlich auf etwa eine Atomlage beschränkt, wodurch die äußere Oberflächenregion der Volumenphasen entsprechenden Metalloxid-Modell-Trägerkatalysatoren ähnlich wird. Die Anreicherung entsteht durch Oberflächenrekonstruktion, nicht durch vorrangige Exposition. Wären ausschließlich mit Mo bzw. V besetzte Gitterebenen der Volumenstruktur präferenziell exponiert, würde dies auf der Tiefenkoordinate nicht zu Konzentrationsgradienten führen, wie sie in unserer Studie beobachtet worden sind.

Die Untersuchung der Bismutmolybdat-Phasen ergab, dass Alkalimetallverunreinigungen eine solche Oberflächenrekonstruktion auslösen können. Vermutlich führt die Konkurrenz zwischen K und  $\text{BiO}_x$  um die Wechselwirkung mit der Molybdatgruppe zu Oberflächen, die vornehmlich  $\text{MoO}_x$ - und  $\text{KO}_x$ -Spezies exponieren. Durch genaue Prüfung oder Nachmessung der LEIS-Spektren aller übrigen Proben konnte ausgeschlossen werden, dass diese mit Alkali- oder

Erdalkalimetallionen verunreinigt waren, die von den Hauptkomponenten durch LEIS zu unterscheiden sind. Nur bei  $\text{AlVO}_4$  gilt dies mit Vorbehalt, da geringe Oberflächenkonzentrationen an Kalium zwischen den Al- und V-Signalen schwer zu detektieren wären. Die beobachteten Oberflächenanreicherungen können mit Unterschieden in der freien Oberflächenenergie erklärt werden, die für die V=O- und Mo=O-terminierten Oberflächen- $\text{VO}_x$ - bzw.  $\text{-MoO}_x$ -Spezies niedriger sind als für die Metall-OH-terminierten Spezies der Gegenionen.<sup>[25]</sup> Das Fehlen von Anreicherungseffekten bei Co- und Mn-Molybdat zeigt jedoch, dass es für Verallgemeinerungen zu früh ist.

Die hier vorgestellten Ergebnisse mahnen zur Vorsicht bei der Diskussion katalytischer Reaktionsmechanismen auf der Basis von Oberflächen, die aus der Volumenstruktur des Mischoxids abgeleitet sind. Oberflächenrekonstruktion scheint auch bei stöchiometrischen Mischoxiden ein häufiges Phänomen zu sein und kann schon im kalzinierten Ausgangszustand vorliegen. Die Oberflächenschichten können sich unter den Reaktionsbedingungen der Katalyse weiter verändern (z. B. während der Selektivoxidation von Kohlenwasserstoffen, wie durch In-situ-Synchrotron-XPS-Untersuchungen gezeigt wurde<sup>[10]</sup>). Um zu realistischen Reaktionsmechanismen für Mischoxid-Vollkatalysatoren zu kommen, sollten daher die Anstrengungen verstärkt werden, Oberflächen mit modernsten Methoden zu charakterisieren. Die vorliegende Studie bestätigt, dass konventionelles XPS dazu von begrenztem Wert ist, obwohl sein Unvermögen, die mit LEIS und ERXPS detektierten Anreicherungen aufzuspüren, andererseits erhärtet, dass es sich um Effekte handelt, die auf die äußerste(n) Atomlage(n) begrenzt sind. Immerhin kann konventionelles XPS, wie die Ergebnisse mit  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Tabelle 1, Abbildung S3c,d) zeigen, Aufschluss über tiefer liegende An- und Abreicherungszone geben. Bezüglich der äußersten Atomlage ist weiterer Fortschritt nur von Synchrotron-XPS-Untersuchungen zu erwarten, da das Verfahren, anders als LEIS, auch in situ eingesetzt werden kann. Quantitative Abschätzung von Konzentrationstiefenprofilen aus synchrotronbasierten XPS-Intensitätsdaten (ERXPS), wie in dieser Studie angewendet, könnte die In-situ-Synchrotron-XPS-Techniken wirkungsvoll ergänzen.

## Experimentelles

Die Synthesewege und die Ergebnisse der konventionellen XPS-Analyse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Weitere Informationen über Trägerkatalysatoren, weitere Bismutmolybdat-Phasen, die Phasenanalyse etc. sind in den Hintergrundinformationen gegeben. LEIS- und konventionelle XPS-Spektren wurden mit einem Oberflächenanalysengerät der Fa. Leybold (ausgestattet mit einem EA-10/100-MCD-Elektronen-(Ionen-)Analysator (Specs)) gemessen. Die Synchrotron-XPS-Spektren wurde an der Strahllinie HESGM von

BESSY II (Berlin) gemessen. Die Grundlagen der ERXPS-Analyse sind in Lit. [20] und in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Eingegangen am 26. März 2010,  
veränderte Fassung am 9. Juli 2010  
Online veröffentlicht am 15. September 2010

**Stichwörter:** LEIS · Mischoxide · Molybdate ·  
Oberflächenzusammensetzung · Vanadate

- [1] R. M. Cannon, *Ceram. Trans.* **2000**, *118*, 427.
- [2] J. Luo, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *32*, 67.
- [3] A. Avishai, C. Scheu, W. D. Kaplan, *Acta Mater.* **2005**, *53*, 1559.
- [4] R. K. Grasselli, J. D. Burchington in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 7, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 3479.
- [5] R. K. Grasselli, A. A. Tenhover in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 7, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 3489.
- [6] R. K. Grasselli, *Catal. Today* **2005**, *99*, 23.
- [7] B. Pawelec in *Metal Oxides—Chemistry and Applications* (Hrsg.: J. L. G. Fierro), CRC Francis & Taylor, Boca Raton, USA, **2006**, S. 111.
- [8] N. Erdman, K. R. Poepelmeier, M. Asta, O. Warschkow, D. E. Ellis, L. D. Marks, *Nature* **2002**, *419*, 55.
- [9] V. V. Gulians, J. B. Benzinger, S. Sundaresan, N. Yao, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 379.
- [10] H. Bluhm, M. Hävecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, A. Liskowski, R. Schlögl, D. S. Su, *Top. Catal.* **2003**, *23*, 99.
- [11] H. H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, P. Bauer, *Surf. Sci. Rep.* **2007**, *62*, 63.
- [12] L. E. Briand, A. H. Hirt, I. E. Wachs, *J. Catal.* **2001**, *202*, 268.
- [13] L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs, *Langmuir* **2001**, *17*, 6164.
- [14] L. E. Briand, J.-M. Jehng, L. Cornaglia, A. H. Hirt, I. E. Wachs, *Catal. Today* **2003**, *78*, 257.
- [15] K. Routray, L. E. Briand, I. E. Wachs, *J. Catal.* **2008**, *256*, 145.
- [16] I. E. Wachs, *Catal. Today* **1996**, *27*, 437.
- [17] M. A. Banières, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 359.
- [18] L. E. Briand, O. P. Tkachenko, M. Guraya, I. E. Wachs, W. Grünert, *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 238.
- [19] L. E. Briand, O. P. Tkachenko, M. Guraya, X. Gao, I. E. Wachs, W. Grünert, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4823.
- [20] S. V. Merzlikin, N. N. Tolkachev, T. Strunskus, G. Witte, T. Glogowski, C. Wöll, W. Grünert, *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 755.
- [21] M. P. House, M. D. Shannon, M. Bowker, *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 210.
- [22] G. Deo, F. D. Hardcastle, M. Richards, A. M. Hirt, I. E. Wachs, *ACS Symp. Ser.* **1990**, *437*, 317.
- [23] Y. Moro-Oka, W. Ueda, *Adv. Catal.* **1994**, *40*, 233.
- [24] N. X. Song, C. Rhodes, J. K. Bartley, S. H. Taylor, D. Chadwick, G. J. Hutchings, *J. Catal.* **2005**, *236*, 282.
- [25] H.-P. Boehm, H. Knözinger in *Catalysis—Science and Technology*, Vol. 4 (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1983**, S. 39.
- [26] D. J. Buttrey, D. A. Jefferson, J. M. Thomas, *Philos. Mag. A* **1986**, *53*, 897.
- [27] J. J. Yeh, I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **1985**, *32*, 1.