

1. Einleitung: Chemische Prozesse an Oberflächen

1.1 Allgemeine Einführung

Als Oberfläche bezeichnet man die Grenzfläche eines kondensierten Materials zu einer anderen Phase. Mit der reduzierten Dimensionalität einer Oberfläche sind eine Reihe physikalische und chemische Eigenschaften verbunden, deren gezielte Ausnutzung für eine Vielzahl an technischen Anwendungen eine Rolle spielen. Da einem Festkörper an der Oberfläche die Bindungspartner in einer Richtung fehlen, tendiert dieser dazu, diesen ungesättigten Zustand zu vermeiden. Dies hat Auswirkungen auf die geometrische, elektronische und magnetische Struktur der Oberflächenregion, die als Antwort auf die niedrigere Koordination stark verändert sein kann (Relaxationen, Rekonstruktionen). Auch die chemische Reaktivität ist stark verändert, die Oberfläche neigt dazu, ungesättigte Bindungsstellen durch Adsorption von Molekülen oder Atomen aus der Gasphase abzusättigen. Dies ist einer der entscheidenden Reaktionsschritte in einer der wichtigsten technologischen Prozesse, der heterogenen Katalyse [1]. Jede chemische Veränderung eines Materials erfordert einen Materieaustausch, der irgendwann im Verlauf der chemischen Reaktion über die Oberfläche vermittelt werden muss. Ein wichtiges Feld der Oberflächenchemie, bei dem derartige Phasenumwandlungen eine Rolle spielen, sind beispielsweise Korrosionsprozesse [2,3]. Ein kontrovers diskutiertes Beispiel aus der Biochemie, bei dem spezifische Adsorptionswechselwirkungen eine Rolle gespielt haben könnten, ist die enantioselektive Adsorption von Aminosäuren an Mineraloberflächen (z.B. Pyrit, Calciumcarbonat) für den enantioselektiven Aufbau der lebenden Materie [4,5].

Eisenoxide sind weit eingesetzte Verbindungen mit zahlreichen Anwendungen in magnetischen Aufzeichnungsmedien, als Pigmente oder in der heterogenen Katalyse [6]. Alltägliche Beispiele, bei deren Herstellung Eisenoxide eine entscheidende Rolle spielen, sind in Abb. 1.1.1 gezeigt. Die älteste Verwendung ist der Einsatz als Farbstoff, z.B. in den ca. 15 000 Jahre alten Höhlenmalereien von Lascaux oder für den Außenanstrich von Häusern (Abb. 1.1.1c) [6]. Nach TiO_2 sind Eisenoxide die am zweitmeisten hergestellten Farbpigmente (11% der Weltproduktion 1989 [6]). Als Pigment wird vor allem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eingesetzt.

In magnetischen Aufzeichnungsmedien werden Informationen in kleinen magnetischen Domänen (meist nadelförmigen (acicularen) Partikeln) gespeichert. Verwendet werden vor allem die Spinell-Ferrite Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [6]. Der Magnetismus von Magnetit (Fe_3O_4) ist bereits seit ca. 500 n.Chr. bekannt. Als Pigment wird $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial zur Datenspeicherung verwendet (Disketten, Tonbänder; mit CoFe_2O_4 -Zusätzen auch für

Videokassetten, Abb. 1.1.1b). Substituierte Spinell-Ferrite werden auch für Ablenkmagneten in Fernsehrohren, in Mikrowellengeräten, der Radartechnik oder Dynamos verwendet.

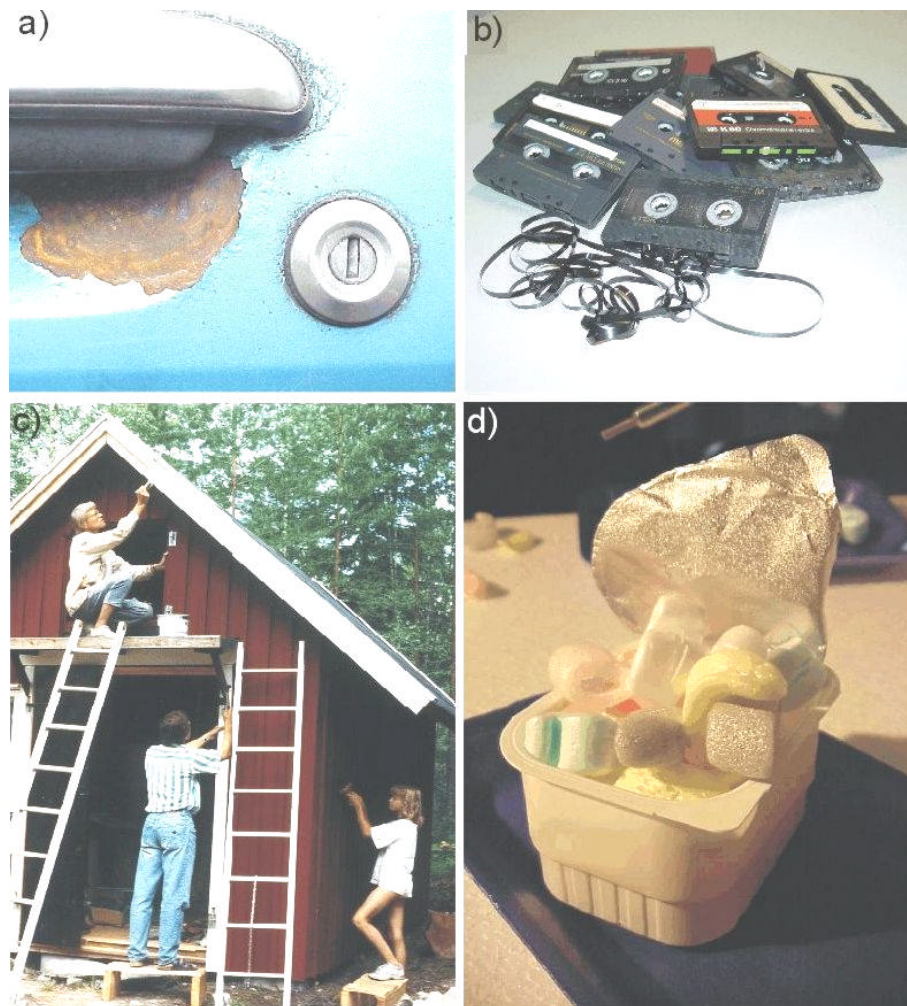


Abb. 1.1.1: Beispiele für alltägliche Dinge, bei deren Herstellung Eisenoxide eine entscheidende Rolle spielen: **(a)** Gerostete Türklinke eines Autos. **(b)** Magnetische Speichermedien wie Audiokassetten. **(c)** Mit Hämatit- ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Farbe gestrichenes Haus in Schweden. **(d)** Joghurtbecher aus Polystyrol. Styrol wird hergestellt, indem Ethylbenzol an Eisenoxid-Katalysatoren dehydriert wird.

Die wichtigsten katalytischen Reaktionen, in denen Eisenoxide eine Rolle spielen, sind die Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff, die Wassergasshift-Reaktion, die Fischer-Tropsch-Synthese (Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus CO und Wasserstoff), die Gasphasenoxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen, sowie die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol [6-9]. Jährlich werden ca. 20 Millionen Tonnen Styrol produziert, hauptsächlich für die Kunststoffindustrie (Abb. 1.1.1d).

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist auch ein vielversprechender Kandidat als Photoanode, da seine Bandlücke im Bereich des Sonnenlicht-Spektrums liegt und es eine säurestabile, einfach und billig präparierbare Verbindung ist [10,11].

Darüber hinaus sind Eisenoxide von hohem Interesse im Hinblick auf Korrosions- und Oxidationsprozesse von Eisen oder Stahl (Abb. 1.1.1a). Diese Prozesse werden durch die Oberfläche vermittelt. Die Struktur der Korrosionsprodukte hängt stark von Umgebungsvariablen wie der Temperatur, dem pH-Wert bzw. Partialdruck einer Sauerstoff- oder Wasseratmosphäre ab [2,3].

Neben den durch technische Anwendungen motivierten Untersuchungen an Eisenoxidoberflächen sind Strukturuntersuchungen an Oxidoberflächen auch durch zahlreiche grundlegende Fragen der Festkörperchemie interessant. Aus strukturemischer Sicht sind dabei insbesondere sogenannte polare Oxide von hohem Interesse, dies sind Verbindungen bei denen aufgrund der unterschiedlichen Partialladungen der Sauerstoff- und Metallatome bestimmte kristallografische Terminierungen aufgrund elektrostatischer Stabilitätskriterien nicht stabil sein sollten (vgl. Kap. 2.5). Eine damit zusammenhängende Frage betrifft das Problem, ob polare Oberflächenterminierungen überhaupt sauber präpariert werden können, oder ob beispielsweise (durch die meisten Strukturuntersuchungen nicht nachweisbare) Wasserstoffspezies mit der Oberfläche zu einer hydroxilierten Oberfläche reagieren [12]. Dementsprechend gibt es auch noch relativ wenig systematische Studien dazu, wie sich die Veränderung von Umgebungsvariablen wie Gaspartialdrücke oder Temperatur auf die Oberflächenstruktur auswirkt, obwohl derartige Untersuchungen auch aus katalytischer Sicht wegen der Druck- und Materiallücke (s.u.) ein dringendes Anliegen sind [3]. Auch die Herstellung immer kleinerer Strukturen und von ultradünnen Filmen ist von grundlegendem Interesse, da die Eigenschaften derartiger „Nanostrukturen“ nicht mehr mit festkörperphysikalischen Konzepten wie z.B. dem Bändermodell erklärt werden können und noch weitgehend unbekannt ist, wie sich kollektive Eigenschaften wie die elektronische und magnetische Struktur verändern. Hier sind grundlegend neue Erkenntnisse über den Aufbau der Materie zu erwarten. Aus chemischer Sicht besteht eine der interessantesten Aufgaben darin, die chemische Reaktivität jedes einzelnen Strukturelements einer Oberfläche zu identifizieren. Eine zunehmende Bedeutung wird der Untersuchung dynamischer Prozesse zukommen. Durch Verwendung der Zwei-Photonen Laser Technik („Femtosekundenchemie“) kann der untersuchte Zeitbereich bis in den Bereich ultraschneller chemischer und biochemischer Reaktionen verschoben werden [13]. Bei chemischen Prozessen (z.B. Katalyse) bietet sich die Verwendung von *in-situ* Techniken an [14].

1.2 Oxid-Modellkatalysatoren für die Dehydrierung von Ethylbenzol

Die Aufklärung von katalytischen Reaktionen ist äußerst komplex und erfordert eine interdisziplinäre Herangehensweise, die Kenntnisse aus Festkörperphysik, -chemie, Materialwissenschaften, Thermodynamik, Kinetik, Quantentheorie, technischer Chemie und präparativer Chemie erfordert. Aus diesem Grund versucht man geeignete, vereinfachte Modellsysteme zu entwickeln oder die komplexen Reaktionen in ihre Einzelschritte (z.B. Adsorption und Desorption) aufzuteilen.

Bei dem in dieser Arbeit gemachten Ansatz werden oberflächenphysikalische Methoden auf gut definierte Katalysatormodelle angewendet. Oberflächenphysikalische Methoden zeichnen sich durch ihre hohe Oberflächenempfindlichkeit, sowie häufig auch durch besonders hohe Auflösungen (z.B. Rastertunnelmikroskop) aus, die Informationen über die elektronische und geometrische Struktur einer Oberflächenregion liefern können. Die Kombination von Hochdruck-Reaktorstudien mit oberflächenanalytischen Methoden im Ultra-Hochvakuum (UHV) geht auf die Arbeiten von Somorjai und Mitarbeitern zurück [15,16] und wurde später von Goodman et al. vertieft [17,18]. Diese Autoren konnten zeigen, dass die Aktivität und Selektivität von Metalleinkristall-Katalysatoren für Methanierungs- und Fischer-Tropsch Synthesen direkt mit großflächig geträgerten Katalysatoren vergleichbar sind. Die Arbeitsgruppen von Ertl und Norskov konnten zeigen, dass sich Reaktionskinetiken theoretisch vorhersagen lassen, indem kinetische Parameter zur Hilfe genommen werden, die aus UHV-Messungen an Einkristallen gewonnen wurden [19,20]. Die Kombination von Rastersondentechniken mit anderen oberflächenanalytischen Methoden konnten einen wesentlichen Beitrag dazu leisten, aktive Zentren von wenigen, relativ einfachen katalytischen Reaktionen auf atomarer Ebene zu ermitteln [21,22]. Eine Aufklärung von katalytischen Reaktionen ohne begleitende detaillierte theoretische quantenchemische Rechnungen [3,23] oder ohne die Kombination mit *in-situ* Experimenten [14] besitzt aber stets nur modellhaften Charakter.

Die meisten oberflächenanalytischen Techniken nutzen die Wechselwirkung von Elektronen mit der Probe aus (Beugung, Absorption), um Informationen über die Oberflächenregion zu erhalten. Die zu untersuchende Probe muss daher eine ausreichende Leitfähigkeit besitzen, da sich sonst die Probe unter ständigem Elektronenbeschuss aufladen würde. Um dieses Aufladungsproblem zu umgehen wurden eine Reihe von Modellsystemen entwickelt, die im folgenden kurz vorgestellt werden.

Oxid-Einkristalle können dann mit elektronenspektroskopischen Methoden untersucht werden, wenn das Oxid eine ausreichende Leitfähigkeit besitzt wie z.B. Fe_3O_4 . Dies ist bei

den meisten Metalloxiden aber nicht der Fall. Indem gezielt Defekte eingeführt werden (durch Sputtern oder Heizen bei hohen Temperaturen) können Defekte erzeugt werden, die eine ausreichende Leitfähigkeit auch in weniger leitfähigen Oxiden erzeugen, wie z.B. TiO_2 [24]. Auch die Dotierung mit Fremdatomen kann eine ausreichende Leitfähigkeit erzeugen, z.B. mit Ge bei Fe_2O_3 [25].

Ein anderer Weg, eine ausreichende Leitfähigkeit herzustellen, ist das epitaktische Wachstum des Oxids auf einem metallisch leitenden Substrat [26]. Durch diese Vorgehensweise lassen sich zudem sehr saubere, definierte Filme mit einer begrenzten Stoffmenge erhalten, so dass Diffusionslimitierungen bei Phasenumwandlungen nicht so stark ins Gewicht fallen. Als nächster Schritt in der Annäherung an den komplexen Katalysator besteht die Möglichkeit, einkristalline Oxidfilme mit anderen Metallen zu promotieren, wie es auch in dieser Arbeit gemacht wurde. Eine andere Möglichkeit besteht in der Abscheidung von Metallpartikeln [27,28], ein derartiges System modelliert dann einen auf einem Oxid geträgerten Metallkatalysator. Durch Verwendung eines organischen selbstorganisierten Monolagenfilms können sogar recht komplexe Modellkatalysatorfilme wie sulfatierte Zirkonoxide hergestellt und elektronenspektroskopisch untersucht werden [29].

Mit wenigen Ausnahmen (z.B. Rastersondentechniken, optische Techniken) lassen sich oberflächenanalytische Methoden nur unter Ultrahochvakuum anwenden, da die Sonden (z.B. Elektronen oder elektromagnetische Strahlung) mit einer Gasatmosphäre wechselwirken und bei höheren Drücken keine oder stark verfälschte Informationen über die Oberflächenregion liefern können. Ein Nachteil des „Ultrahochvakuum-Ansatzes“ in der Katalyseforschung besteht daher darin, dass er nur begrenzt Aussagen über katalytische Reaktionen liefern kann, die in der Regel im (Kilo-)bar Druckbereich bei Temperaturen von mehreren Hundert Grad Celsius durchgeführt werden. Das Verhalten und die Struktur des Katalysators bei diesen Bedingungen ist mit hoher Wahrscheinlichkeit deutlich anders als im Ultrahochvakuum ($10^{10} \dots 10^{-6}$ mbar), und diese Diskrepanz ist bekannt als die „Drucklücke“ (*pressure gap*). Im Ultrahochvakuum lassen sich relativ exakte Informationen über elektronische und strukturelle Eigenschaften des Katalysators inklusive Adsorbaten sowie kinetische Parameter zu Adsorptions- und Desorptionsprozessen erhalten. Es muss aber immer geprüft werden, ob eine Extrapolation auf katalytisch relevante Bedingungen möglich ist. Katalysatoren werden zudem in der Regel nicht als einkristalline Materialien eingesetzt, sondern sind deutlich komplexer (mesoporös, nanokristalline Partikel, amorph, aus mehreren Phasen zusammengesetzt, usw.), und zusätzlich zu der „Drucklücke“ besteht eine „Materiallücke“ (*materials gap*). Wenn der ursprünglich eingesetzte Katalysator den katalytischen

Bedingungen ausgesetzt wird, kann sich dessen Struktur und Eigenschaften verändern (z.B. während sogenannter Induktionsperioden), und daher sind die Druck- und die Materiallücke normalerweise miteinander gekoppelt. Darüber hinaus spielen zusätzlich in vergleichsweise kleinen Mengen eingesetzte Stoffe wie Promotoren eine wichtige Rolle, um die Selektivität oder Ausbeute einer katalytischen Reaktion zu beeinflussen. Relativ wenig ist darüber bekannt, was einen zugesetzten Stoff zu einem Promotor oder einem Katalysatorgift macht.

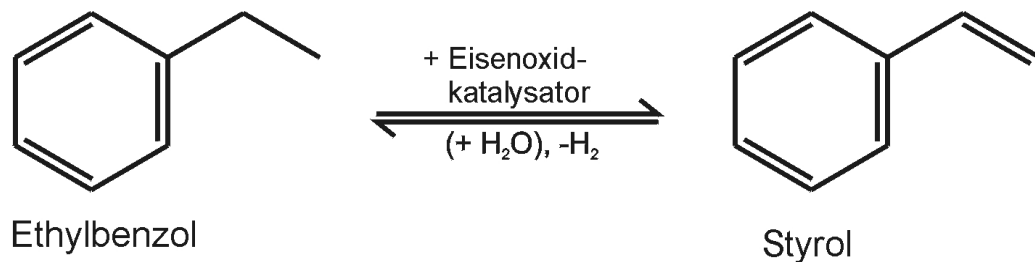


Abb. 1.2.1: Reaktionsgleichung der Styrolsynthese durch Dehydrierung von Ethylbenzol.

Als Testreaktion wurde in unserer Gruppe die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol ausgewählt (Abb. 1.2.1). Der technische Eisenoxid-Katalysator wird mit 10% Kalium (und anderen Promotoren wie Cr, Ca, Al, V, W oder Li) versetzt und durch Kalzinieren von α -Fe₂O₃ mit K₂O oder K₂CO₃ dargestellt. Die Reaktion von Ethylbenzol zu Styrol ist endotherm ($\Delta H = 124.9$ kJ/mol). Die technische Reaktion wird mit einem Ethylbenzol-Wasser Verhältnis von 1:5 bis 1:12 bei 870-930 K durchgeführt [30]. Verschiedene Rollen des Wassers wurden diskutiert: Die Anzahl der Moleküle nimmt bei dieser Reaktion zu, was das Gleichgewicht durch Verdünnung der Gasatmosphäre auf die Produktseite verschiebt. Das Wasser kann Reaktionswärme für die endotherme Reaktion zuführen. Es kann kohlenstoffhaltige Ablagerungen von der Katalysatoroberfläche entfernen. Der sich bildende Wasserstoff wird verdünnt, damit wird eine schnelle Reduzierung der Eisenoxidphasen verhindert.

Als aktiver Zustand des Katalysators wird eine KFeO₂ Verbindung diskutiert, die sich auf einem Kern bildet, der aus K₂Fe₂₂O₃₄ besteht [31]. Eine Langzeitdeaktivierung geschieht durch die Bildung und räumliche Segregation von Fe₃O₄ und KOH. Das K₂Fe₂₂O₃₄ dient als ein Kaliumspeicher für die aktive KFeO₂ Phase. Eine Kurzzeitdeaktivierung durch eine Verkokung der Oberfläche wird durch das Wasser im Reaktionsgas (Kohlevergasung, Wassergasshiftreaktion) vermindert. Dieses Katalysemodell ist in Abb. 1.2.2 dargestellt.

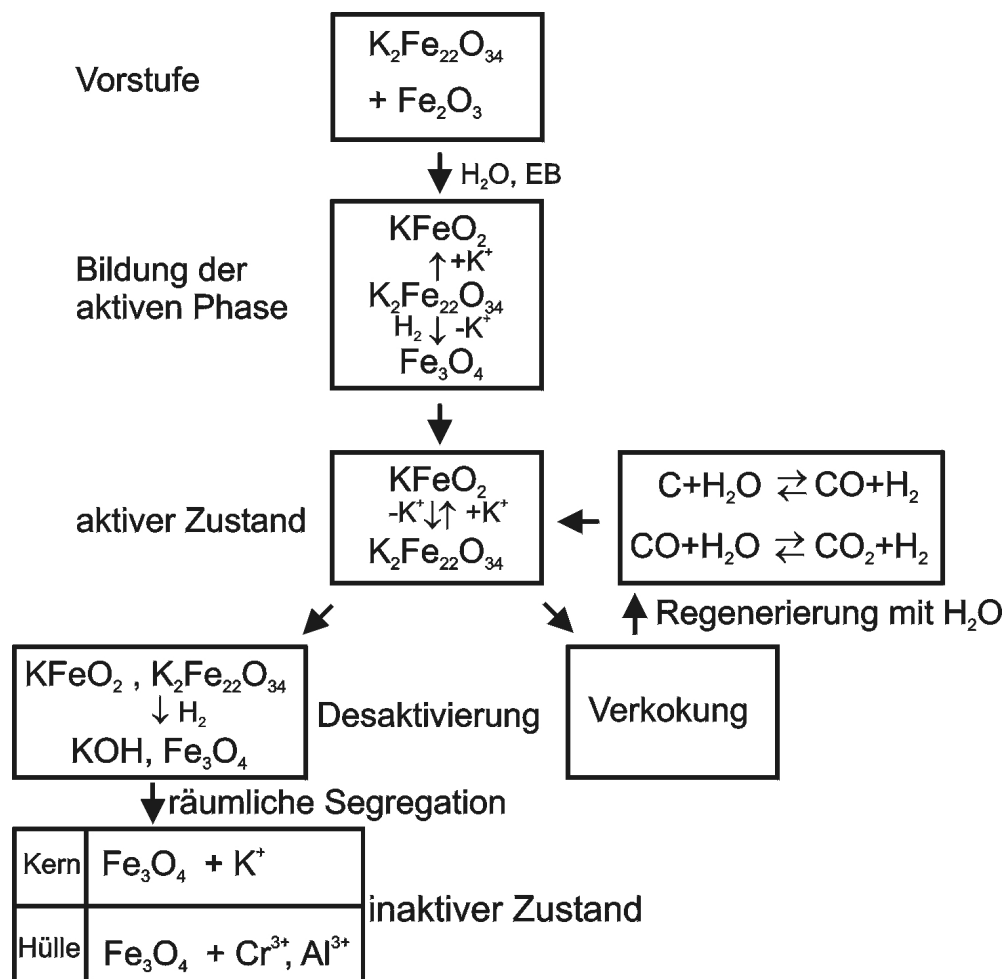


Abb. 1.2.2: Modell zur Wirkungsweise des kaliumpromotierten Eisenoxidkatalysators für die Dehydrierung von Ethylbenzol [31].

Kinetische Untersuchungen haben die katalytische Reaktion durch einen unimolekularen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus erklärt, der von dem Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht von Ethylbenzol und Styrol abhängt [32-34].

Erste Untersuchungen mit einem Einkristallflussreaktor an unpromotierten und kaliumpromotierten Eisenoxidfilmen, die epitaktisch auf einem Pt(111) Substrat gewachsen wurden, haben gezeigt, dass α - Fe_2O_3 katalytisch aktiv ist [35]. Da während der Reaktion die Oberflächenmorphologie stark verändert wird, wurde ein Defekt-Mechanismus vorgeschlagen, der Stufen als reaktive Zentren vorschlägt [35,36]. Ein kaliumpromotierter Film, der später als eine $K_2Fe_{22}O_{34}$ -Phase identifiziert werden konnte [37,38], zeigt eine deutlich höhere Aktivität als unpromotierte Filme. Nach der Reaktion ist die Oberfläche jedoch vollständig mit Kohlenstoff bedeckt, so dass vermutet wurde, dass ein aktiver Kohlenstoffkatalysator auf der Kalium-Eisenoxid-Oberfläche gebildet wird [35]. Die Aktivität von verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen für die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol konnte bereits nachgewiesen werden [39-41]. Der Vorteil der

oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol besteht darin, dass durch die Verbrennung des entstehenden Wasserstoffs zu Wasser die Gesamtreaktion exotherm wird und daher bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden kann. Wie sich mittlerweile herausgestellt hat, wurde auch bei den Einkristallreaktorstudien wegen eines Sauerstofflecks in der Reaktorkammer vermutlich die oxidative Dehydrierung untersucht. Für die oxidative Dehydrierung auf einem aktiven Kohlenstoffkatalysator wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen [40]: Benachbarte, stark basische (chinonartige) Sauerstoffzentren dehydrieren Ethylbenzol zu Styrol. Dabei werden Oberflächen-OH-Gruppen gebildet. Sauerstoff aus der Gasphase dissoziiert auf Basalflächen der graphitartigen Oberfläche und diffundiert zu den OH-Gruppen, die dann unter Abspaltung von Wasser zu chinoiden Gruppen zurück reagieren. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Präparation und strukturellen Charakterisierung von Eisenoxid-Modellkatalysatorfilmen für die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol mittels Rastertunnelmikroskopie und niederenergetischer Elektronenbeugung. Dabei wurde insbesondere auch berücksichtigt, ob und wie sich Veränderungen der Gasatmosphäre auf die Oberflächenstruktur auswirken und unter welchen spezifischen Bedingungen welche Oberflächenstruktur gebildet wird.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zunächst werden die kristallografischen und physikalischen Grundlagen von Thermodynamik, Kristallwachstum und Oberflächenphysik dargestellt. Kapitel 3 fasst einige Grundlagen der verwendeten experimentellen Methoden zusammen. Es folgen die experimentellen Ergebnisse. Zunächst haben wir detailliert das Wachstum von Eisenoxidfilmen auf einem Ru(0001)-Substrat (Kapitel 4.1) untersucht. Darauf folgt die Oberflächenstrukturanalyse von α -Fe₂O₃(0001) mit dynamischen LEED-Rechnungen (Kapitel 4.2). Untersuchungen an Kalium-promotierten Eisenoxidfilmen werden in Kapitel 4.3 gezeigt. Kapitel 4.4 diskutiert Möglichkeiten zur gezielten Einführung von Defekten in Eisenoxidmodellkatalysatorfilme durch Verwendung von gestuften Substraten oder kinetischen Wachstumsbedingungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch einkristalline ZrO₂-Modellkatalysatorfilme für die Isomerisierung von n-Butan zu Isobutan präpariert (Kapitel 5). Eine zusammenfassende Diskussion aller Ergebnisse liefert Kapitel 6, dabei werden zunächst neue Erkenntnisse zur Oberflächenchemie und zum heteroepitaktischen Wachstum von Metalloxiden diskutiert, bevor eine abschließende Diskussion sich mit der Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse auf die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol beschäftigt.