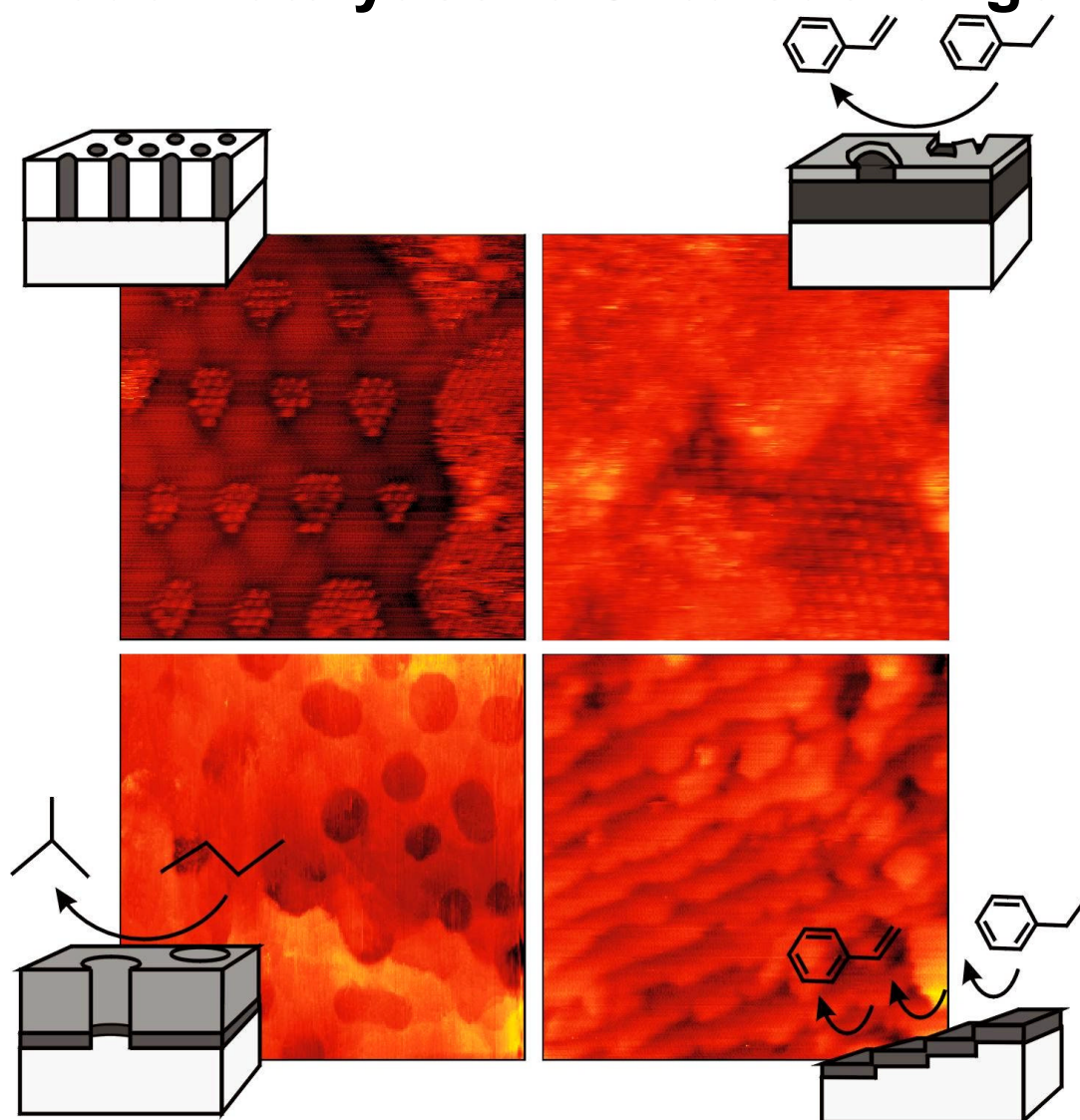


Guido Ketteler

Präparation und Charakterisierung von epitaktischen Oxidfilmen für modellkatalytische Untersuchungen



am Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin eingereichte
Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften

Berlin, 2002

Gutachter:

Prof. Dr. R. Schlögl

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Anorganische Chemie
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

Prof. Dr. K. Christmann

Freie Universität Berlin
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
Institut für Chemie – Physikalische und Theoretische Chemie
Takustr. 3, 14195 Berlin

Disputation: 16.12.2002

Inhaltsverzeichnis

1.	<i>Einleitung: Chemische Prozesse an Oberflächen</i>	...12
1.1	Allgemeine Einführung	...12
1.2	Oxid-Modellkatalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzol	...15
2.	<i>Physikalische und kristallografische Grundlagen</i>	...20
2.1	Strukturaufklärung in zwei Dimensionen	...20
2.2	Kristallstrukturen der Eisenoxide	...20
2.2.1	Thermodynamisch stabile binäre Eisenoxide	...20
2.2.2	Thermodynamisch stabile ternäre Kaliumeisenoxide	...23
2.3	Festkörperthermodynamik	...24
2.3.1	Grundlagen der Rechnungen mit EquiTherm	...24
2.3.2	Das System Fe-O ₂	...25
2.3.3	Das System Fe-H ₂ O	...27
2.3.4	Das System K-Fe-O ₂	...30
2.4	Kristallwachstum, Epitaxie und Selbstorganisationsphänomene	...32
2.4.1	Kristallwachstum und Epitaxie	...32
2.4.2	Epitaxie von Metalloxiden	...39
2.4.3	Selbstorganisationsphänomene bei Festkörpern	...41
2.5	Physikalische Prinzipien von Oxidoberflächen: Autokompensation, Relaxationen und Rekonstruktionen	...44
2.6	Magnetismus und Struktur der Eisenoxide	...50
3.	<i>Methoden und Experimentelles</i>	...54
3.1	Beugung niederenergetischer Elektronen	...54
3.2.1	Kristallografie in zwei Dimensionen	...54
3.1.2	Kinematische LEED-Theorie	...57
3.1.3	Dynamische LEED-Theorie	...58
3.1.4	Die Tensor LEED-Näherung und Modifikationen des SATLEED Programm Codes	...61

3.2	Rastertunnelmikroskopie (STM)	...65
3.2.1	Einleitung	...65
3.2.2	Theorie und Interpretation von STM-Bildern	...67
3.2.3	STM an Oxidoberflächen	...70
3.2.4	Ausblick: Potential von Rastersondentechniken	...71
3.3	Experimenteller Aufbau	...72
3.3.1	Das UHV-System	...72
3.3.2	Das LEED-System	...75
3.3.3	Präparation von epitaktischen Eisenoxidfilmen	...77
4.	<i>Experimentelle Ergebnisse</i>	...79
4.1	Heteroepitaktische Eisenoxidfilme auf Ru(0001): Wachstum und Selbstorganisation	...79
4.1.1	Wechselwirkung von Sauerstoff mit Ru(0001)	...79
4.1.2	Wechselwirkung von Eisen mit Ru(0001)	...80
4.1.3	Identifikation der Eisenoxidphasen auf Ru(0001) mittels LEED	...83
4.1.4	Die Grenzflächenterminierung von Ru(0001) vs. Pt(111)	...85
4.1.5	Wachstum von Eisenoxiden auf Ru(0001) durch kumulative Abscheidungs- und Oxidationszyklen	...86
4.1.6	Wachstum von Eisenoxiden auf Ru(0001) durch einmalige Abscheidung und Oxidation	...90
4.1.7	Tempern von 2-4 ML dicken FeO(111)-Filmen	...92
4.1.8	Defektstrukturen von Submonolagen FeO(111)-Filmen	...94
4.1.9	Struktur von 1-3 ML dicken FeO(111)-Filmen	...96
4.1.10	Selbstorganisierte, periodische Fe ₃ O ₄ (111)-Nanostrukturen in 4 ML-dicken FeO(111)-Filmen	...98
4.1.11	Phasenumwandlung der Nanostrukturen zu Fe ₃ O ₄ (111)	...99
4.1.12	Diskussion: Heteroepitaktisches Wachstum von Eisenoxidfilmen auf Ru(0001)	...102
4.1.13	Spekulation über den Magnetismus der selbstorganisierten Fe ₃ O ₄ (111)-Nanostrukturen	...108

4.2	Strukturaufklärung von α-Fe₂O₃(0001)-Oberflächenphasen mit LEED	...111
4.2.1	Präparation von α -Fe ₂ O ₃ (0001) in verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken	...111
4.2.2	Suche nach der „best fit“-Struktur	...111
4.2.3	Oberflächenstruktur von α -Fe ₂ O ₃ (0001) in 1 mbar O ₂	...114
4.2.4	Oberflächenstruktur von α -Fe ₂ O ₃ (0001) in 10 ⁻⁵ mbar O ₂	...118
4.3	Kalium-promotierte Eisenoxid-Modellkatalysatorfilme für die Dehydrierung von Ethylbenzol	...128
4.3.1	Einleitung	...128
4.3.2	Präparation und Charakterisierung von Kalium-Eisen-Sauerstoff-Filmen	...130
4.3.3	Die 700 K-Phase: Strukturuntersuchungen an KFeO ₂ -Filmen	...134
4.3.4	Ein komplexer Modellkatalysator bei 870K	...137
4.3.5	Zusammenfassung	...139
4.4	Die kontrollierte Einführung von Defekten: Gestufte und polykristalline Eisenoxidfilme	...140
4.4.1	Heteroepitaktisches Wachstum von Eisenoxiden auf Pt(9 11 11)	...140
4.4.2	Polykristalline Eisenoxidfilme	...147
4.4.3	Zusammenfassung: Defektreiche Eisenoxidfilme	...152
5.	Präparation von Zirkoniumoxid-Modellkatalysatorfilmen	...154
5.1	Einleitung	...154
5.2	Präparation einkristalliner ZrO₂(111)-Filme	...155
5.2.1	Ein neues Substratsystem für Metalloxid-Heteroepitaxie: FeO(111)/Ru(0001)	...155
5.2.2	Wachstum von einkristallinen ZrO ₂ (111)-Filmen auf FeO(111)-vorbedecktem Ru(0001)	...156
5.2.3	Diskussion	...160
5.2.4	Zusammenfassung	...162

6.	<i>Diskussion: Heteroepitaktische Oxidfilme für die Modellkatalyse</i>	...163
6.1	Epitaktische Oxidfilme: Anorganische Festkörper mit ungewöhnlichen Eigenschaften	...163
6.1.1	Einleitung	...163
6.1.2	Prinzipien der Oberflächenstrukturchemie von Oxidfilmen	...164
6.1.3	Substrateinfluss bei der Metalloxid-Heteroepitaxie	...170
6.1.4	Zusammenfassung	...172
6.2	Strukturmerkmale und katalytische Funktion von Eisenoxidmodellkatalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzol	...173
6.2.1	Einleitung	...173
6.2.2	Mögliche Struktur-Reaktivitätsbeziehungen der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol mit unpromotierten Fe ₂ O ₃	...175
6.2.3	Mögliche Struktur-Reaktivitätsbeziehungen bei der katalytischen Dehydrierung von Ethylbenzol mit kaliumpromotierten Eisenoxiden	...184
6.2.4	Zusammenfassung: Die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol	...187
	Literatur	...189
	Danksagung	...199
	Lebenslauf	...200
	Publikationsliste	...201

Abkürzungsverzeichnis

AFM	engl. <i>atomic force microscopy</i>
CTR	engl. <i>crystal truncation rod</i>
DFT	engl. <i>density functional theory</i>
EB	Ethylbenzol
EXAFS	engl. <i>extended X-ray absorption fine structure</i>
GIXD	engl. <i>grazing incidence X-ray diffraction</i>
GMR	engl. <i>giant magnetoresistance</i>
HF	Hartree-Fock
HREELS	engl. <i>high resolution electron energy loss spectroscopy</i>
IR	engl. <i>infrared spectroscopy</i>
ISS	engl. <i>ion scattering spectroscopy</i>
LEED	engl. <i>low-energy electron diffraction</i>
MFM	engl. <i>magnetic force microscopy</i>
ML	Monolage
MSATLEED	engl. <i>multi-termination symmetrized automated tensor LEED</i>
NEXAFS	engl. <i>near-edge X-ray absorption fine structure</i>
PEEM	engl. <i>photoelectron emission spectroscopy</i>
PhD	engl. <i>phototelectron diffraction</i>
QMD	engl. <i>quantum magnetic disk</i>
RFA	engl. <i>retarding field analyzer</i>
SATLEED	engl. <i>symmetrized automated tensor LEED</i>
SP-STM	engl. <i>spin-polarized scanning tunneling microscopy</i>
SRT	engl. <i>spin reorientation</i>
St	Styrol
STM	engl. <i>scanning tunneling microscopy</i>
STS	engl. <i>scanning tunneling spectroscopy</i>
SXRD	engl. <i>surface X-ray diffraction</i>
TBC	engl. <i>thermal barrier coating</i>
TEM	engl. <i>transmission electron microscopy</i>
UHV	engl. <i>ultra-high vacuum</i>
UPS	engl. <i>ultra-violett photoelectron spectroscopy</i>
XPd	engl. <i>X-ray photoelectron diffraction</i>
XPS	engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

Ergebnisse – Kurzfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Präparation und strukturelle Charakterisierung der Oberflächenregion von Modellkatalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol mit unpromotierten und kaliumpromotierten Eisenoxidkatalysatoren. Dazu wurden einkristalline Eisenoxidfilme durch heteroepitaktisches Wachstum auf verschiedenen Metallsubstraten (Ru(0001), Pt(111), Pt(9 11 11)) präpariert. Durch Variation der Präparationsbedingungen (Temperatur, Gasphasendruck, Oxidationsdauer und Wahl des Substrates) konnten verschieden zusammengesetzte Eisenoxidphasen mit definierten Oberflächenstrukturen hergestellt und mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) strukturell charakterisiert werden. Die experimentellen Untersuchungen wurden durch thermodynamische Berechnungen ergänzt. Dies dient als Grundlage für Untersuchungen von Adsorptionseigenschaften und für katalytische Umsatzmessungen in einem Einkristallflussreaktor. Zunächst wird das Wachstum von Eisenoxiden auf Ru(0001) detailliert dargestellt und mit dem Wachstum auf Pt(111) verglichen. Auf Ru(0001) lassen sich bis zu 4 Monolagen (ML) dicke FeO(111)-Filme präparieren, in denen sich selbstorganisiert periodisch angeordnete Fe₃O₄(111)-Nanodomänen bilden, die vielversprechende Kandidaten für Quantenmagnetspeichermedien (QMD) darstellen.

Die Präparation der verschiedenen Eisenoxidphasen gelingt in weitgehender Übereinstimmung mit den thermodynamisch vorhersagbaren Präparationsbedingungen. Die Oberflächenregion zeichnet sich jedoch in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen durch eine Vielfalt an Strukturen aus, und kann sich im Bereich der „Drucklücke“ verändern. So ist α -Fe₂O₃(0001) bei hohen Sauerstoffpartialdrücken sauerstoffterminiert und wird beim Heizen in niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken mit hoher Wahrscheinlichkeit OH-terminiert.

Weiterhin konnten erstmalig atomare Details von kaliumpromotierten Eisenoxidmodellkatalysatoren bei Temperaturen der technischen Katalyse (870 K) beobachtet und mit Untersuchungen an technischen Katalysatorproben korreliert werden.

Durch Verwendung eines gestuften Pt-Substrats oder unter kinetischen Wachstumsbedingungen lassen sich Defekte in die wohldefinierten Filme einfügen (gestufte, polykristalline Filme).

Schließlich werden erste Ergebnisse zur Herstellung einkristalliner Zirkoniumoxid-Modellkatalysatorfilme für die Isomerisierung von n-Butan zu Isobutan auf einem FeO(111)-vorbedeckten Ru(0001)-Substrat dargestellt.

Am Ende der Arbeit werden die Bildung und Stabilisierung der verschiedenen Strukturen ausführlich hinsichtlich der kristallografischen und physikalischen Grundlagen diskutiert und die Anwendung auf die katalytischen Fragestellungen erörtert.

Results – abstract

In this work, we investigated the preparation and surface structural characterization of model catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over unpromoted and potassium promoted iron oxide catalysts. For this purpose, iron oxide films were grown heteroepitaxially on various substrates (Ru(0001), Pt(111), and Pt(9 11 11)). By variation of the preparation conditions (temperature, gas phase pressure, oxidation time and type of substrate), we were able to prepare different iron oxide phases with defined surface compositions. The surface structure of these is characterized by scanning tunneling microscopy (STM) and low-energy electron diffraction (LEED). The experimental work is accompanied by thermodynamic calculations. The results serve as a basis for the interpretation of adsorption measurements and the catalytic conversion measured in a single-crystal flow reactor.

First, the growth of iron oxides on Ru(0001) is presented in detail and compared to the growth behaviour on a Pt(111)-substrate. On Ru(0001), FeO(111) films with a thickness of up to 4 monolayers (ML) are stable, where spontaneous self-organisation of periodically arranged Fe₃O₄(111) nanodomains occurs which represent promising candidates for quantum magnetic disks (QMD).

In general, the preparation of the different iron oxide phases agrees well with the thermodynamically predicted preparation conditions. However, the surface region shows a diversity of phases depending on the preparation conditions, and specifically different surface structures might be formed across the pressure gap. For example, α -Fe₂O₃(0001) is oxygen-terminated after annealing in high oxygen pressures but becomes OH-terminated in lower oxygen pressures.

Furthermore, atomic details of potassium promoted iron oxide model catalyst films at the temperature of the technical dehydrogenation reaction (870 K) are presented. These results are correlated with investigations of technical catalysts.

By using a vicinal Pt-substrate or kinetic growth conditions, we were able to introduce defects into the iron oxide films (steps, polycrystalline phases).

Finally, first results are presented for the preparation of single-crystalline zirconia model catalyst films for the isomerization of n-butane to isobutene by using a FeO(111)-precovered Ru(0001) substrate.

This work concludes with a detailed discussion of the underlying crystallographic and physical principles of the formation and stabilization of the various structures. Implications for the catalytic reactions are discussed.