

Kapitel 1

Motivation

Eisenoxide spielen in unserem täglichen Leben eine wichtige Rolle. Sie kommen in der unbelebten Natur als die Mineralien Hämatit oder Magnetit vor.¹ In der belebten Natur sind Eisen-Sauerstoff-Verbindungen ebenfalls essentiell. Im Hämoglobin² sorgt die eisenhaltige Häm-Gruppe für einen Sauerstofftransport im menschlichen Körper von den Lungen zu den Organen, wo er benötigt wird.

In technischen Anwendungen sind Eisenoxide ebenfalls wichtig. Sie werden aufgrund ihrer intensiven Färbung häufig als Pigmente¹ und wegen ihren magnetischen Eigenschaften als Tonträgermaterialien³ eingesetzt. Einige der Anwendungen beruhen auf der Oberflächenchemie dieser Materialien. Hierzu gehört u. a. der Einsatz von Eisenoxiden als Katalysatormaterialien.⁴ Gegenstand bei der Untersuchung zur Korrosion von Eisen ist ebenfalls häufig die Oberflächenchemie der Oxide.

1.1 Katalyse

Schon seit über 100 Jahren werden in industriellen Prozessen Katalysatoren eingesetzt. Heute werden ca. 80% der produzierten Chemikalien unter Zuhilfenahme von Katalysatoren hergestellt.⁵ Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Reinigung von Auto- und Industrieabgasen mittels Katalysatoren.

Katalysatoren bewirken eine Beschleunigung einer chemischen Reaktion durch Änderung des Reaktionsweges ohne selbst entscheidend verbraucht zu werden und beeinflussen auch die Selektivität einer Reaktion. Der genaue Reaktionsmechanismus einer katalytischen Reaktion ist jedoch meist unbekannt. Lediglich bei einigen wenigen Reaktionen war es möglich, einen Einblick in die Prozesse auf atomarer Ebene zu erhalten oder eine Struktur-Reaktivitäts-Beziehung zu bestimmen.⁶

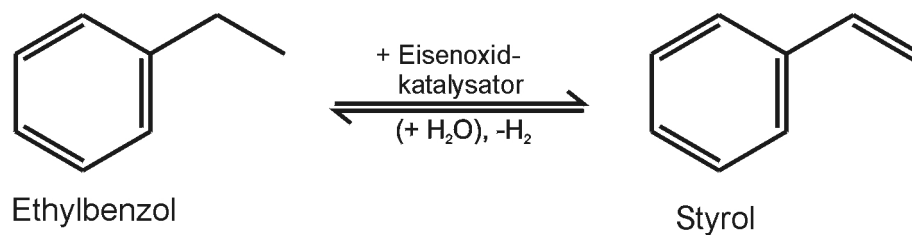


Abbildung 1.1: Styrolsynthese (Reaktionsgleichung).

Ein katalytischer Prozess, bei denen Eisenoxide eine wichtige Rolle spielen ist die Styrolsynthese aus Ethylbenzol(EB).⁷ Es werden jährlich ca. 20 Millionen t Styrol(St) weltweit produziert,⁸ das hauptsächlich in der Kunststoffindustrie benötigt wird. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine reversible, endotherme Reaktion ($\Delta H = 129.4 \text{ kJ/mol}^9$). Nebenreaktionen sind die Bildung von Benzol und Toluol durch Dealkylierung und Hydrodealkylierung sowie die Bildung von Koks.

Die Styrolsynthese wird industriell bei 870 K und Atmosphärendruck durchgeführt. Das Reaktionsgemisch enthält Ethylbenzol und Wasser im Verhältnis 1:5.⁷ Es wird angenommen, daß Wasser aus verschiedensten Gründen die Produktbildung unterstützt:

- Es reduziert durch Verdünnung den Eduktpartialdruck.
- Es führt einen Teil der benötigten Reaktionswärme zu.
- Es unterstützt den Abbau von Koks (Kohlevergasung und Wassergas-Shift-Reaktion).
- Es stabilisiert die aktive Eisenoxidstöchiometrie unter Reaktionsbedingungen.

Der technische Katalysator wird mit Kalium (10%) und anderen Promotoren wie Cr, Ca, Al, V, W oder Li durch kalzinieren von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit K_2O oder K_2CO_3 und den jeweiligen Metalloxiden bei 1200 K dargestellt. Die Zugabe von Kalium soll die Aktivität steigern, und die Verkokung des Katalysators durch Katalysieren der Abbaureaktionen vermindern. Die anderen Promotoren sollen im wesentlichen die Strukturstabilität und die Selektivität verbessern.

Als aktiver Katalysator wurde in der Literatur ein 3-Phasenmodell postuliert.¹⁰ Hierbei soll Fe_3O_4 als Substrat für die Kalium-Speicherphase ($\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$) dienen, die wiederum die Bildung von KFeO_2 , der aktiven Phase, fördert. Das Modell postuliert eine Langzeitdeaktivierung aufgrund der Bildung von Fe_3O_4 und KOH und deren räumliche Segregation. Außerdem wird eine Kurzzeitdeaktivierung durch

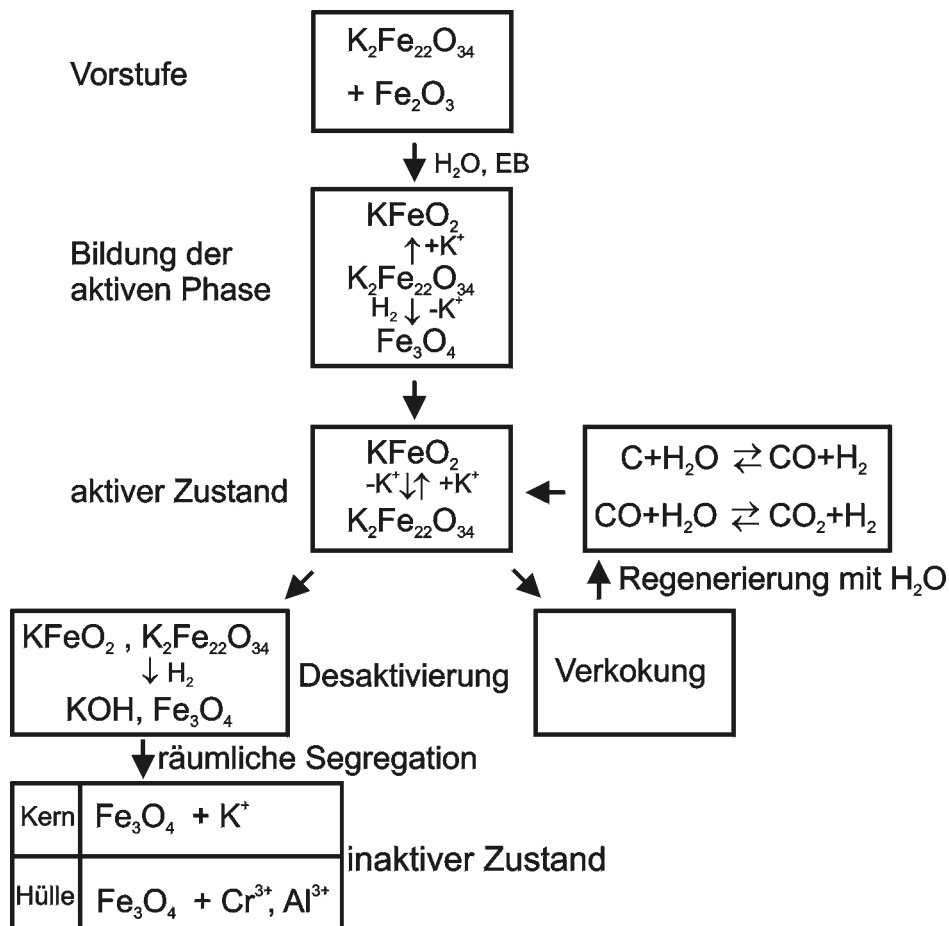


Abbildung 1.2: 3-Phasen-Modell zur Wirkungsweise von Kalium als Promotor.¹⁰

die Bildung von Koks auf der Katalysatoroberfläche vorgeschlagen, die durch die Wasserzugabe im Reaktionsgas (Kohlevergasung, Wassergasshiftreaktion) vermindert werden soll. Dieses 3-Phasen Modell ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

Die ersten kinetischen Studien¹¹ beschrieben diese Reaktion als eine unimolekulare Reaktion mit einer LANGMUIR-HINSHWOOD-Kinetik. Das aktive Zentrum sollte für alle Reaktionen das Gleiche sein. Spätere Untersuchungen¹²⁻¹⁴ bestätigten diese Kinetik, postulierten aber unterschiedliche Reaktionszentren.

1.2 Oberflächenphysik

Viele physikalische und chemische Eigenschaften von Festkörpern werden wesentlich durch ihre Oberfläche bestimmt.¹⁵ Im einfachsten Fall eines idealen einkristallinen Festkörpers läßt sich die Oberfläche durch die obersten Atomlagen beschreiben. Diese Schicht weist eine endliche Dicke auf, innerhalb derer der Übergang vom 3-dimensional periodischen Festkörper in das Vakuum oder in die Gasphase erfolgt. Daher findet man aufgrund der fehlenden 3-dimensionalen Periodizität an der Oberfläche im Vergleich zum Festkörper strukturelle Änderungen in den Atompositionen. Solche Relaxationen oder Rekonstruktionen der Oberfläche können die Eigenschaften eines Festkörpers entscheidend beeinflussen. Die genaue Struktur einer Festkörperoberfläche ist daher von Interesse. Die Untersuchung der Wechselwirkung einer Oberfläche mit anderen Atomen, Clustern oder Molekülen kann Rückschlüsse auf das Kristallwachstum oder Adsorptionsprozesse, und damit die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche, geben.¹⁶

Um Oberflächen untersuchen zu können sind zwei Voraussetzungen nötig. Erstens muß gewährleistet sein, daß die Oberfläche sich über längere Zeit genügend sauber, d. h. adsorbatfrei, präparieren läßt. Dies wird durch den Einsatz von Ultrahochvakuumtechniken (UHV) realisiert. Und zweitens muß die verwendete spektroskopische Methode oberflächenempfindlich sein, d. h. die in den Festkörper eindringenden oder die vom Festkörper ausgesendeten Teilchen (Elektronen, Photonen, Atome oder Ionen) dürfen nur eine möglichst kurze Strecke im Festkörper zurücklegen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Techniken, der Photoelektronenspektroskopie (UPS/XPS), der Röntgenabsorption im Nahkantenbereich (NEXAFS) und der Beugung langsamer Elektronen (LEED) wird die Oberflächenempfindlichkeit durch die Eindring- bzw. Ausdringtiefe der verwendeten Elektronen gewährleistet. Diese ist durch die mittlere freie Weglänge λ von Elektronen im Festkörper begrenzt.¹⁷ λ ist abhängig von der Energie der Elektronen. Diese empirisch gefundene Abhängigkeit ist in Abbildung 1.3 dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit zur Realisierung der Oberflächenempfindlichkeit ist es, Methoden anzuwenden, die bei Adsorptionsuntersuchungen selektiv nur das Adsorbat untersuchen, so daß Rückschlüsse auf die Oberflächenchemie möglich sind. Im Vergleich zu Metall oder Halbleiteroberflächen sind Oxidoberflächen noch relativ wenig untersucht.¹⁸ Dies beruht vorrangig auf der strukturellen Komplexität sowie auf der schlechten Handhabbarkeit von Oxideinkristallen. Diese sind häufig nicht nur mit Fremdatomen verunreinigt und mechanisch spröde, sondern aufgrund ihrer meist schlechten elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten schwierig zu untersuchen. Es kann dadurch zu Aufladungsproblemen bei Verwendung von elektronenspektroskopischen Techniken, sowie zum Auftreten von Temperaturgradienten und damit zu Problemen bei der Temperaturmessung kommen.

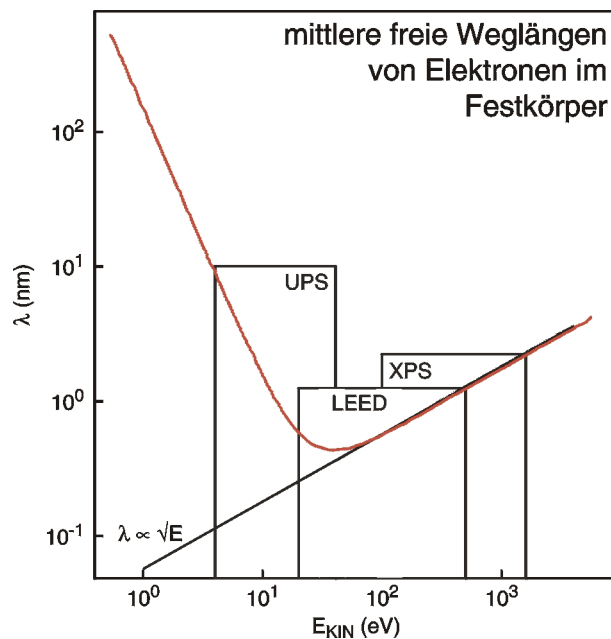


Abbildung 1.3: Mittlere freie Weglänge von Elektronen λ in Abhängigkeit von ihrer Energie,¹⁷ sowie Einsatzbereiche der verwendeten Methoden.

Diese Probleme können weitgehend umgangen werden, wenn dünne Oxidfilme auf Metallsubstraten anstatt Oxideinkristallen verwendet werden. Diese können durch Oxidation des entsprechenden Metalleinkristalls oder durch heteroepitaktisches Aufwachsen auf einem Fremdsubstrat präpariert werden. Die letztere Methode bietet den Vorteil, daß die Dicke und Stöchiometrie des Oxidfilmes genau definiert werden kann und kein Sauerstoffgradient im Material auftritt.

1.3 Modellkatalytischer Ansatz

Reale heterogen katalysierte Reaktionen setzen sich aus mehreren Teilschritten zusammen. Neben der eigentlichen chemischen Reaktion sind Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge aufgrund der Katalysatormorphologie für die Gesamtreaktion von Bedeutung. Diese Teilschritte sind in Abbildung 1.4a) und 1.4b) verdeutlicht.

Diese Teilschritte sind:

1. Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht zum Katalysator

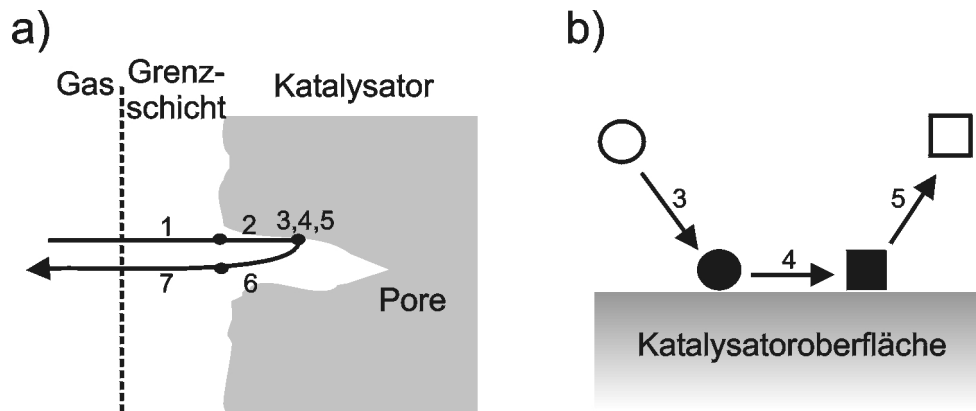


Abbildung 1.4: Teilschritte einer heterogen katalysierten Gasreaktion. a) makrokinetische Teilschritte.⁵ b) mikrokinetische Teilschritte.

2. Diffusion der Edukte in die Poren des Katalysators (Porendiffusion)
3. Adsorption der Edukte an der inneren Oberfläche der Poren
4. Ablauf der chemischen Reaktion an der Katalysatoroberfläche
5. Desorption der Produkte von der Oberfläche des Katalysators
6. Diffusion der Produkte aus dem Poreninneren
7. Diffusion der Produkte durch die Grenzschicht

Verwendet man nun einen Einkristall als Modellkatalysator können Prozesse, die aufgrund der Morphologie eines realen Katalysators entstehen (Makrokinetik), weitgehend vernachlässigt werden. Es sind dann nur noch mikrokinetische Prozesse (Adsorption, Reaktion und Desorption) wichtig. Informationen über Adsorption und Desorption sind mit oberflächenphysikalischen Methoden gut zugänglich. Man muß hier jedoch beachten, daß man zur Anwendung dieser Methoden das UHV benötigt, also in einem anderen Druckbereich als die reale Katalyse arbeitet. Unter diesen niedrigen Drücken können sich die Adsorptions- und die Materialeigenschaften von denen unterscheiden, die unter realen katalytischen Bedingungen vorliegen („pressure gap“, „materials gap“). Resultate die bei solchen UHV-Untersuchungen erzielt werden, dürfen daher nicht immer unmittelbar mit den katalytischen Ergebnissen korreliert werden.

1.4 Vorarbeiten und Vorgehensweise

Die Bildung unpromotierter Eisenoxidfilme durch epitaktisches Wachstum auf Platin-Einkristallen in Abhängigkeit der Parameter während der Präparation ist in der Literatur^{19–21} gut untersucht (vgl. Kapitel 5). Die Struktur des FeO(111)- und des Fe₃O₄(111)-Filmes war zu Beginn der Arbeit bekannt.²² Der FeO(111)-Film ist sauerstoffterminiert, während der Fe₃O₄(111)-Film auch Eisen in seiner obersten Lage aufweist (vgl. Kapitel 4.1.1). Weiterhin waren an diesen Filmen thermodesorptionsspektroskopische Experimente (TDS) von Ethylbenzol durchgeführt worden.²³ Diese Untersuchungen zeigten in Übereinstimmung mit Adsorptionsmessungen unterschiedliche Adsorptionszustände.²⁴ Erste Reaktionsexperimente unter vermindertem Druck zeigten, daß nur defektreiche α -Fe₂O₃(0001)-Filme in der Lage waren, Ethylbenzol zu Styrol umzusetzen. Defektarme α -Fe₂O₃(0001)-, Fe₃O₄(111)- oder FeO(111)-Filme waren hingegen katalytisch inaktiv. Im Rahmen einer vorangehenden Diplomarbeit wurden Vorarbeiten zur Untersuchung der Wasseradsorption auf FeO(111) und Fe₃O₄(111) durchgeführt.²⁵ Parallel zu dieser Arbeit wurden die Reaktionsergebnisse mit Untersuchungen an einem Einkristallflußreaktor bestätigt,²⁶ und erstmals ein K-promotierter Eisenoxidfilm hergestellt.²⁷ Die Struktur von α -Fe₂O₃(0001)^{28,29} wurde intensiver untersucht und Thermodesorptionsmessungen an FeO(111), Fe₃O₄(111), α -Fe₂O₃(0001) und dem K-promotierten Film von Ethylbenzol und Styrol durchgeführt. Hier wurden auf dem FeO(111) nur physisorbierte (β) und kondensierte(α) Ethylbenzol- und Styrol-Spezies beobachtet, während auf den anderen Filmen noch zusätzlich chemisorbierte Zustände(γ) beobachtet wurden. Aus diesen Messungen wurden Desorptionsenergien für die einzelnen Spezies bestimmt (vgl. Tabelle 6.3) und durch Extrapolation die relativen Bedeckungen bei realkatalytischen Bedingungen (T = 873K, p(EB)=p(St)=200 mbar bzw. p(EB)=p(St)=100 mbar (Koadsorption)) ermittelt.²⁷ Die Ergebnisse dieser Extrapolation sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt.

Oxide	β		γ		γ , Koadsorption	
	$\Theta_{r,EB}$	$\Theta_{r,St}$	$\Theta_{r,EB}$	$\Theta_{r,St}$	$\Theta_{r,EB+St}$	$\Theta_{r,EB}/\Theta_{r,St}$
FeO(111)	0.01	0.01	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄ (111)	0.01	0.01	0.92	1.00	1.00	0.004
α -Fe ₂ O ₃ (0001)	0.01	0.01	0.37	0.29	0.35	1.3
K-prom. Film	0.01	0.01	0.25	0.06	0.18	5.0

Tabelle 1.1: Relative Bedeckungen von physisorbiertem und chemisorbierten Ethylbenzol (EB) und Styrol (St) auf den verschiedenen Eisenoxid-Filmen bei realkatalytischen Bedingungen.

Sie zeigen, daß bei Reaktionsbedingungen der Fe₃O₄(111) -Film vollständig mit

Styrol-Chemisorbat bedeckt ist, während der α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ - und der K-promotierte Film nur zum Teil mit einem Gemisch aus Ethylbenzol und Styrol bedeckt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten erst die unpromotierten adsorbatfreien Filme $\text{FeO}(111)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ spektroskopisch charakterisiert und die Natur des K-promotierten Films untersucht werden. Anschließend sollten durch Messen von Adsorptionsisobaren im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht (mittels Photoelektronenspektroskopie) Aussagen zur Thermodynamik und Kinetik der Adsorption von Wasser, Ethylbenzol und Styrol auf diesen Substraten getroffen sowie die elektronische Struktur der Adsorbate im Vergleich zu den Molekülen in der Gasphase untersucht werden. Diese Unterschiede in der elektronischen Struktur geben Informationen über die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat. Die ermittelten thermodynamischen und kinetischen Parameter können mit denen aus den Thermodesorptionsmessungen verglichen werden. Die Messungen mit Wasser als Adsorbat können außerdem Aufschluß über die Säure-Base Eigenschaften der Oberflächen sowie die Adsorptionszentren geben. Zusätzlich erhält man aus den Adsorptionsisobaren von Ethylbenzol und Styrol Informationen über die Bedingungen (Druck und Temperatur), die zum Einstellen der realkatalytischen Bedeckungen (s. o.) notwendig sind. Bei diesen Bedeckungen sollte dann die Adsorptionsgeometrie von Ethylbenzol und Styrol mittels NEXAFS bestimmt werden. Hier können die unbesetzten Zustände der Adsorbate mit denen der Moleküle in der Gasphase verglichen werden, um ebenfalls Informationen über die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat zu erhalten. Aus allen ermittelten Informationen dieser Arbeit sollte dann, in Kombination mit den Ergebnissen aus den Vorarbeiten (Kapitel 1.4) ein Reaktionsmechanismus für die Styrolsynthese abgeleitet werden können.