

4.3 Kalium promotierte Eisenoxid-Modellkatalysatorfilme für die Dehydrierung von Ethylbenzol*

4.3.1 Einleitung

Kalium-promotierte Eisenoxidfilme können durch Heizen von Multilagenn Kalium auf einem $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Film bei 970 K in einkristalliner Qualität als dünne Modellkatalysatorfilme auf einem Pt(111)-Substrat präpariert werden [37,294]. Die dabei gebildete $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ -Phase lässt sich durch ihre charakteristische (2x2)-Überstruktur im LEED-Beugungsbild und ihre $12 \times 12 \text{ \AA}$ Einheitszelle in STM charakterisieren (Abb. 4.3.1). In Abhängigkeit des Kaliumgehalts lassen sich auch (4x4)- (bei niedrigerem Kaliumgehalt) und (1x1)- (bei höherem Kaliumgehalt) Überstrukturen erhalten. Die $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ -Phase besitzt im Vergleich mit unpromotierten Eisenoxidfilmen die höchste katalytische Aktivität für die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol (Abb. 4.3.2) [35]. Katalytische Aktivität tritt nach einer relativ langen Aktivierungsperiode ein. Nach der katalytischen Reaktion findet man jedoch sehr viel Kohlenstoff auf der Probe, so dass möglicherweise ein aktiver Kohlenstoffkatalysator während der Aktivierungsperiode gebildet wird, der die katalytische Reaktion durchführt.

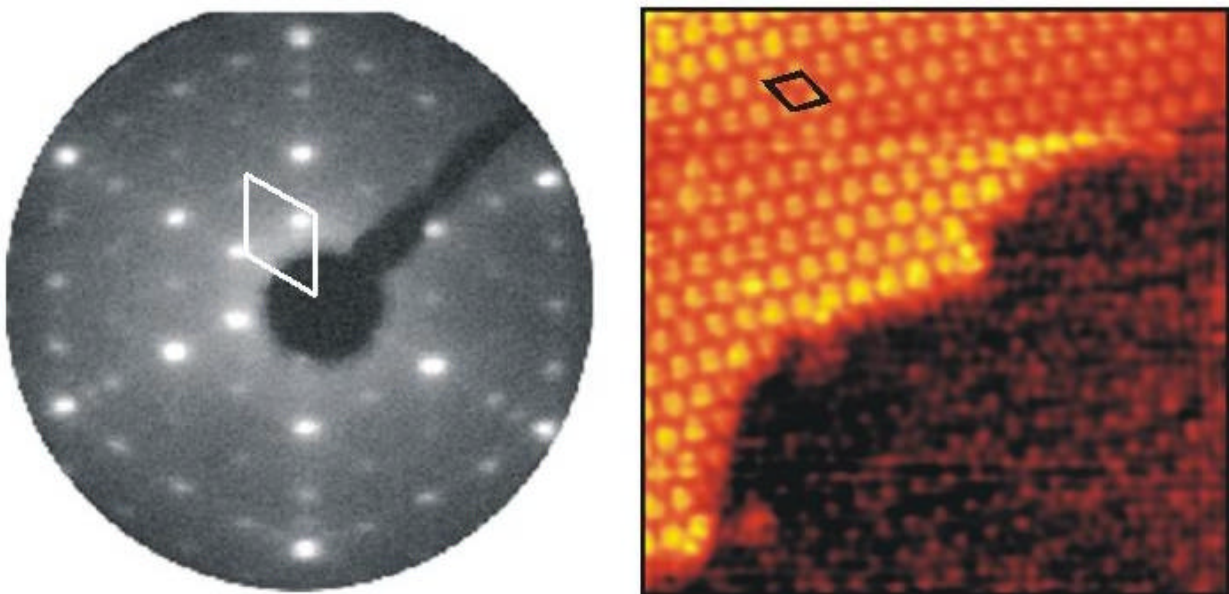


Abb. 4.3.1: (a) LEED-Beugungsbild (60eV) und (b) $220 \times 220 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 1.3 \text{ nA}$, $U_B = +1.4 \text{ V}$) STM-Bild eines einphasigen $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ -Films, der nach Heizen bei 970K erhalten wurde (aus: [294]).

* G. Ketteler, W. Ranke, R. Schlögl, *J. Catal.* **212** (2002), im Druck).

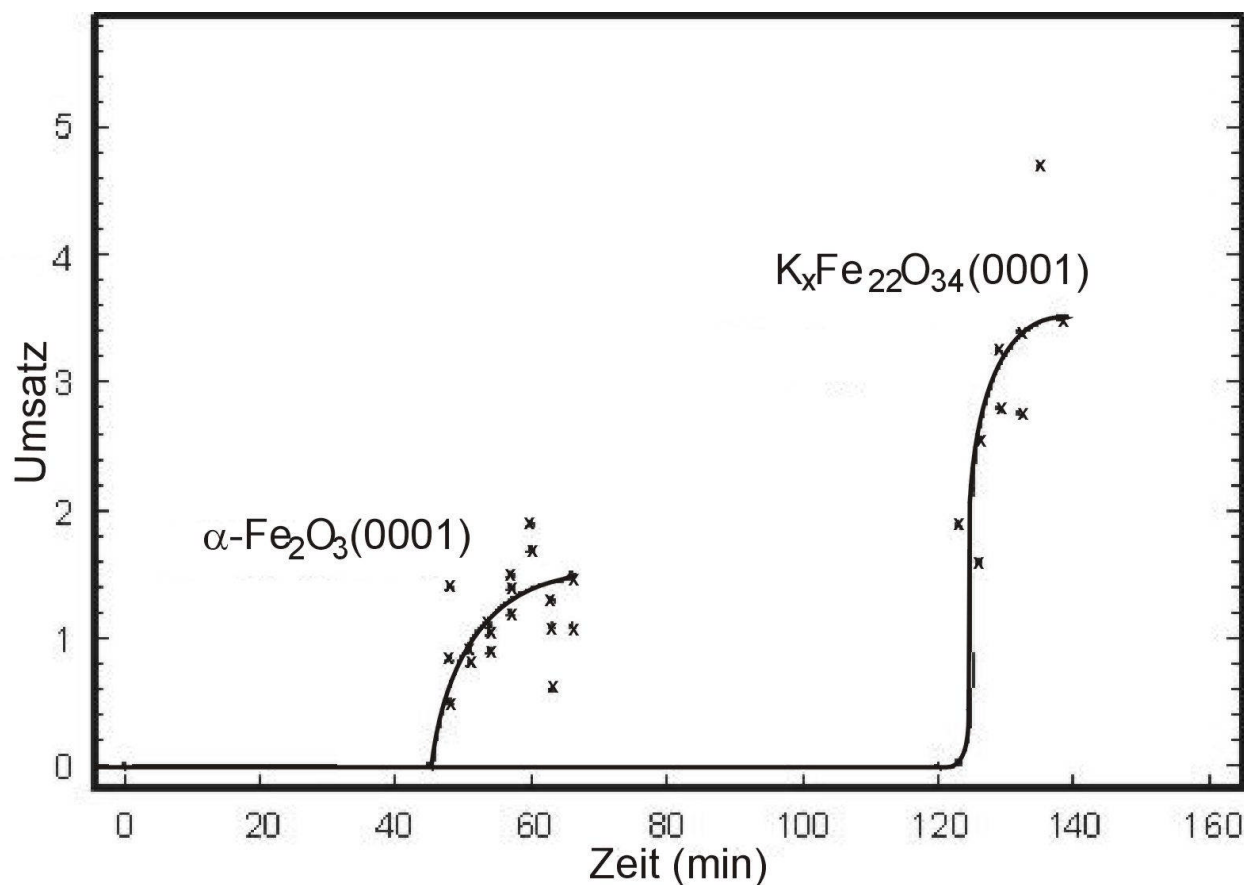


Abb. 4.3.2: (a) Umsatz als Funktion der Zeit für katalytisch aktive Filme von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ und $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$. Nach einer Aktivierungsperiode steigt die Aktivität deutlich bis zu einem stationären Zustand an. Die Aktivierungsperiode ist für $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ deutlich länger (aus: [35]).

Untersuchungen mit XPS haben neben der $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ -Phase eine weitere ternäre Verbindung identifiziert: KFeO_2 , welches bei 700 K einphasig präpariert werden kann [38]. Leider konnten an diesem Film keine STM-Untersuchungen durchgeführt werden, da während der Tunnel-Spitzen-Annäherung kein Tunnelstrom gemessen werden konnte, der zum Abbruch der Spitzen-Annäherung geführt hätte. Dies liegt daran, dass die auf Pt(111) gewachsenen Eisenoxide in einem Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus wachsen, der zu einem Zusammenwachsen der Inseln erst bei einer Filmdicke von 100 Å führt. Nach Promotion mit Kalium besitzt KFeO_2 in dieser Schichtdicke keine ausreichende Leitfähigkeit. Wie in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, lassen sich auf einem Ru(0001)-Substrat Eisenoxidfilme mit einer deutlich geringeren Schichtdicke (<40 Å) präparieren. Bei dieser Dicke konnte für ausreichend hohe Tunnelspannungen eine ausreichende Leitfähigkeit erhalten werden.

4.3.2 Präparation und Charakterisierung von Kalium-Eisen-Sauerstoff-Filmen

Abbildung 4.3.3 zeigt die Röntgen-Photoelektronenspektren nach Abscheidung eines dicken Kaliumfilms auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ bei 200 K und nach Heizen dieses Films schrittweise für 1 min. zu den angegebenen Temperaturen in Vakuum. Unterhalb von 700 K bilden sich aufgrund einer Festkörperreaktion des Kaliums mit dem Eisenoxidfilm verschiedene binäre Kaliumoxidphasen, KOH und Eisenoxide in verschiedenen Reduktionsgrade, n auf die hier im Näheren nicht eingegangen wird [38]. Bei 700 K bildet sich ein sehr scharfes Fe 2p Signal heraus. Die O 1s und K 2p Signale deuten auf eine dominierende Komponente hin, die KFeO_2 zugeordnet werden kann [38]. Oberhalb von 800 K nimmt der Kaliumanteil stark ab und die O 1s und Fe 2p Signale verschieben sich zurück zu den Positionen von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. Aus dem K 2p Signal und dem (2x2)-LEED-Beugungsbild lässt sich diese Phase $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ zuordnen. Diese beiden Phasen sind die einzigen ternären Verbindungen, die in den dünnen Kalium-Eisen-Oxidfilmen präpariert werden können.

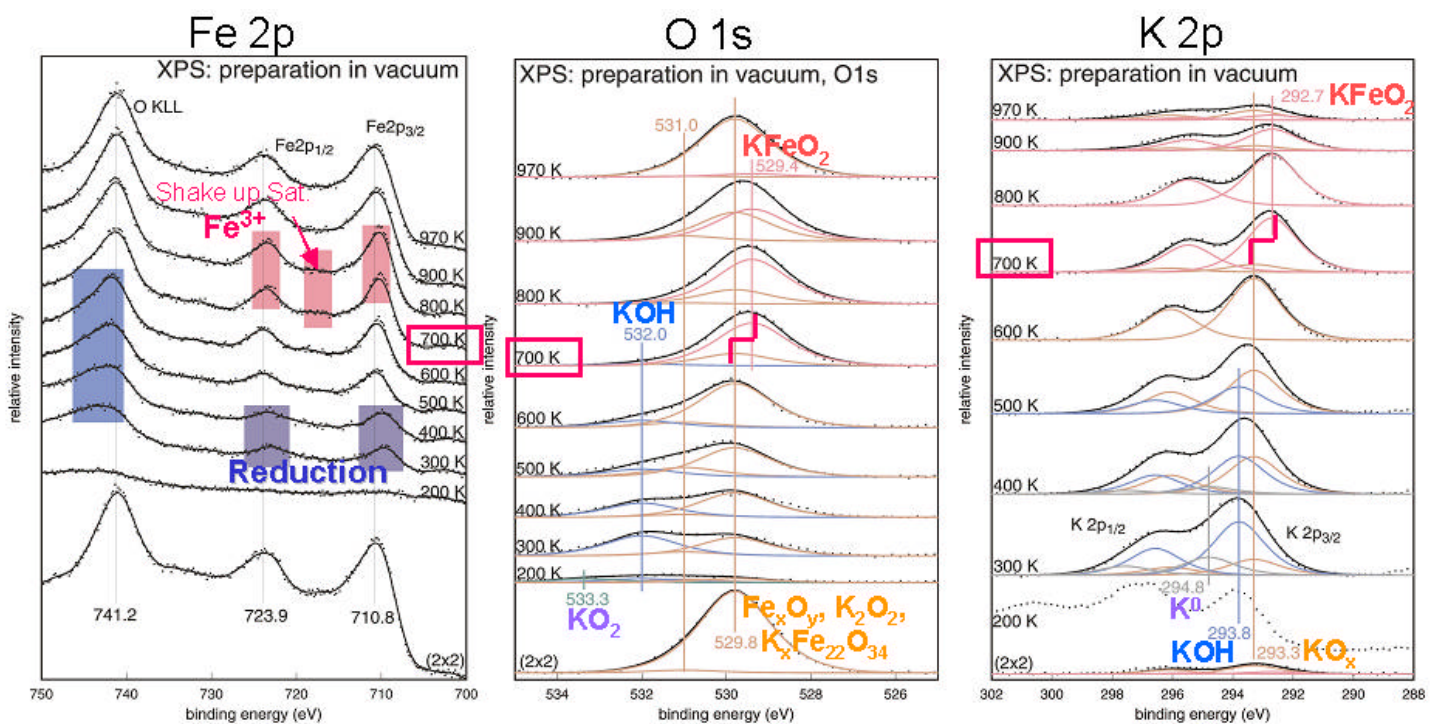


Abb. 4.3.3: (a) Fe 2p und O_{KLL} XP-Spektren ($h\nu = 1253.6$ eV) eines Kalium-Eisen-Sauerstoff-Films nach Abscheidung eines dicken Kaliumfilms bei 200K und nach Heizen zu den angegebenen Temperaturen. (b) und (c) zeigen die entsprechenden O 1s und K 2p XP Spektren. (aus: [38])

Aus der Gesamt-Signal-Intensität der Fe 2p, O 1s, K 2p und K_{KLL} Signale lassen sich genauere Informationen über die Stöchiometrie und die Verteilung des Kaliums in den Filmen ableiten. Dabei wird die stark unterschiedliche Austrittstiefe des K 2p und K_{LMM} -Auger Signals ausgenutzt. Durch

Vergleich mit einem Film mit homogener Kaliumverteilung (z.B. einem dicken K-Film) lässt sich eine Abschätzung der Kalium-Tiefenverteilung erhalten. Die mittlere freie Weglänge der K_{LMM} -Auger Elektronen ist etwa halb so groß wie die der K 2p Photoelektronen, damit ist das K_{LMM} -Signal sehr viel oberflächensensitiver. Atomare Konzentrationen können durch Anwendung eines „diskreten Schichtenmodells“ sogar quantitativ bestimmt werden. Details dazu können in [38] nachgelesen werden. Die 700 K-Phase lässt sich sehr gut mit $KFeO_2$ anpassen. Bei höheren Temperaturen findet man mehr Fe und weniger Kalium im Festkörper während die konstante K_{LMM} Intensität auf einen konstanten Kaliumgehalt in der Oberflächenregion weist. Die 800 K-Phase lässt sich durch eine Schicht von 5 Formeleinheiten $KFeO_2$ auf einer $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$ -Festkörperphase simulieren. Bei 970K erhält man eine Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Intensitäten für eine $K_{0.67}Fe_{22}O_{34}$ -Stöchiometrie.

Auch mit Auger Spektroskopie lassen sich zwei konstante Stöchiometrien ermitteln. Abbildung 4.3.4 zeigt die Veränderungen der Verhältnisse der Auger-Signalintensitäten von K zu O und Fe zu O mit zunehmender Temperungs-Zeit. K, O und Fe Signalintensitäten wurden bei 252, 503 bzw. 651 eV gemessen. Wenn man eine dicke Kaliumschicht auf $Fe_3O_4(111)$ aufbringt und bei 700 K heizt, so sinkt der Kaliumgehalt auf ein konstantes K/O-Verhältnis von 3.3 (Abb. 4.3.4, Regime I). Das K/O-Verhältnis variiert allerdings recht stark je nach Dicke des ursprünglich eingesetzten $Fe_3O_4(111)$ -Films und der abgeschiedenen Menge Kalium. Erst durch Oxidation in 10^{-6} mbar O_2 können konstante K/O- and Fe/O-Intensitätsverhältnisse von 2.8 bzw. 0.20 erhalten werden, die unabhängig von der $Fe_3O_4(111)$ -Filmdicke und der Kaliummenge sind, vorausgesetzt die stöchiometrische Menge um diese Phase zu bilden ist vorhanden (Abb. 4.3.4, Regime IIa). Dies zeigt, dass das Sauerstoffreservoir des $Fe_3O_4(111)$ -Films nicht ausreicht, um diese Phase zu bilden, sondern eine Oxidation nötig ist. Wenn diese Phase einmal gebildet wurde, so bleiben die Auger-Signalintensität-Verhältnisse konstant, Heizen in Vakuum erhöht nur sehr leicht das Fe/O-Verhältnis auf 0.21 (Abb. 4.3.4, Regime IIb).

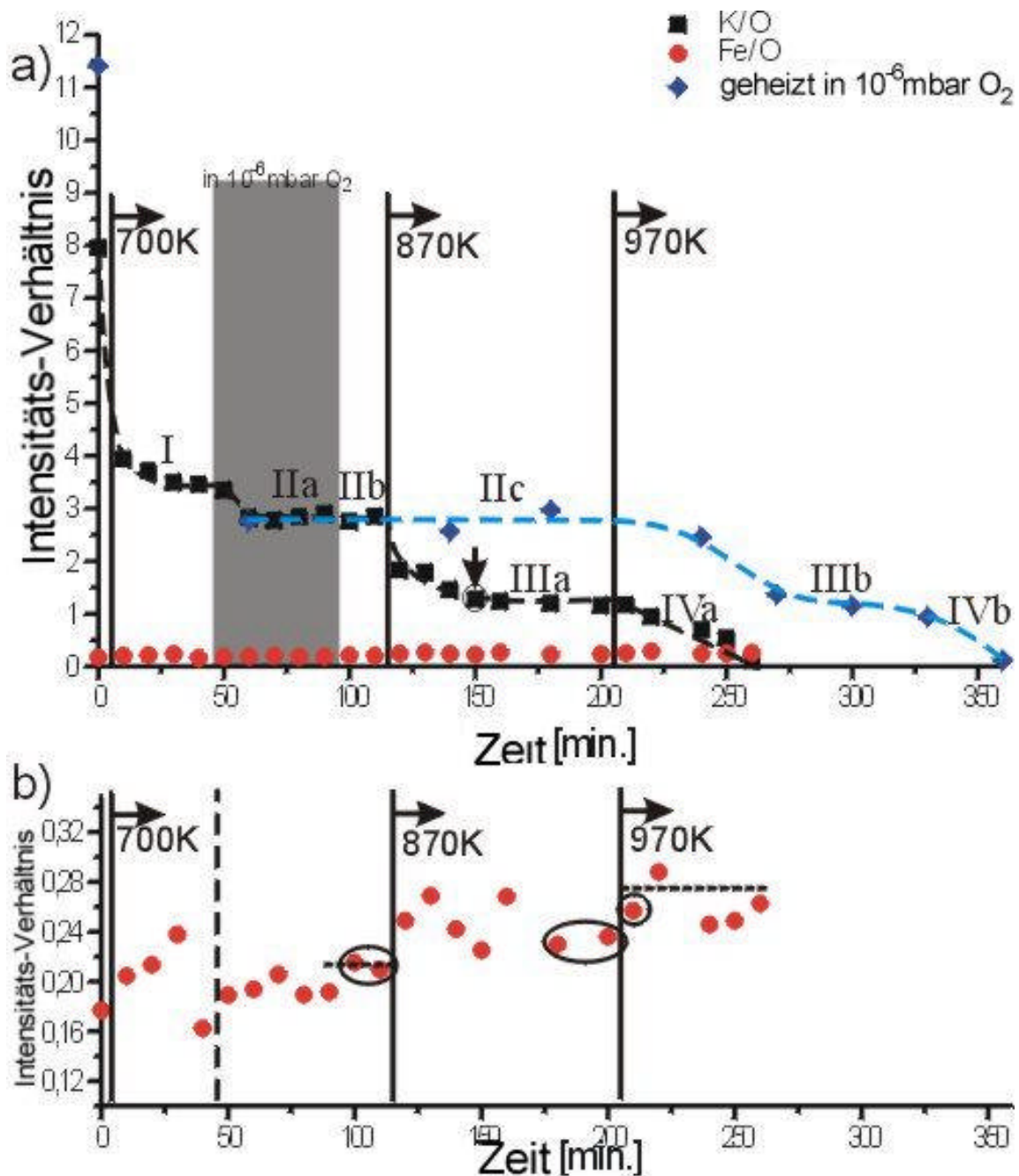


Abb. 4.3.4: (a) Veränderung der K/O- (rechteckige Symbole) und Fe/O- (runde Symbole) Auger-Signalintensitäts-Verhältnisse mit zunehmender Heizdauer wenn $K/Fe_3O_4(111)$ auf 700 K, 870 K und 970 K in Vakuum oder in 10^{-6} mbar Sauerstoff (Rautensymbole) geheizt wird. Heizen in Sauerstoff ist zunächst notwendig, um die 700 K-Phase zu bilden (schattierter Bereich). Der Pfeil kennzeichnet die Zusammensetzung des Films der in Abb. 4.3.9 gezeigt wird. Die verschiedenen Heizprozeduren sind durch die Symbole I, IIa-c, IIIa,b, IVa,b gekennzeichnet und sind im Text näher erläutert.

(b) Vergrößerung der Fe/O-Intensitätsverhältnisse. Beim Heizen bei 700 K und bei 870 K werden schließlich konstante Werte erhalten (eingekreiste Werte). Bei 970 K fluktuieren die Werte aufgrund der stetigen Kaliumverarmung, der eingekreiste Wert zeigt einen Film mit einem relativ scharfen (2x2)-LEED-Beugungsbild. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die zu erwartenden Fe/O-Intensitätsverhältnisse für stöchiometrisches $KFeO_2$ (0.213) und $K_xFe_{22}O_{34}$ (0.276).

Weiteres Heizen bei 870 K in Sauerstoffatmosphäre verändert nichts an diesen Werten (Abb. 4.3.4, Regime IIc). Heizen bei 870 K in Vakuum führt zu einer Verarmung an Kalium und nach 50-60min. werden konstante K/O- und Fe/O-Auger-Intensitätsverhältnisse von 1.0 bzw. 0.24 erreicht (Abb. 4.3.4, Regime IIIa). Dieser Film zeigt ein schwaches (2x2)-LEED-Beugungsbild von $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$. Heizen bei 970 K führt zu einer kontinuierlichen Verarmung an Kalium (Abb. 4.3.4, Regime IVa). In Sauerstoffatmosphäre ist diese Verarmung deutlich langsamer, und zunächst wird ein Plateau mit K/O-Signalverhältnissen von 1.0 erreicht (Abb. 4.3.4, Regime IIIb), bevor alles Kalium desorbiert (Abb. 4.3.4, Regime IVb). Da der Kaliumaustrag über Reaktion mit Restgaswasser und Desorption von KOH geschieht, hängt die Zeitachse in Abb. 4.3.4 vom Restgasdruck ab.

Die Ergebnisse aus Auger-Spektroskopie und XPS lassen sich wie in Abb. 4.3.5 gezeigt zusammen fassen. Es können zwei einphasige ternäre Kalium-Eisen-Sauerstoffverbindungen als dünne Filme präpariert werden. Die erste Verbindung ist relativ kaliumreich, bildet sich bei etwa 700 K und entspricht $KFeO_2$. Oberhalb von 800 K bildet sich unter Bildung und Desorption von KOH $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$, welches sich bei 970 K ebenfalls einphasig erhalten lässt. Die XPS-Messungen legen nahe, dass der Kaliumaustrag zunächst den Festkörper verarmt, während dessen bleibt eine kaliumreiche Oberflächenphase erhalten. Der Phasenübergang von $KFeO_2$ zu $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$ und die Zersetzung unter Bildung von KOH hängt vom Sauerstoffpartialdruck ab und ist bei höheren Sauerstoffdrücken zu höheren Temperaturen verschoben.

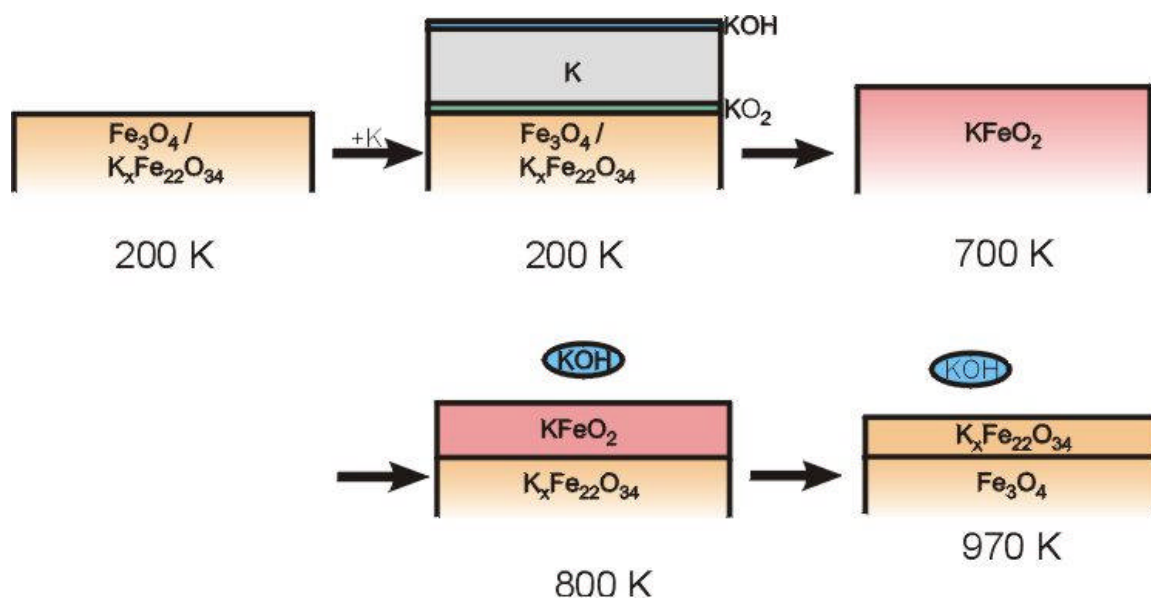


Abb. 4.3.5: Schematische Darstellung der Filmzusammensetzung eines $K/Fe_3O_4(111)$ -Films nach Heizen zu den angegebenen Temperaturen in Vakuum.

4.3.3 Die 700 K-Phase: Strukturuntersuchungen an KFeO_2 -Filmen

Bei 700 K präparierte KFeO_2 -Filme zeigen keine LEED-Beugungsmuster. STM-Bilder sind in Abb. 4.3.6 gezeigt. Die mesoskopische Oberflächenrauigkeit beträgt etwa 50 \AA auf einer Länge von 6000 \AA (Abb. 4.3.6a). Terrassen sind einige hundert Å breit mit hexagonalen Stufenkanten entlang der $[\bar{1}01]$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtungen des ursprünglich eingesetzten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Films. Die Oberflächenmorphologie ist also noch von dem $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Film oder dem $\text{Ru}(0001)$ -Substrat bestimmt. Der Film ist an einigen Stellen aufgebrochen und durch Gräben unterbrochen (Abb. 4.3.6b). Die Terrassen sind zu rau, um genaue Stufenhöhen zu bestimmen.

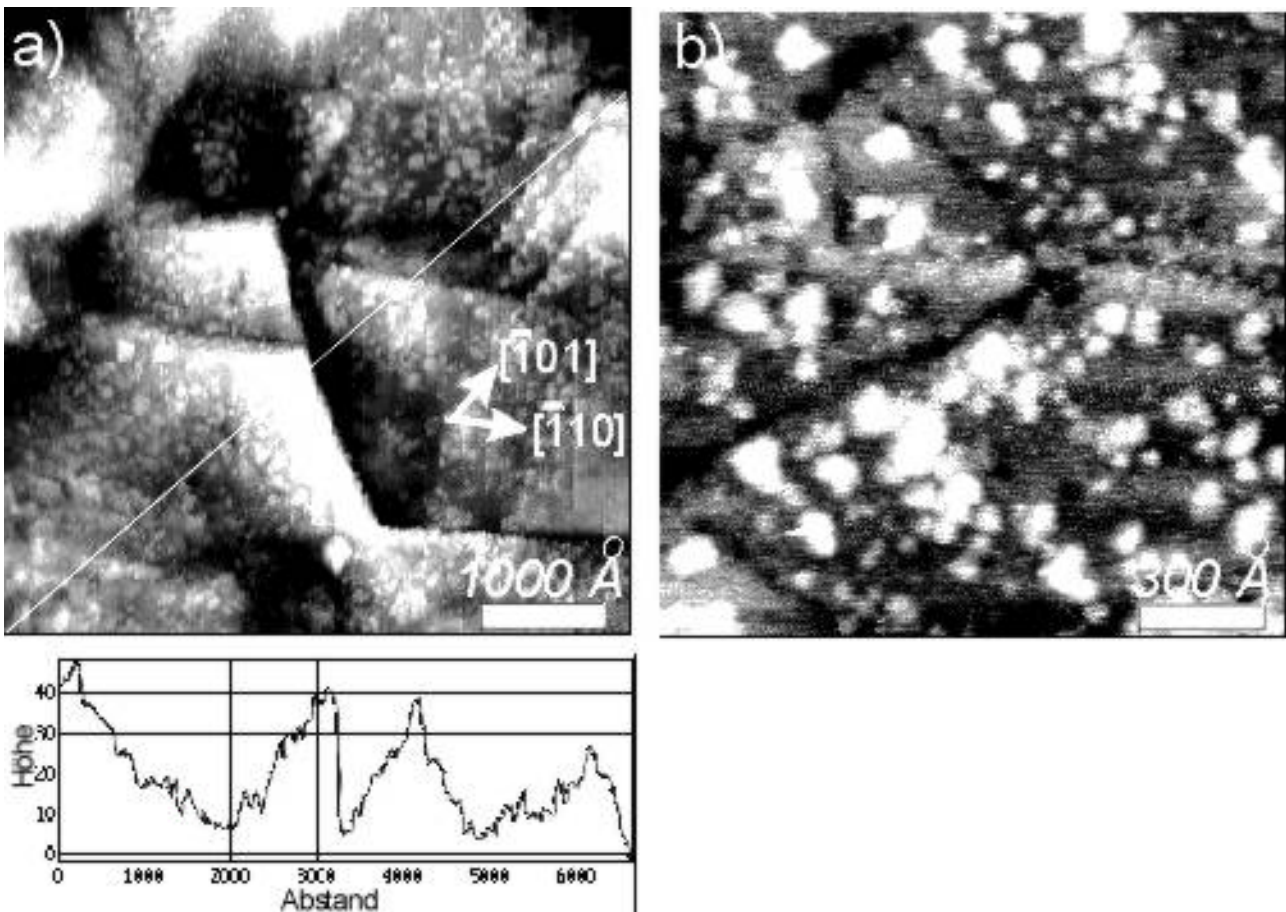


Abb. 4.3.6: (a) $5000 \times 5000 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 1.0 \text{ nA}$, $U_B = +1.2 \text{ V}$) und (b) $1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 1.0 \text{ nA}$, $U_B = +1.3 \text{ V}$) STM-Bilder der KFeO_2 -Phase, die nach Heizen einer auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ abgeschiedenen, dicken Kaliumschicht auf 700 K in Vakuum erhalten wird. Die kristallografische Richtungen des ursprünglich eingesetzten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Films sind angegeben.

STM-Bilder eines KFeO_2 -Films, der durch Oxidation in 10^{-6} mbar Sauerstoff bei 870 K (Regime IIc in Abb. 4.3.4) erhalten wurde, sind in Abb. 4.3.7 gezeigt. Die Morphologie hat sich verändert und neben 120° - oder 60° -Winkeln können auch rechte Winkel an Stufenkanten beobachtet werden.

Dieser Film zeigt ebenfalls keine scharfen Beugungsreflexe sondern nur einen erhöhten Untergrund im LEED Bild.

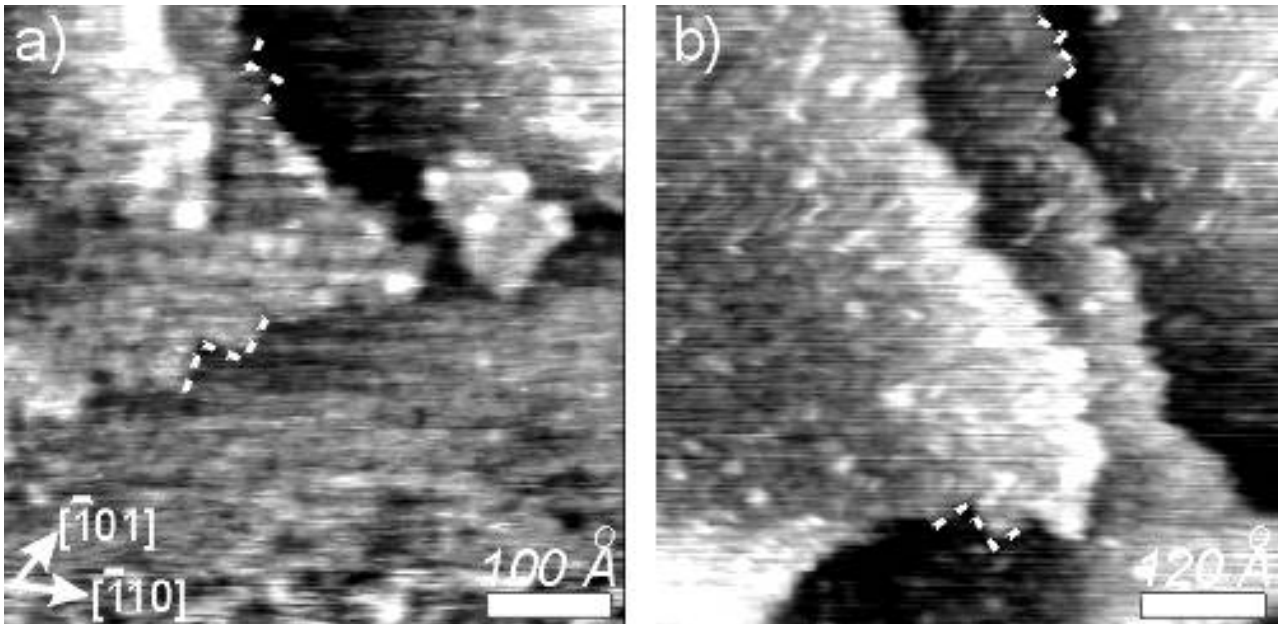


Abb. 4.3.7: (a) $500 \times 500 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_B = +2.7 \text{ V}$) und (b) $600 \times 600 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_B = +2.7 \text{ V}$) STM-Bilder nachdem ein dicker, auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ abgeschiedener Kaliumfilm auf 870 K in 10^{-6} mbar Sauerstoffatmosphäre geheizt wurde. Die kristallografische Richtungen des ursprünglich eingesetzten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Films sind angegeben. Dieser Film besitzt die gleichen K/O- und Fe/O-Auger-Intensitätsverhältnisse wie der Film aus Abb. 4.3.6.

Die Kristallrichtungen von Stufenkanten sind also weitgehend am Substrat bzw. dem ursprünglich präparierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Film ausgerichtet, d.h. die Morphologie der KFeO_2 -Phase wird weitgehend von dem ursprünglich eingesetzten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Film bestimmt. Dies zeigt sich auch in Experimenten mit $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln. Diese lassen sich in einem Stranski-Krastanov-Wachstum auf $\text{Ru}(0001)$ mit ihrer charakteristischen dreieckigen oder hexagonalen Form präparieren (s. Kapitel 4.1). Durch Vergleich der Inselmorphologie vor und nach Promotion mit Kalium lassen sich möglicherweise Informationen über strukturelle Veränderungen erhalten. Nach Promotion mit Kalium und Heizen bei 700 K beobachtet man dreieckige oder hexagonale Inseln, die identisch zu unpromotierten Inseln sind (vgl. Abb. 4.3.8a,b). Es finden sich also auch hier keine morphologischen Veränderungen im Vergleich zum $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Film. Zwischen den Inseln, wo ursprünglich ein flacher, gut geordneter $\text{FeO}(111)$ -Film bestand, hat sich die Morphologie jedoch verändert (Abb. 4.3.8c). Flache Terrassen sind nun teilweise von einem Film mit dendritischen Strukturen bedeckt. Stufenkanten sind ebenfalls mit dieser Phase dekoriert. Die dendritische Form zeigt, dass die hohe Dispersion des $\text{FeO}(111)$ -Films verschwunden ist, und es hat sich eine gesinterte Phase mit einer ungünstigen epitaktischen Beziehung zum Substrat gebildet. Diese

Beobachtung stimmt sehr gut mit der Alkalimetall-induzierten Sinterung von FeO(111)-Filmen auf Pt(111) überein, die zeigen, dass ein FeO(111) Film nach Abscheidung von 4 ML Kaliumoxid bei 850 K zu Sintern beginnt [295].

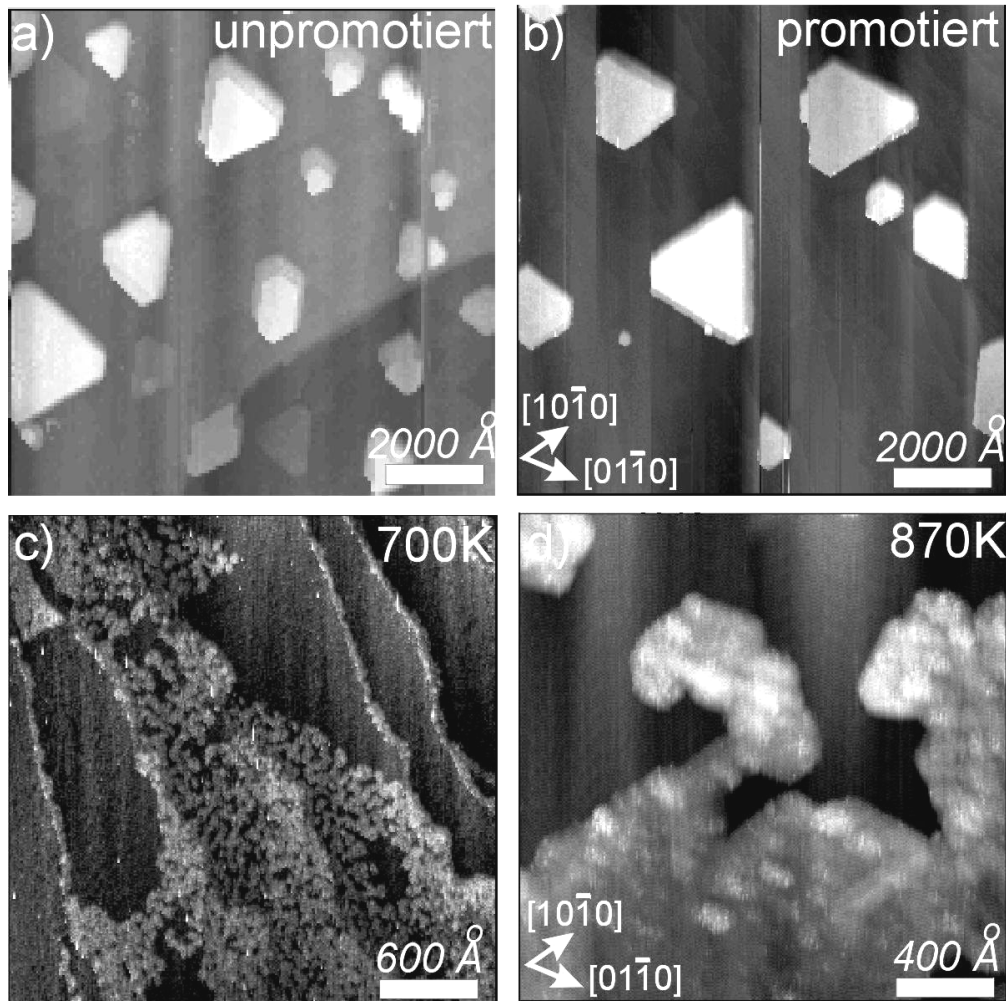


Abb. 4.3.8: (a) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ($I_t = 1.0 \text{ nA}$, $U_B = +0.1 \text{ V}$) STM-Bild von unpromotierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln auf $\text{Ru}(0001)$. (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ($I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_B = +1.5 \text{ V}$) STM-Bild von Kalium-promotierten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln. (c) $3000 \times 3000 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 0.7 \text{ nA}$, $U_B = +1.5 \text{ V}$) STM-Bild der flachen Regionen zwischen $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln nach Kaliumpromotion und Oxidation bei 700 K. (d) $2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 0.8 \text{ nA}$, $U_B = +0.8 \text{ V}$) STM-Bild der flachen Regionen zwischen $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln nach Kaliumpromotion und Oxidation bei 870 K. Die kristallografische Richtungen des $\text{Ru}(0001)$ -Substrates sind angegeben.

Heizen bei 870 K in 10^{-6} mbar O_2 beeinflusst die Morphologie der Inseln nicht, aber erneut zeigen sich Veränderungen zwischen den Inseln (Abb. 4.3.8d). Flache Terrassen sind nun von einem höher dispergierten Film bedeckt. Der Film ist 6-10 Å dick und besitzt Ähnlichkeiten mit der bedeckenden Phase, die in Abb. 4.3.9 im nächsten Abschnitt gezeigt wird und als KFeO_2 identifiziert werden kann. Stufenkanten sind in den meisten Fällen am Substrat ausgerichtet, aber es ist keine kristalline Ordnung sichtbar.

Generell zeigt sich, dass KFeO_2 -Filme, die bei 870 K in Sauerstoff erhalten wurden, weniger stark korrigiert in den STM-Bildern erscheinen. Gleichzeitig benötigen diese Filme höhere Tunnelspannungen, was auf einen defektärmeren Film hindeutet. Die Defekte entsprechen aufgrund der Unterschiede in den Präparationsbedingungen vermutlich Sauerstofffehlstellen. Da die K/O- und Fe/O-Auger-Intensitätsverhältnisse nicht sehr stark von denen eines bei 700 K präparierten KFeO_2 -Filmes abweichen, können die Unterschiede in der Oxidstöchiometrie nur sehr klein sein. Unter beiden Bedingungen bilden sich Filme mit rauhen Terrassen ohne langreichweitige Ordnung. Zum Teil konnten rechte Winkel an Stufenkanten beobachtet werden, was auf eine Raumgruppe mit rechten Winkel hinweisen könnte (z.B. orthorhombisches KFeO_2).

Dicke $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ -Filme, die bei 970K auf Pt(111) erhalten wurden, sind bereits im Vorfeld dieser Arbeit strukturell charakterisiert worden [37,294] und auf ihre katalytische Aktivität untersucht worden [35] (vgl. Kapitel 4.3.1). Ganz analog lässt sich die gleiche Phase mit einer (2x2)-Überstruktur im LEED und seiner $12 \times 12 \text{ \AA}^2$ Einheitszelle im STM auf Ru(0001) präparieren und charakterisieren.

4.3.4 Ein komplexer Modellkatalysator bei 870K

Wie in Abschnitt 4.3.2 diskutiert, führt das Heizen eines KFeO_2 -Films bei 870 K zu einer Verarmung an Kalium. Die XPS-Ergebnisse legen nahe, dass an der Oberfläche eine kaliumreichere KFeO_2 -Phase bestehen bleibt, während das Festkörperinnere unter Bildung von $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ verarmt. Abbildung 4.3.9 zeigt STM-Bilder dieser Phase (das Auger-Intensitätsverhältnis für diesen Film ist in Abb. 4.3.4 durch einen Pfeil gekennzeichnet). Die mesoskopische Rauzigkeit der Oberfläche beträgt 50 \AA auf einer Länge von 5000 \AA . Die Stufendichte ist sehr gering und Terrassen sind $500\text{-}2000 \text{ \AA}$ weit. Die meisten Stufenhöhen sind Mehrfache von $\sim 5 \text{ \AA}$. Die Terrassen weisen Vertiefungen mit Durchmessern von $100\text{-}400 \text{ \AA}$ mit hexagonal angeordneten Kanten auf. Diese beiden Höhen entsprechen zwei unterschiedlichen Phasen, die durch $2\text{-}5 \text{ \AA}$ hohe Stufen getrennt sind. In den Vertiefungen lassen sich hexagonal angeordnete atomare Strukturen mit einer $12 \times 12 \text{ \AA}$ -Periodizität auflösen. Das LEED-Beugungsbild zeigt ebenfalls die $12 \times 12 \text{ \AA}$ -Periodizität, und sowohl das LEED-Beugungsbild als auch STM bestätigen die Bildung der wohlbekannten $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ -Phase [37,294] (vgl. Abb. 4.3.1). Diese Phase ist an ca. 15% der Oberfläche exponiert. Etwa 85% der Oberfläche zeigen einen polykristallinen oder amorphen Film, der der KFeO_2 -Phase aus Abb. 4.3.6 und 4.3.7 ähnelt. Weiteres Heizen führt dazu, dass der bedeckende polykristalline Film vollständig verschwindet.

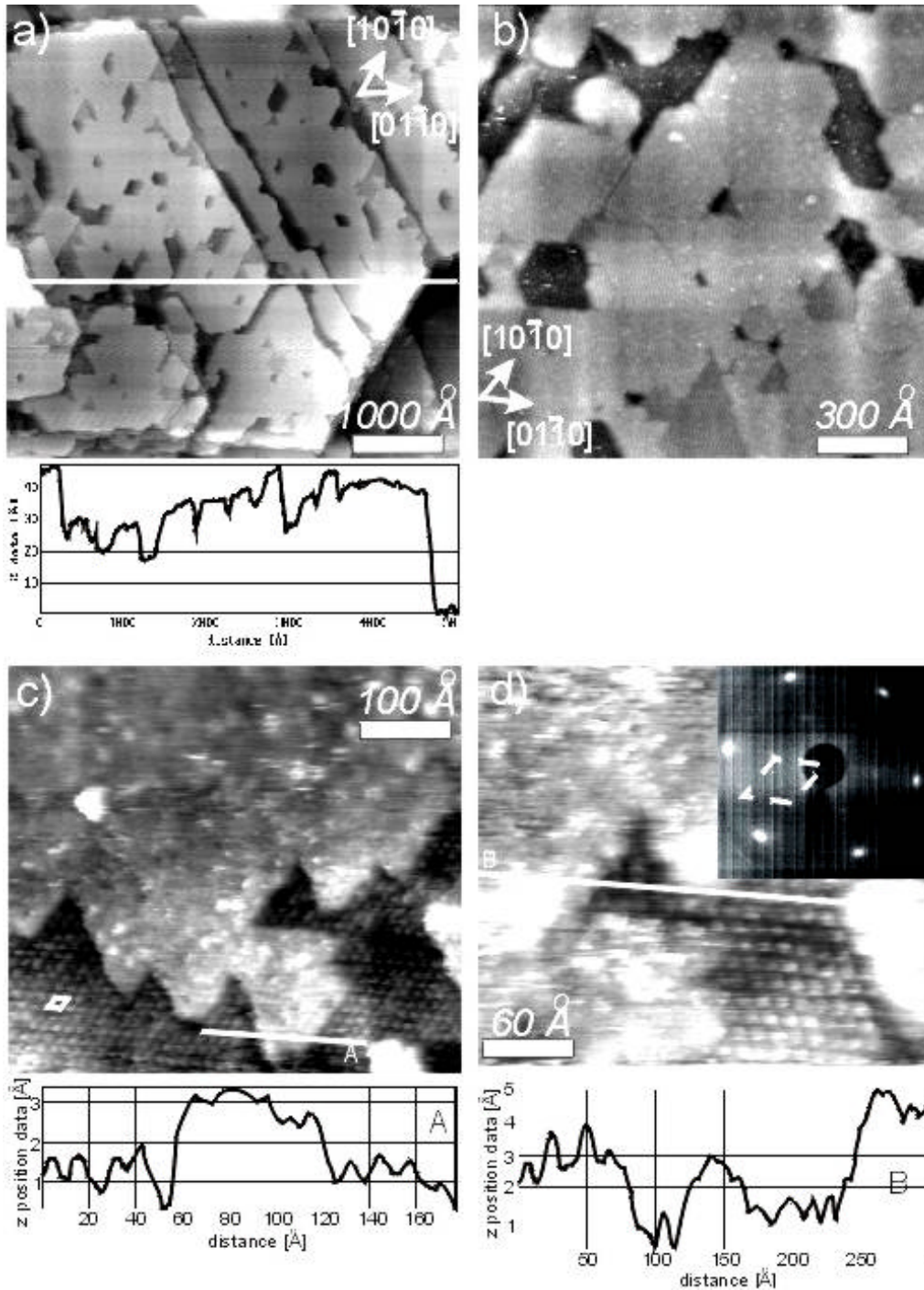


Abb. 4.3.9: (a) $5000 \times 5000 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 0.8 \text{ nA}$, $U_B = +1.2 \text{ V}$) und (b) $1500 \times 1500 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 0.8 \text{ nA}$, $U_B = +1.5 \text{ V}$) STM-Bilder von auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ abgeschiedenem Kalium nach Heizen für $\sim 35 \text{ min.}$ bei 870 K . Die K/O- und Fe/O-Auger-Signalintensitäts-Verhältnisse sind in Abb. 4.3.4 durch einen Pfeil angegeben. (c) $500 \times 450 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 0.2 \text{ nA}$, $U_B = +1.5 \text{ V}$) und (d) $300 \times 265 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 0.2 \text{ nA}$, $U_B = +1.5 \text{ V}$) hochauflösende STM-Bilder mit Querschnitten. Die zweidimensionale $12 \times 12 \text{ \AA}^2$ Einheitszelle der $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ -Phase ist eingezeichnet. Der Einsatz in (d) zeigt das schwache (2×2) -LEED-Beugungsbild (13 eV) der $\text{K}_x\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(0001)$ -Phase mit einer Gitterkonstante von $\sim 12 \text{ \AA}$.

Die katalytische Dehydrierung von Ethylbenzol wird bei 870 K durchgeführt, bei dieser Temperatur beobachten wir eine Verarmung an Kalium, die schließlich zur Bildung einer einkristallinen

$K_xFe_{22}O_{34}(0001)$ -Phase führt. Kurz bevor das konstante Auger-Signalintensitäts-Verhältnis dieser Phase erreicht wird, ist immer noch der größte Teil der Oberfläche von polykristallinem $KFeO_2$ bedeckt. Da das Auger-Verhältnis bereits sehr dicht bei dem Wert der reinen $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$ -Phase ist, können wir schließen, dass sich ein dünner $KFeO_2$ -Film auf darunter liegendem $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$ gebildet hat, und keine dicken $KFeO_2$ -Domänen vorliegen. Dies bestätigen die mit XPS ermittelten Ergebnisse, die zu dem Schluss kamen, dass die Verarmung an Kalium unter Beibehaltung einer kaliumreicheren Oberflächenphase vom Festkörperinneren ausgehend geschieht. Beide Phasen sind an der Oberfläche exponiert. Damit konnten wir zum ersten Mal atomare Details der potentiell katalytisch aktiven Oberfläche von kaliumpromotierten Eisenoxiden präsentieren.

4.3.5 Zusammenfassung

Wir haben Stabilitätsbereiche für kaliumpromotierte Eisenoxidfilme bestimmt. Zwei ternäre Phasen sind stabil: Polykristallines oder amorphes $KFeO_2$ bildet sich bei 700 K und wandelt sich bei höherer Temperatur zu $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$ um. Die Phasenumwandlung hängt vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur ab und geschieht unter Kalium-Verarmung des Festkörperinneren. Bei Temperaturen, die die technische Dehydrierung von Ethylbenzol simulieren (870 K) wird ein $KFeO_2$ -bedeckter $K_xFe_{22}O_{34}(0001)$ -Film gebildet. Untersuchungen an technisch eingesetzten Katalysatorproben haben ergeben, dass der Dehydrierungskatalysator in seinem aktiven Zustand aus einer $KFeO_2$ -Schale um einen $K_2Fe_{22}O_{34}$ -Kern besteht [31]. Diese Ähnlichkeiten legen nahe, dass für dieses System die Druck- und Materiallücke überwunden wurde. Damit konnten erstmalig atomare Details der potentiell katalytisch aktiven Oberfläche von kaliumpromotierten Eisenoxiden präsentiert werden.