

Teil I
Einleitung

Vanadium und seine Oxide

Der Mineraloge A. M. del Rio entdeckte das Element Vanadium 1801 in Mexiko in einem bleihaltigen Mineral, das heute als Vanadinit ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) bekannt ist. In Wissenschaftskreisen wurde die Entdeckung aber zunächst angezweifelt. Erst fast dreißig Jahre später wurde sie durch die Wiederentdeckung des Elements durch den schwedischen Chemiker N. G. Sefström bestätigt. Sefström gab dem Element wegen der großen Farbenvielfalt der Vanadiumverbindungen seinen endgültigen Namen zu Ehren der skandinavischen Fruchtbarkeitsgöttin Vanadis [1].

Vanadium ist ein häufig zu findendes Element in der Erdkruste. Etwa 80% der jährlichen Produktion von 38000 Tonnen wird zur Härtung von Stahl verwendet. Der Einsatz von Vanadium reicht von der Luft- und Raumfahrttechnik, wo die geringe Dichte, die mechanische Festigkeit und die hohe Temperaturbeständigkeit ausgenutzt werden, über keramische und elektronische Bauteile bis hin zu vanadiumsalzhaltigen orangenen und blauen Färbemitteln für Keramik und Textilien.

Vanadiumoxide bilden eine ganze Familie von Verbindungen, die sich in der Oxidationszahl der Vanadiumzentren unterscheiden: VO (Oxidationsstufe +II), V_2O_3 (+III), VO_2 (+IV) und V_2O_5 (+V). Darüberhinaus gibt es noch viele Vanadiumoxide, in denen das Vanadium in gemischten Oxidationsstufen auftritt, z.B. in den Magnéli-Phasen V_nO_{2n-1} und Wadsley-Phasen $V_{2n}O_{5n-2}$ [5]. Infolge der großen Anzahl stabiler stöchiometrischer Vanadiumoxidphasen liegen ihre Stabilitätsbereiche sehr eng beeinander, was die Herstellung reiner Vanadiumoxide problematisch und ihre genaue Charakterisierung im Experiment erforderlich macht.

Vanadiumoxide zeigen eine Vielfalt von strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften. Neben der katalytischen Aktivität sind ihr Einsatz als strahlenadsorbierender Dünnfilm auf Fensterglas („smart windows“) [2] sowie strukturelle und elektronische Phasenübergänge bei einer Reihe von Vanadiumoxiden (z.B. VO und V_2O_3) zu nennen [3, 4], die die Verwendung dieser Verbindungen in thermischen Schaltern (Thermistoren) ermöglicht [5]. Auch in Vanadiumpentoxid, V_2O_5 , findet (bei 257°C) ein Halbleiter-Metall-Phasenübergang statt [6], der das Material für thermisch-aktivierte elektronische und optische Schalter [7–10] interessant macht. V_2O_5 findet desweiteren Anwendung als Kathodenmaterial für aufladbare Lithiumbatterien, da es aufgrund seiner offenen Struktur die Fähigkeit besitzt, Lithiumionen zu interkalieren [11–14].

Vanadiumoxide in der heterogenen Katalyse

Immerhin 5% der Jahresproduktion von Vanadium fließen in die Herstellung von Katalysatoren auf der Basis von Vanadiumoxidphasen. Die Fähigkeit des Vanadiums in den Wertigkeiten +II bis +V aufzutreten und damit die leichte Reduktion und Oxidation der Vanadiumoxide zu ermöglichen, begründet die katalytische Aktivität von Vanadiumoxiden. Katalysatoren auf Vanadiumoxidbasis finden Anwendung in der katalytischen Oxidation von SO_2 zu Schwefelsäure, bei der Dehydrierung und Oxidation von Kohlenwasserstoffen, sowie bei der selektiven Reduktion von umweltschädlichen Stickoxiden [1, 15, 16]. Vanadiumoxide bilden somit eine der wichtigsten Materialfamilien auf dem Gebiet der heterogenen Metalloxidkatalyse.

Vanadiumoxidbasierte Katalysatoren werden in einem aufwändigen Verfahren hergestellt und erreichen ihre maximale Aktivität und Selektivität in Form von oxidgeträgerten Nanopartikeln. Als Oxidträger kommen unter anderem SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 zum Einsatz. Das Trägern auf einem Oxid vergrößert einerseits die effektive Vanadiumoxidoberfläche und andererseits die mechanischen Verspannungen im katalytisch wirksamen Material durch Wechselwirkung mit dem Trägermaterial. Die Aktivität und Selektivität des Katalysators hängt dabei wesentlich von der Wahl des Trägermaterials ab [17]. Weitere Zusätze können die Aktivität der Katalysatoren noch erhöhen [18].

Röntgenphotoemissionsspektren (XPS) zeigen, dass die Vanadiumzentren der Nanopartikel nach der Kalzinierung im Wesentlichen die Oxidationsstufe +V aufweisen [19], weshalb man von V_2O_5 als vorherrschender Verbindung in den Katalysatoren spricht. Vor ihrer Verwendung als Katalysatoren müssen sie aber noch „aktiviert“ werden, was zur Reduktion der Nanopartikel führt

(Oxidationsstufe \approx IV) [1, 19]. Die stöchiometrische $V_2O_5(010)$ -Oberfläche zeigt dagegen keine katalytische Aktivität [20].

Trotz der jahrelangen technologischen Erfahrung mit diesen Katalysatoren in der chemischen Industrie sind die mikroskopischen Details der Reaktionsabläufe an der Katalysatoroberfläche und die Rolle, die das Trägermaterial dabei spielt, nach wie vor weitestgehend unverstanden. Im wahrscheinlichsten Szenario läuft die oxidative Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen nach dem Mars-van Krevelen-Mechanismus ab [18]. In diesem Redox-Mechanismus erfolgt die H -Abstraktion und die Kohlenwasserstoffoxidation durch Reaktion mit Oberflächensauerstoff, der bei diesem Prozess die Oberfläche verlässt. Die so erzeugten Sauerstoffleerstellen werden in einem zweiten Schritt durch dissoziative Adsorption von O_2 aus der Gasphase wieder „ausgeheilt“. Umstritten ist, welcher Typ von Oberflächensauerstoff des Vanadiumoxidkatalysators für den CH -Bindungsbruch und welcher für die Kohlenwasserstoffoxidation verantwortlich ist, sowie welche Rolle reduzierte Vanadiumzentren dabei spielen. Ein genaues Verständnis des Reaktionsmechanismus erfordert die Beantwortung dieser Fragen. Auch Eley-Rideal- und Langmuir-Hinshelwood-Prozesse sind nach wie vor als für die Katalyse verantwortliche Reaktionsmechanismen im Gespräch [15].

Das Ziel dieser Arbeit ist, die komplexen geometrischen, elektronischen und vibronischen Eigenschaften der $V_2O_5(010)$ -Einkristalloberfläche und den Einfluss von verschiedenen Typen von Sauerstoffleerstellen zu untersuchen. Außerdem wird die Wechselwirkung der Oberfläche mit CO sowie atomarem und molekularem Wasserstoff diskutiert. Dabei konnte auf den Ergebnissen einer vorangegangenen Arbeit am gleichen System aufgebaut werden [21].

Aufbau der Arbeit

Am Anfang der Arbeit steht eine Einführung in die Dichtefunktionaltheorie und die benutzten Analysemethoden. Hierzu wurde das in der Gruppe verwendete DFT-Programmpaket *StoBe* um die Bader-Analyse und die Vibrationsanalyse erweitert. Die dabei benutzten konzeptionellen Ansätze werden ausführlich diskutiert und die Details der Implementierung erklärt.

Die Analyse und Interpretation der Ergebnisse erfolgt im zweiten Teil der Arbeit, der sich in vier Abschnitte gliedert. Themen des ersten Abschnitts sind die geometrische, elektronische und vibronische Struktur der reinen Oberfläche und ihre Modellierung anhand von Oberflächenclustern. Die Bindungsverhältnisse eines einfachen, kleinen Modellclusters illustrieren dabei die komplexe chemische Bindung von V_2O_5 . Anhand einer vollständigen Normalmodenanalyse werden die Γ -Phononen der Oberflächeneinheit zelle berechnet und mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen verglichen.

Daran schließt sich die Untersuchung der Oberflächensauerstoffleerstellen an. Es wird ihr Einfluss auf die elektronische Struktur, die geometrische Relaxation in ihrer Umgebung sowie relaxationsbedingte Änderungen der elektronischen und vibronischen Eigenschaften analysiert. Darüberhinaus wird gezeigt, dass leerstellenbedingte Änderungen im Vibrationsspektrum eine Identifizierung des Leerstellentyps ermöglichen.

Der darauf folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Wechselwirkung der Vanadiumpentoxidoberfläche mit CO -Molekülen als Modellreaktion für die Kohlenwasserstoffoxidation. Neben einer Beschreibung der Gleichgewichtszustände, die sich infolge einer CO -Oxidationsreaktion mit Oberflächensauerstoff einstellen, werden Übergangszustände der Reaktionen bestimmt, die eine Abschätzung von Reaktionsraten ermöglichen. Auch die Wechselwirkung von CO -Molekülen mit der defektbehafteten V_2O_5 -Oberfläche wird besprochen. Die Kombination von zwei Methoden, der Geometrieoptimierung basierend auf dem Pseudo-Newton-Raphson-Verfahren und der neu implementierten Vibrationsanalyse, ermöglichte das Auffinden und Identifizieren von Gleichgewichts- und Übergangszuständen.

Das Thema des letzten Abschnitts des Ergebnisteils sind mögliche Wechselwirkungen und Reaktionspfade der Wasserstoffadsorption. Dabei wird zwischen der Wechselwirkung mit atomarem und molekularem Wasserstoff unterschieden.

Die abschließende Zusammenfassung gibt einen Überblick über die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit.