

Spektroskopische Untersuchungen
zur Oberflächenchemie
von einkristallinen Eisenoxidfilmen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften

am Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der
Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Yvonne Joseph
Berlin, September 2001

Gutachter:

Prof. Dr. R. Schlögl
Fritz-Haber-Institut
der Max-Planck-Gesellschaft
Abt. 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: 26. Oktober 2001

*The most exciting phrase to hear in science,
the one that heralds new discoveries,
is not: „Eureka, I´ve found it!“,
but...
„That´s funny!“*

ISAAC ASIMOV
(science fiction writer, 1920-1992)

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
1.1	Katalyse	1
1.2	Oberflächenphysik	4
1.3	Modellkatalytischer Ansatz	5
1.4	Vorarbeiten und Vorgehensweise	7
2	Physikalische Grundlagen	9
2.1	Adsorption und Desorption	10
2.1.1	Thermodynamik	11
2.1.2	Kinetik nach LANGMUIR	12
2.1.3	Kinetik nach KISLIUK	14
2.2	Meßmethoden und Datenauswertung	15
2.2.1	Beugung langsamer Elektronen (LEED)	16
2.2.2	Photoelektronenspektroskopie (UPS/XPS)	17
	Auswertung von XP-Spektren	20
	Auswertung von UP-Spektren	20
2.2.3	Röntgenabsorption an der Nahkante (NEXAFS)	22
	Auswertung von NEXAFS-Spektren	26
3	Experimentelle Grundlagen	27
3.1	Probenaufbau	27
3.2	Die UHV-Kammern	28
3.2.1	PS-Kammer ²⁵	28
3.2.2	NEXAFS-Kammer ⁴²	29
3.2.3	in situ-Kammer ⁴³	30
4	Chemische Grundlagen	31
4.1	Substrate	31
4.1.1	Eisen-Sauerstoff-Verbindungen	31
	Wüstit	32
	Magnetit	33

	Maghemit	34
	Hämatit	34
4.1.2	Kalium-Eisen-Sauerstoff-Verbindungen	37
	$KFeO_2$	37
	$K_xFe_{22}O_{34}$	38
4.2	Säure-Base-Theorien	39
4.3	Adsorbate	40
4.3.1	Wasser	40
4.3.2	Ethylbenzol und Styrol	41
5	Substrate	43
5.1	Präparation	43
5.1.1	Unpromotierte Eisenoxidfilme	43
5.1.2	Kaliumpromotierte Eisenoxidfilme	45
5.2	Charakterisierung	46
5.2.1	Beugung langsamer Elektronen (LEED)	46
5.2.2	Photoelektronenspektroskopie	47
	XPS	47
	Unpromotierte Eisenoxidfilme	47
	Kaliumpromotierte Eisenoxidfilme	47
	UPS	60
5.2.3	Röntgenabsorption an der Nahkante (NEXAFS)	62
6	Adsorptionmessungen	67
6.1	Wasser	67
6.1.1	Photoelektronenspektroskopie (UPS/XPS)	67
6.1.2	Röntgenabsorption an der Nahkante (NEXAFS)	87
6.2	Ethylbenzol	93
6.2.1	Photoelektronenspektroskopie (UPS/XPS)	93
6.2.2	Röntgenabsorption an der Nahkante (NEXAFS)	94
6.3	Styrol	99
6.3.1	Photoelektronenspektroskopie (UPS/XPS)	99
6.3.2	Röntgenabsorption an der Nahkante (NEXAFS)	104
6.4	Fazit	107
6.4.1	Oberflächenphysik	107
6.4.2	Styrolsynthese	109
7	Zusammenfassung	111
	Literaturverzeichnis	113

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	III
Abkürzungsverzeichnis	123
Abbildungsverzeichnis	128
Abstract	129
Danksagung	131
Lebenslauf	133
Publikationsliste	135

Abkürzungsverzeichnis

UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie = ESCA
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
TDS	Thermodesorptionsspektroskopie
NEXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie im Nahkantenbereich = XANES
SPALEED	Beugung niederenergetischer Elektronen mit Profilanalyse
DFT	Dichtefunktionaltheorie
STM	Rastertunnel-Mikroskopie
ISS	Ionenstreuungsspektroskopie
EB	Ethylbenzol
St	Styrol
ph	Phenyl-Gruppe
MO	Molekülorbital
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
FWHM	Halbwertsbreite

Abbildungsverzeichnis

1.1	Styrolsynthese (Reaktionsgleichung).	2
1.2	3-Phasen-Modell zur Wirkungsweise von Kalium als Promotor. ¹⁰	3
1.3	Mittlere freie Weglänge von Elektronen	5
1.4	Teilschritte einer heterogen katalysierten Gasreaktion	6
2.1	Vergleich des Ablaufes einer heterogen katalysierten mit einer un- katalysierten Reaktion.	9
2.2	Energien bei der Adsorption und Desorption.	11
2.3	Schematische Darstellung von Adsorption nach LANGMUIR und KISLIUK	15
2.4	Schematischer Aufbau einer LEED-Optik (EWALD-Konstruktion ¹⁵).	17
2.5	Schematische Darstellung des XPS Prozesses	18
2.6	Schematische Darstellung der Energetik des XPS Prozesses.	19
2.7	Schwächung des Substrats nach dem LAMBERT-BEER-Gesetz.	21
2.8	Auswertung der UP-Spektren	22
2.9	Schematische Darstellung des Röntgenabsorptionsprozesses und seiner Folgeprozesse	23
2.10	Schematische Darstellung der beim Röntgenabsorptionsprozeß wich- tigen Vektoren bezüglich der Probenoberfläche.	24
2.11	Darstellung von berechneten Resonanzintensitäten in Abhängig- keit vom Einfallswinkel Θ und Verkippungswinkel α	25
3.1	Foto des Probenträgers	27
4.1	Phasendiagramm des Systems Eisen-Sauerstoff. ⁴⁴	31
4.2	a) Festkörperstruktur und b) (111)-Oberfläche des Wüstits.	32
4.3	LEED und STM-Bild einer (111)-Oberfläche des Wüstits	32
4.4	a) Festkörperstruktur und b) (111)-Oberfläche des Magnetits.	34
4.5	LEED und STM-Bild einer (111)-Oberfläche des Magnetits	34
4.6	a) Festkörperstruktur und b) (0001)-Oberfläche des Hämatits.	35
4.7	LEED und STM-Bild einer (0001)-Oberfläche des Hämatits	35
4.8	a) Festkörperstruktur und b) (001)-Oberfläche des KFeO ₂	38

4.9	a) Festkörperstruktur und b) (0001)-Oberfläche des $K_2Fe_{22}O_{34}$.	38
4.10	Ausgewählte Molekülorbitale des Wassers und des HF	41
4.11	Ausgewählte Molekülorbitale des Benzols	42
5.1	Schematische Darstellung der Präparation von unpromotierten Eisenoxidfilmen auf einem Platin(111)-Einkristall.	44
5.2	LEED und STM-Bild des epitaktischen kaliumpromotierten Eisenoxidfilms	45
5.3	SPALEED-Bilder	46
5.4	Fe 2p Spektren der sauberen Eisenoxidfilme	48
5.5	XP Spektren von a) $Fe_3O_4(111)$ verglichen mit b) kaliumpromotierter Eisenoxidfilm.	48
5.6	$K_xFe_{22}O_{34}(0001)$: Vergleich von XP Intensitäten (gemessen vs. berechnet)	49
5.7	XP Spektren (Fe 2p) von $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$ + K getempert bei den angegebenen Temperaturen.	50
5.8	XP Spektren (O 1s) von $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$ + K getempert bei den angegebenen Temperaturen.	51
5.9	XP Spektren (K 2p) von $Fe_3O_4(111)$ + K getempert bei den angegebenen Temperaturen.	52
5.10	XP Spektren (Fe 2p) von $Fe_3O_4(111)$ + K getempert bei den angegebenen Temperaturen unter 1×10^{-8} mbar Wasser.	53
5.11	XP Spektren (O 1s) von $Fe_3O_4(111)$ + K getempert bei den angegebenen Temperaturen unter 1×10^{-8} mbar Wasser.	54
5.12	XP Spektren (K 2p) von $Fe_3O_4(111)$ + K getempert bei den angegebenen Temperaturen unter 1×10^{-8} mbar Wasser.	55
5.13	Anpassung der Fe2p Signale	56
5.14	Verhältnis der XPS-Intensitäten von K 2p zu K LMM während des Temperexperiments im Vakuum.	57
5.15	Tempern: Vergleich von XP Intensitäten (gemessen vs. berechnet)	58
5.16	Modell zur Reaktion von $Fe_3O_4(111)$ mit metallischem Kalium während des Temperns im Vakuum und in 1×10^{-8} mbar Wasser.	59
5.17	UP Spektren (He I) von den Substraten: Pt(111), FeO(111), Fe, $Fe_3O_4(111)$, $\alpha-Fe_2O_3(0001)$ und $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$.	61
5.18	UP Spektren (HeII) von den Substraten: Pt(111), FeO(111), Fe, und $Fe_3O_4(111)$.	62
5.19	NEXAFS-Spektren (O K-Kante) von den Substraten: FeO(111), $Fe_3O_4(111)$ und $\alpha-Fe_2O_3(0001)$.	63
5.20	NEXAFS-Spektren (Fe $L_{2,3}$ -Kante) von den Substraten: FeO(111), $Fe_3O_4(111)$ und $\alpha-Fe_2O_3(0001)$.	65

6.1	UP-Spektren von Wasser auf FeO(111)	68
6.2	UP-Adsorbatspektren der Wasserspezies auf FeO(111).	69
6.3	O 1s XP-Spektren von Wasser auf FeO(111) aufgenommen im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht.	70
6.4	UP-Spektren von Wasser auf Fe ₃ O ₄ (111).	71
6.5	UP-Adsorbatspektren der Wasserspezies auf Fe ₃ O ₄ (111)	72
6.6	O 1s XP-Spektren von Wasser auf Fe ₃ O ₄ (111) aufgenommen im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht.	73
6.7	Adsorptionsisobaren von Wasser auf FeO(111) und Fe ₃ O ₄ (111). . .	74
6.8	Adsorptionsisobaren von Wasser auf FeO(111) und Fe ₃ O ₄ (111) bei verschiedenen Wasserpartialdrücken	74
6.9	Isostere Adsorptionswärmen von Wasser auf FeO(111)	75
6.10	Isostere Adsorptionswärmen von Wasser auf Fe ₃ O ₄ (111)	76
6.11	Anpassung der Isobaren aus Abbildung 6.8	77
6.12	Überstruktur von Wasser auf Fe ₃ O ₄ (111)	79
6.13	Adsorptionsisobaren von Fe ₃ O ₄ (111)-Filmen mit unterschiedlicher Defektkonzentration.	80
6.14	Austrittsarbeitsänderungen bei der Adsorption von Wasser auf FeO(111) und Fe ₃ O ₄ (111)	81
6.15	Adsorptionsmodelle von Wasser auf FeO(111)	84
6.16	Schematische Darstellung des Dissoziationsprozesses von Wasser auf Fe ₃ O ₄ (111)	85
6.17	Adsorptionsmodelle von Wasser auf Fe ₃ O ₄ (111)	86
6.18	Adsorption von Wasser auf Fe ₃ O ₄ (111) (NEXAFS-Rohdaten) . . .	88
6.19	NEXAFS-Asorbatspektrum von Eis	89
6.20	NEXAFS-Adsorbatspektrum von OH + H + H ₂ O	90
6.21	NEXAFS-Adsorbatspektrum von OH + H	90
6.22	NEXAFS-Asorbatspektren: Wasser auf Fe ₃ O ₄ (111).	91
6.23	UP-Adsorbatspektren von Ethylbenzol auf Eisenoxiden	93
6.24	Das NEXAFS-Spektrum von kondensiertem Ethylbenzol	95
6.25	NEXAFS-Adsorbatspektren von Ethylbenzol auf Eisenoxiden . . .	96
6.26	NEXAFS-Spektren von Ethylbenzol auf Fe ₃ O ₄ (111). Bedeckungs- abhängigkeit des Verkippungswinkels	98
6.27	UP-Spektren von Styrol auf FeO(111)	100
6.28	UP-Adsorbatspektren der Styrolspezies auf FeO(111)	100
6.29	Adsorptionsisobaren von Styrol auf FeO(111)	101
6.30	UP-Spektren von Styrol auf Fe ₃ O ₄ (111)	102
6.31	UP-Adsorbatspektren der Styrolspezies auf Fe ₃ O ₄ (111)	102
6.32	Adsorptionsisobaren von Styrol auf Fe ₃ O ₄ (111)	103
6.33	UP-Adsorbatspektren von Styrol auf Eisenoxiden	104
6.34	NEXAFS-Kondensatspektrum von Styrol	105

6.35 NEXAFS-Adsorbatspektren von Styrol auf Eisenoxiden	106
6.36 Acidität der Eisenoxidoberflächen	108
6.37 Reaktionsmechanismus	110

Abstract

Industrially, styrene production is carried out on potassium promoted iron oxide catalysts from ethylbenzene in the presence of steam. Despite the huge amount of styrene produced each year for polystyrene applications nearly nothing is known of the reaction mechanism or the active sites of the catalysts.

In order to elucidate the interaction between the catalyst and the educt and product molecules, epitaxial unpromoted and potassium promoted iron oxide model catalyst films were grown on Pt(111) single crystals. The unpromoted films FeO(111), Fe₃O₄(111) and α -Fe₂O₃(0001) as well as the potassium promoted films K_xFe₂₂O₃₄(0001) and KFeO₂ were prepared. The geometric structure of the surfaces were monitored with low energy electron diffraction including spot profile analysis (SPA-LEED). The chemical composition of the unpromoted films were characterized by photoelectron spectroscopy (UPS/XPS) and near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS). All spectra of Fe₃O₄(111) and α -Fe₂O₃(0001) agree well with spectra from iron oxide single crystals, whereas the spectra of the FeO(111) film are slightly different from spectra of single crystals, because the only two bilayer thick FeO(111) -film could not develop bulk properties. The phase composition and the formation of potassium promoted model catalysts were, for the first time, investigated in detail with XPS. The adsorption of ethylbenzene, styrene, and water on the unpromoted films was also investigated with UPS and NEXAFS techniques. When possible, thermodynamic and kinetic parameters were determined from adsorption isobars. The adsorption studies reveal the importance of the LEWIS acidity of the iron centers in the near surface region interacting with the LEWIS basic adsorbate molecules. This interaction results in a η^6 like adsorption geometry of the phenyl ring of the aromatic molecules on Fe₃O₄(111) and α -Fe₂O₃(0001) and dissociation of water on Fe₃O₄(111). On FeO(111) the limited influence of the iron center results only in physisorption. The measured isosteric heats of adsorption are in good agreement with desorption energies from the literature and they correlate linearly with the iron-oxygen layer distance in the topmost surface region. Finally, a reaction mechanism for the ethylbenzene dehydrogenation over unpromoted iron oxide catalysts is proposed.

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Schlögl und Herrn Dr. W. Weiss. Neben der Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen haben sie durch Anregungen und konstruktive Kritik sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ein weiterer Dank geht an Prof. Dr. Ch. Wöll sowie an Prof. Dr. K. Christmann für die ständige Diskussionsbereitschaft.

Sämtlichen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen „Modellkatalyse“ und „Elektronische Struktur“ möchte ich für unzählige anregende Diskussionen und die gute Zusammenarbeit danken. Allen Mitarbeitern der Abteilung Anorganische Chemie danke ich für die angenehme, freundliche Arbeitsatmosphäre und das Aufnehmen in ihre Mitte.

Meinen stets hilfsbereiten Mitarbeitern der Bibliothek, des Elektroniklabors, des Rechenzentrums, der PP&B-Gruppe, der Haustechnik, und der Werkstätten danke ich für die Unterstützung beim Lösen von diversesten Problemen.

Mein spezieller Dank gilt jedoch:

Dr. Wolfgang Ranke für die unermüdliche Geduld beim Beantworten all meiner Fragen,

Manfred Swoboda für die Unterstützung in allen technischen Fragen,

Ralf Mayer für den kontinuierlichen Support mit koffeinhaltigen Kaltgetränken,

Andreas Scheybal für die hervorragende Organisation der Badminton-Termine,

Dr. Mario Wühn für seine spezielle Art den Vorspiegel zu justieren,

sowie

Andreas Blume, Julia Wienold, Sebastian Beckmann und meiner Familie für mentale Unterstützung.

Lebenslauf



14. August 1972
ab September 1978
5. Juni 1991
ab Oktober 1991
15. März 1994
12. März 1998
- seit Mai 1998
- Geburt in Berlin (Staatsangehörigkeit: deutsch)
Schulbesuch (bis 1984 Christoph-Földerich-Grundschule, dann Hans-Carossa Oberschule (Gymnasium))
- Abitur
- Chemie-Studium an der FU-Berlin, Schwerpunkt Kristallographie
- Vordiplom in Chemie
- Diplom in Chemie, Thema der Diplomarbeit:
Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf epitaktischen Eisenoxidfilmen
- Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in der Abteilung Anorganische Chemie (Leiter: Prof. Dr. R. Schlögl) im Projekt:
Iron oxide model catalyst films: Adsorption and Catalysis

Publikationsliste

1. Y. Joseph: Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Wasser auf epitaktischen Eisenoxidfilmen; Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1998)
2. Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke, and W. Weiss: Adsorption of water on $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ studied by photoelectron and thermal desorption spectroscopy; *Surface Science* 433-435 (1999) 114-118
3. Sh. K. Shaikhutdinov, Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke, and W. Weiss: Structure and Reactivity of Iron Oxide Surfaces; *Farad. Disc.* 114 (1999) 363-380
4. Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke, M. Ritter, and W. Weiss: Adsorption of Water on $\text{FeO}(111)$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$: Identification of Active Sites for Dissociation; *Chem. Phys. Lett.* 314 (1999) 195-202
5. M. Wühn, Y. Joseph, A. Niklewski, S. Reiß, W. Weiss, and C. Wöll: NEXAFS Spectroscopy of ethylbenzene and styrene on different iron oxide surfaces; *BESSY Annual Report 1999*, BESSY, Berlin Germany (2000)
6. Y. Joseph in *Catalysis from A to Z* Cornils, Boy [Ed.]. Herrmann, Wolfgang A. [Ed.]. Schloegl, Robert [Ed.]. Wong, Chi-Huey [Ed.]. Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], (2000), p. 12, 15, 131, 146, 251, 540
7. Y. Joseph, W. Ranke, and W. Weiss: Water on $\text{FeO}(111)$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$: Adsorption behavior on different surface terminations; *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3224-3236
8. M. Wühn, Y. Joseph, P. Bagus, A. Niklewski, S. Reiß, R. Püttner, M. Martins, W. Weiss, G. Kaindl, and Ch. Wöll: The electronic Structure and orientation of Styrene adsorbed on $\text{FeO}(111)$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - A spectroscopic investigation; *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7694-7701

9. Y. Joseph, M. Wühn, A. Niklewski, W. Ranke, W. Weiss, Ch. Wöll, and R. Schlögl: Interaction of ethylbenzene and styrene with iron oxide model catalyst films at low coverages: A NEXAFS study; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 5314-5319
10. Y. Joseph, G. Ketteler, C. Kuhrs, W. Ranke, W. Weiss, and R. Schlögl: On the preparation and composition of potassium iron oxide model catalyst film; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4141-4153