

# Kapitel 4

## Chemische Grundlagen

### 4.1 Substrate

#### 4.1.1 Eisen-Sauerstoff-Verbindungen

Es sind fünf Eisenoxide bekannt. Dies sind Hämatit ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Wüstit ( $\text{FeO}$ ), Maghemit ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sowie das  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die ersten vier Modifikationen kommen auch in der Natur vor, während die letztere nur im Labor hergestellt werden konnte.<sup>1</sup> Deswegen werden nur die ersten 4 im folgenden näher beschrieben. Das berechnete Phasendiagramm für das System Eisen-Sauerstoff<sup>44</sup> ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

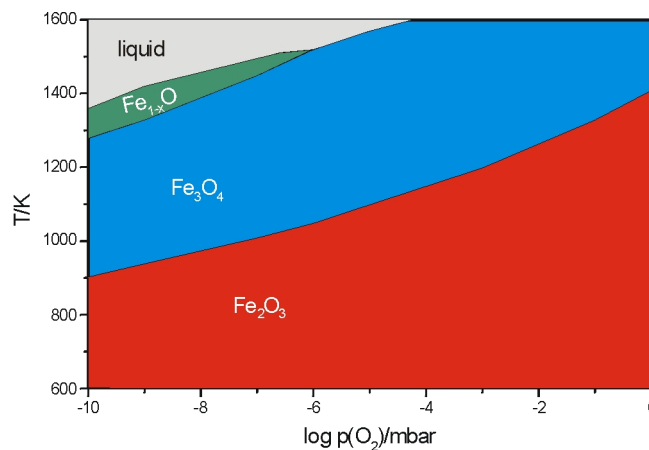


Abbildung 4.1: Phasendiagramm des Systems Eisen-Sauerstoff.<sup>44</sup>

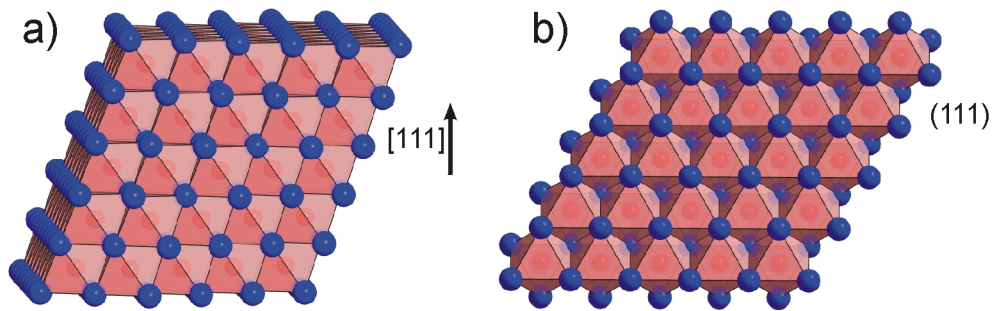


Abbildung 4.2: a) Festkörperstruktur und b) (111)-Oberfläche des Wüstits.

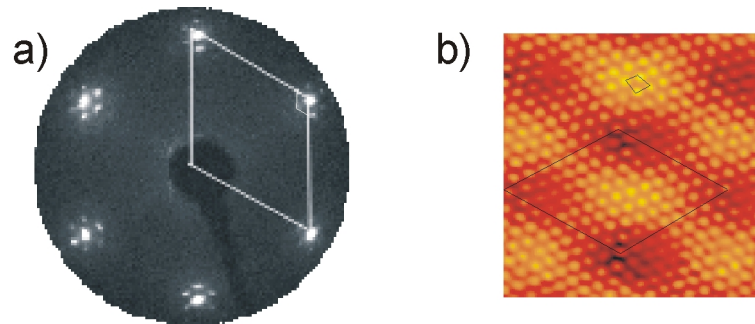


Abbildung 4.3: a) LEED-Bild und b) atomar aufgelöste STM Aufnahme einer (111)-Oberfläche des Wüstits.<sup>27</sup> Die Oberflächenelementarzellen sind angegeben.

### Wüstit

Wüstit,  $\text{FeO}$ , ist schwarz, metastabil und kommt in der Natur nichtstöchiometrisch als  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  ( $1-x = 0.83 - 0.95$ ) vor.<sup>1</sup> Es kristallisiert in einer defektreichen Natriumchlorid-Struktur, d. h. die Sauerstoffanionen bilden eine dichteste Kugelpackung aus. Die Oktaederlücken in dieser sind fast alle mit Eisenkationen besetzt. Außerdem sind ein Teil der ursprünglich unbesetzten Tetraederlücken besetzt. Diese Fehlordnungen sind im Festkörper nicht statistisch verteilt, sondern clusterartig angeordnet. Diese bestehen aus einer besetzten Tetraederlücke umgeben von 4 unbesetzten Oktaederlücken, beziehungsweise aus Kombinationen von mehreren dieser Cluster.<sup>45-47</sup> Die ideale Natriumchlorid-Festkörperstruktur ist schematisch in Abbildung 4.2a) dargestellt. Die sauerstoffterminierte (111) Oberfläche des Wüstits ist in Abbildung 4.2b) dargestellt.

Diese (111)-Oberfläche ist nach Tasker<sup>48</sup> eine polare Typ 3-Oberfläche, d.h. es liegen abwechselnd positiv und negativ geladene Schichten parallel zur Oberfläche. Diese Typ 3-Oberflächen sollten ein unendliches Oberflächenpotential aufbauen

und daher eigentlich nicht stabil sein. Es wird sich daher durch geeignete Relaxationsmechanismen oder Rekonstruktionen formal eine Typ 2-Oberfläche bilden, in der neutral geladene Blöcke ohne Ladungsdipol aufeinander folgen.

Auf Platineinkristallen wachsen epitaktische Wüstit-Filme in Schichten auf. Bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage besteht die erste Lage aus einer sauerstoffterminierten Eisen-Sauerstoff-Doppellage, deren Elementarzelle gegenüber dem Pt(111) leicht expandiert und um  $1.3^\circ$  gedreht ist. Dies führt zu dem Moiré in der Raster-Tunnel-Mikroskopischen Aufnahme und zu der Satellitenstruktur im LEED-Bild. Mit zunehmender Bedeckung bilden sich andere ähnliche Koinzidenzstrukturen aus.<sup>20</sup> Diese Oberflächenstrukturen sind unrekonstruiert, aber stark relaxiert.<sup>49</sup> Oberhalb von zwei Eisendoppellagen beginnt dann ein Inselwachstum von Magnetit.<sup>50</sup>

Das LEED-Bild sowie eine atomar aufgelöste Raster-Tunnel-Mikroskopische Aufnahme (STM) einer FeO(111) Oberfläche<sup>27</sup> sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

## Magnetit

Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ist ein schwarzes ferrimagnetisches Material und enthält sowohl zwei- wie auch dreiwertiges Eisen.

Es kristallisiert in der inversen Spinell-Struktur, d. h. die Sauerstoff-Anionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung in der je  $1/4$  der Oktaederlücken mit  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  und  $1/8$  der Tetraederlücken mit  $\text{Fe}^{3+}$  besetzt sind. In [111]-Richtung findet man so Schichten mit besetzten Oktaederlücken (Kagomé-Schichten) die sich mit Schichten mit besetzten Tetraeder- und Oktaederlücken (gemischt-trigonale Schichten) abwechseln. Dies und die (111)-Oberfläche sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

Magnetit ist ebenfalls oft nichtstochiometrisch, mit Kationfehlstellen im  $\text{Fe}^{3+}$  - Untergitter.<sup>51</sup>

Die (111)-Oberfläche ist hier mit einer Eisenterminierung gezeigt, wie sie bei epitaktisch gewachsenen Schichten auftritt.<sup>52</sup> Hier wird die Festkörperstruktur innerhalb einer gemischt-trigonalen Schicht oberhalb der ersten besetzten Tetraederlücken geschnitten. Auch diese Oberflächenstruktur ist polar (Typ 3), nicht rekonstruiert, aber deswegen stark relaxiert.<sup>52</sup>

Das LEED-Bild und das atomar aufgelöste STM-Bild<sup>52</sup> sind in Abbildung 4.5 gezeigt.

Die hellen Stellen werden hier den Eisenzentren der Oberfläche zugeordnet, da Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen zeigen, daß die terminalen Eisenkationen 3d Zustände kurz oberhalb und unterhalb des Fermi-Niveaus haben.<sup>53</sup>

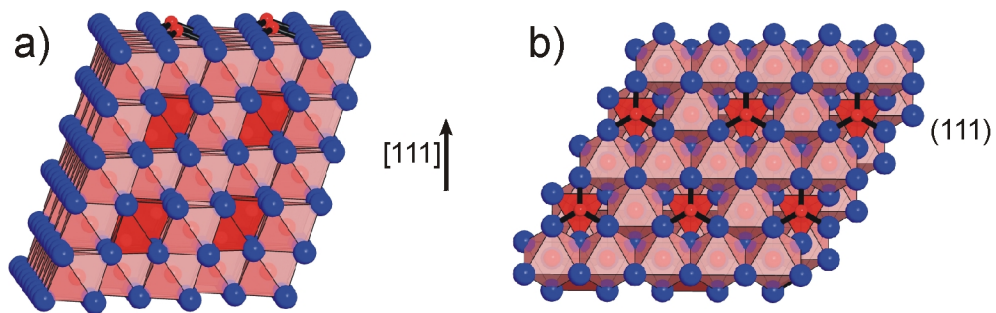


Abbildung 4.4: a) Festkörperstruktur und b) (111)-Oberfläche des Magnetits.

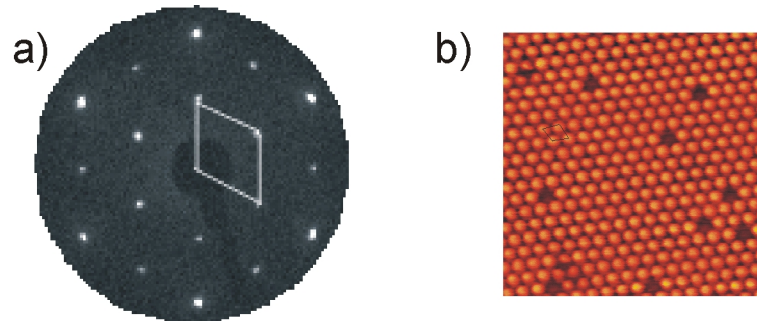


Abbildung 4.5: a) LEED-Bild und b) atomar aufgelöste STM Aufnahme einer (111)-Oberfläche des Magnetits.<sup>52</sup> Die Oberflächenelementarzellen sind angegeben.

### Maghemit

Maghemit,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , besitzt eine vom Magnetit abgeleitete Struktur. Auch hier bilden die Sauerstoffanionen eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die Kationen (ausschließlich  $\text{Fe}^{3+}$ ) verteilen sich ungeordnet auf die Tetraeder- und Oktaederlücken. Das Fehlen von  $\text{Fe}^{2+}$  wird durch Bildung von statistischen Fehlstellen im Oktaederlückengitter ausgeglichen.

### Hämatit

Hämatit,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ist ein rotes, weit verbreitetes Mineral, das nur  $\text{Fe}^{3+}$  enthält. Es kristallisiert in der Korundstruktur, d. h. die Sauerstoffanionen bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung, und  $2/3$  der Oktaederlücken sind mit Eisenkationen besetzt. Deswegen sind an benachbarten Schichten Oktaeder über ihre Flächen verknüpft. Dies führt zu einer Verzerrung des Eisen-Untergitters. Dies ist in Abbildung 4.6a) dargestellt. Abbildung 4.6b) zeigt die sauerstofffer-

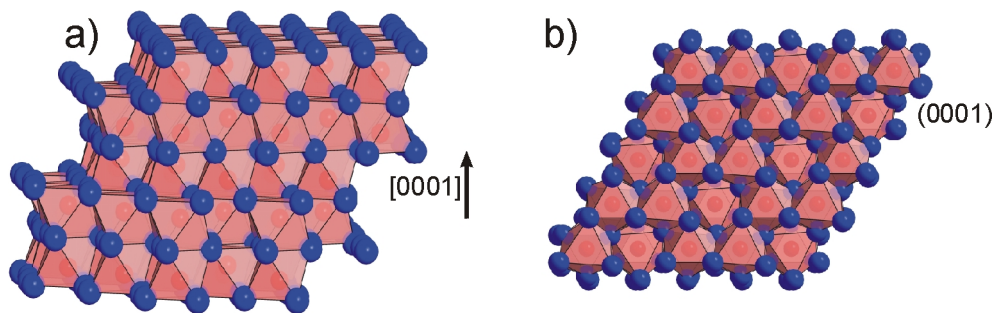


Abbildung 4.6: a) Festkörperstruktur und b) (0001)-Oberfläche des Hämatits.

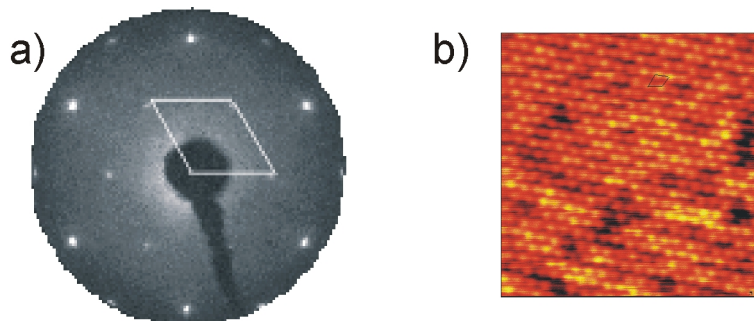


Abbildung 4.7: a) LEED-Bild und b) atomar aufgelöste STM Aufnahme einer (0001)-Oberfläche des Hämatits.<sup>56</sup> Die Oberflächenelementarzellen sind angegeben.

minierte (0001)-Oberfläche des Hämatits. Über die Terminierung der im Rahmen dieser Arbeit epitaktisch gewachsenen Hämatitfilme wird in der Literatur noch diskutiert. DFT-Rechnungen sagten eine Sauerstoff- bzw. einfache Eisenterminierung in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei der Präparation voraus.<sup>54</sup> Auch STM Untersuchungen bestätigten das Vorliegen zweier unterschiedlicher Terminierungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, da die Stufenhöhe zwischen den Domänen mit unterschiedlicher Terminierung kleiner waren, als für gleich terminierte Domänen möglich. Außerdem wiesen diese unterschiedlichen Domänen unterschiedliche Korrugationen auf.<sup>56</sup> In Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen wurde geschlußfolgert, daß bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken während der Präparation eine Eisenterminierung vorherrschend ist, während bei hohen Sauerstoffpartialdrücken Sauerstoff-terminierte Bereiche überwiegen. Neuere dynamische LEED-Untersuchungen (I-V-Analysen)<sup>29</sup> ergeben ebenfalls eine Sauerstoffterminierung für hohe Sauerstoffpartialdrücke. Eine solche Sauerstoffterminierung ist ebenfalls eine polare, Typ 3 Oberfläche. Diese

ist daher ebenfalls stark relaxiert aber unrekonstruiert. Für niedrige Partialdrücke wird jedoch, aufgrund der LEED-IV-Messungen, eine Hydroxylierung der Oberfläche postuliert. Eine Sauerstoffterminierung (oder OH) bei der Präparation unter niedrigen Sauerstoffdrücken ist auch in He-Ionenstreu-spektroskopischen (ISS) Untersuchungen<sup>55</sup> beobachtet worden.

In Abbildung 4.7 sind das LEED-Bild und die atomar aufgelöste STM Aufnahme<sup>56</sup> einer  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) -Oberfläche gezeigt. Die hellen Stellen im STM sind auch hier Eisenzuständen zuzuschreiben,<sup>57</sup> obwohl Eisen erst in der zweiten Atomlage unter einer hexagonalen Sauerstofflage vorliegt.

Zusammenfassend sind in Tabelle 4.1 die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in der obersten Sauerstofflage, die Länge der Oberflächenelementarzelle und der Lagenabstand zwischen der obersten Sauerstoff- und Eisenlage für die drei Eisenoxidfilme angegeben.

FeO(111)	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (111)
O-O-Abstände in der obersten Sauerstofflage		
3.1 <sup>49</sup>	2.90 <sup>58</sup>	2.96 <sup>58</sup>
Länge der Oberflächenelementarzelle		
3.1 <sup>49</sup>	5.03 <sup>58</sup>	6.0 <sup>52</sup>
O-Fe-Lagenabstand		
-0.68 <sup>49</sup>	-0.4 <sup>44</sup>	0.38 <sup>52</sup>

Tabelle 4.1: Abstände der Eisenoxidoberflächen in Å.

### 4.1.2 Kalium-Eisen-Sauerstoff-Verbindungen

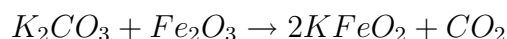
Strukturell gut charakterisierte Verbindungen von Kalium und Sauerstoff sind: Kaliumhydroxid (KOH), Kaliumhyperoxid (KO<sub>2</sub>), Kaliumperoxid (K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Kaliumsesequioxid (K<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Kaliumozonid (KO<sub>3</sub>) und Kaliumoxid (K<sub>2</sub>O). Unter Normalbedingungen und Anwesenheit von Wasser ist KOH die thermodynamisch stabile Kaliumverbindung.

In Strukturdatenbanken<sup>59</sup> sind einige ternäre Kalium-Eisen-Sauerstoff-Verbindungen beschrieben. Dies sind KFeO<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>FeO<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>FeO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> und K<sub>14</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. Außerdem wurden verschiedene hexagonale Phasen der Zusammensetzung K<sub>2</sub>O · nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mit n=2,5,6,7,11) beschrieben. Bei diesen Phasen handelt es sich sehr wahrscheinlich um Mischungen der reinen Phasen K<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub> (auch K - β - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genannt) und K<sub>4</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub> (auch K - β''-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genannt). Die Strukturen der Letzteren sind sich sehr ähnlich und unterscheiden sich nur im Kaliumgehalt und geringfügig in der Anordnung ihrer Wiederholungseinheiten. Für die isostrukturellen Tonerden in denen Fe<sup>3+</sup> durch Al<sup>3+</sup> (und Lanthanoide) und Fe<sup>2+</sup> durch Mg<sup>2+</sup> ersetzt ist werden auch Phasen mit geringem Alkaligehalt gefunden (K<sub>x</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>, 0.67 ≤ x ≤ 4).

Für die Styrolsynthese werden nur die KFeO<sub>2</sub> und die K<sub>x</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>-Phasen als relevant betrachtet.<sup>10</sup> Deswegen werden nur diese zwei im folgenden näher beschrieben.

#### KFeO<sub>2</sub>

KFeO<sub>2</sub> ist ein hygroskopischer, feuchtigkeitsempfindlicher olivgrüner Feststoff, der nur Fe<sup>3+</sup> enthält. Es kristallisiert orthorhombisch<sup>60</sup> in einer von β-Cristobalit abgeleiteten Struktur.<sup>61</sup> Die Eisenkationen sind hier tetraedrisch von Sauerstoffanionen umgeben. Diese Tetraeder bilden in alle Richtungen Ketten, wobei die einzelnen Tetraeder über ihre Ecken verknüpft sind. Das Kalium befindet sich in den Lücken dieses Tetraedernetzwerkes. Die Kaliumverteilung im Festkörper ist deswegen homogen. Die Struktur des KFeO<sub>2</sub> ist in Abbildung 4.8 dargestellt. KFeO<sub>2</sub> wird im allgemeinen durch Tempern von Kaliumcarbonat und Hämatit bei 1070 K unter Feuchtigkeitsausschluß<sup>60,61</sup> hergestellt.



Es gibt jedoch Hinweise, daß diese Umsetzung schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen stattfindet (~ 880 K)<sup>62</sup>(~ 720 K).<sup>63</sup>

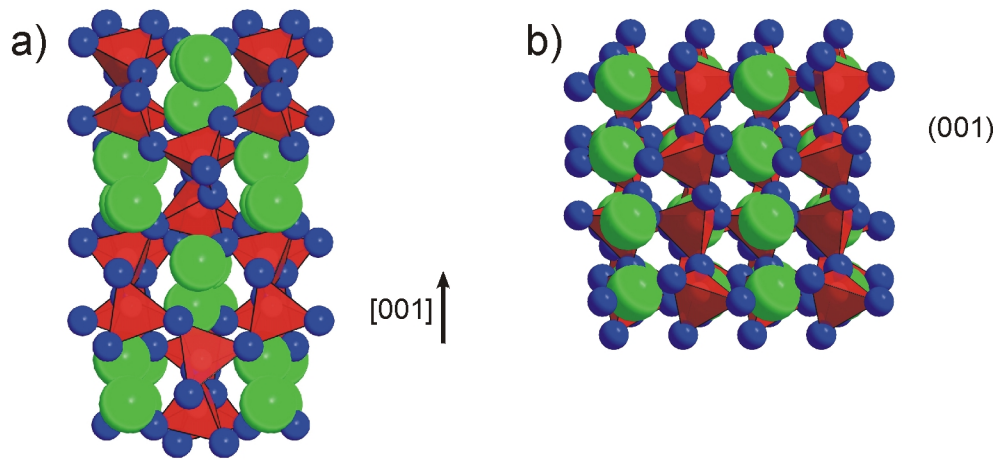


Abbildung 4.8: a) Festkörperstruktur und b) (001)-Oberfläche des  $KFeO_2$ .

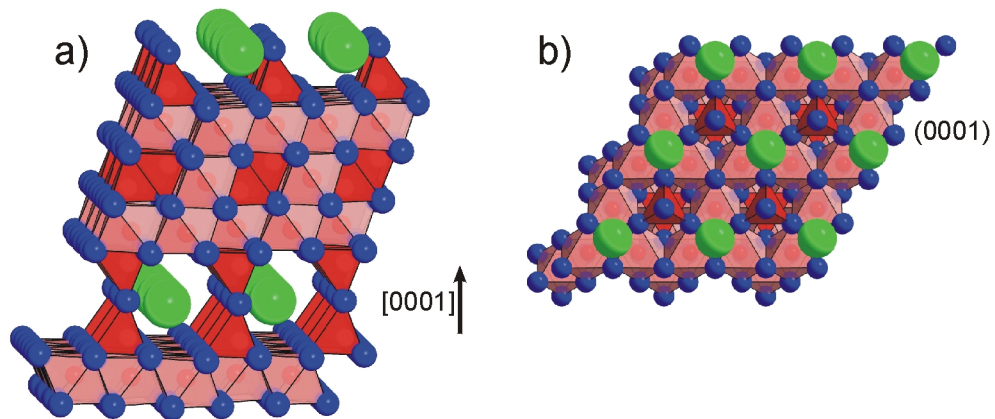
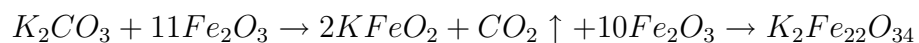


Abbildung 4.9: a) Festkörperstruktur und b) (0001)-Oberfläche des  $K_2Fe_{22}O_{34}$ .

### $K_xFe_{22}O_{34}$

Die Verbindungen der Zusammensetzung  $K_xFe_{22}O_{34}$  kristallisieren hexagonalen Schichtstrukturen. Hier wechseln sich magnetitähnliche Spinellblöcke mit Kalium-Sauerstoffschichten ab (vgl. Abbildung 4.9). Aufgrund dieser Schichten ist der Kaliumgehalt nicht homogen in der Struktur verteilt. Der Kaliumgehalt innerhalb dieser Schichten ist sehr variabel. Die Präparation von  $K_xFe_{22}O_{34}$  erfolgt im allgemeinen auf ähnliche Art und Weise wie die Präparation von  $KFeO_2$ . Es wird hier nur bei höheren Temperaturen (1200 K -1500 K) getempert.<sup>64, 65</sup>

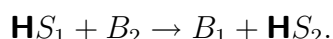


Der Kaliumgehalt nimmt mit zunehmender Tempertemperatur ab.



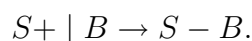
## 4.2 Säure-Base-Theorien

Nach der Theorie von BRØNSTED<sup>66</sup> sind Säuren Stoffe, die Protonen abspalten können (Protonendonatoren), während Basen Protonen aufnehmen können (Protonenakzeptoren). Eine Säure ist nach der Abgabe eines Protons ihre korrespondierende Base, und eine Base nach Aufnahme eines Protons ihre korrespondierende Säure. Säure-Base Reaktionen nach BRØNSTED sind also Protonenübertragungsreaktionen. An solchen Reaktionen sind immer zwei Säure Base-Paare beteiligt:



Stoffe die je nach Reaktionspartner sowohl als Säure als auch als Base reagieren können bezeichnet man als Ampholyt. Die Stärke einer BRØNSTED-Säure bzw. Base kann über die Säurekonstante bzw. Basenkonstante quantitativ erfaßt werden.

Nach der Theorie von LEWIS<sup>67</sup> ist eine Base in der Lage ein freies Elektronenpaar zur Ausbildung einer koordinativen zur Verfügung zu stellen. Sie ist also ein Elektronenpaardonor. Im Gegensatz dazu kann eine Säure aufgrund einer Elektronenpaarlücke ein Elektronenpaar aufnehmen (Elektronenpaarakzeptor). Bei einer Säure Base-Reaktion nach LEWIS bildet sich also eine koordinative Bindung zwischen einer Säure und einer Base aus, wobei das bindende Elektronenpaar von der Base zur Verfügung gestellt wird:



Eine qualitative Klassifizierung der LEWIS-Säuren und LEWIS-Basen wurde von PEARSON<sup>68</sup> vorgenommen. Es wird hier zwischen „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen unterschieden. Die Härte einer Säure nimmt mit abnehmender Größe, kleinerer Polarisierbarkeit und zunehmender Ladung zu. Basen sind umso härter je kleiner, weiger polarisierbar und schwerer oxidierbar sie sind. Außerdem führen Reaktionen von harten Säuren mit harten Basen und von weichen Säuren mit weichen Basen zu stabileren Verbindungen als die Kombinationen weich/hart. Bei den im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Eisenoxidoberflächen sind die koordinativ ungesättigten Oxidzentren (BRØNSTED)-basisch während die Eisenzentren LEWIS-Säuren sind.

## 4.3 Adsorbate

### 4.3.1 Wasser

Wasser ist eins der meist untersuchten Adsorbate, da es sowohl in der Umwelt, in den Biowissenschaften wie auch in technischen Anwendungen (z. B. Katalyse, Korrosion und Elektrochemie) von Bedeutung ist. Untersuchungsgegenstand ist, - wie bei anderen Adsorbaten auch - dabei der Ort der Adsorption, die Art und Stärke der Bindung zur Oberfläche, sowie die Art und Orientierung der adsorbierten Spezies. Wasser kann außerdem je nach Art des Substrats dissoziativ oder aufgrund seiner Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in Clustern adsorbieren.

Die Adsorption von Wasser wird häufig als Säure-Base-Reaktion beschrieben. Der Sauerstoff des Wassers fungiert als LEWIS-Base (Elektronenpaar-Donor) und wechselwirkt mit metallischen oder kationischen LEWIS-sauren Zentren (Elektronenpaar-Akzeptor) der Oberfläche. Sind auch BRØNSTED-basische Zentren auf der Oberfläche vorhanden, z. B. oxidischer oder präadsorbierter Sauerstoff kann es zur Dissoziation kommen. Das BRØNSTED-basische Zentrum wirkt dann als Protonenakzeptor. Aufgrund dieser Säure-Base Eigenschaften wird Wasser in der Oberflächenphysik als Sondenmolekül zur Ermittlung der Säure-Base-Eigenschaften der Oberfläche eingesetzt werden.

Trotz Abwesenheit eines basischen Zentrums auf der Oberfläche adsorbiert Wasser auf den meisten Metalloberflächen dissoziativ.<sup>70</sup> Triebkraft hierfür ist dann die Ausbildung einer Metall-Hydroxyl- oder Metall-Sauerstoff- sowie einer Metall-Wasserstoff-Bindung. Lediglich auf einigen wenigen Edelmetallen (Pt, Ir, Au) wurde eine molekulare Adsorption beobachtet. Wegen geringer Diffusionsbarrieren auf diesen Metalloberflächen, bildet Wasser wasserstoffverbrückte Cluster aus. Auf Oxiden wurden bisher unterschiedliche Adsorptionsverhalten beobachtet.<sup>71</sup> Je nach Oberfläche findet hier eine assoziative oder dissoziative Adsorption statt. Die Dissoziation steht oft, aber nicht immer, im Zusammenhang mit der Existenz von Defekten.

Für das Verständnis der Photoelektronen- und NEXAFS-Spektren ist eine Betrachtung der Molekülorbitale von Wasser und HF (isoelektronisch mit OH<sup>-</sup>) hilfreich. In Abbildung 4.10 werden diese dargestellt. Die Molekülorbitale sind bis einschließlich zum 1b<sub>1</sub> bzw. 1π besetzt. Die Grenzorbitale (Highest Occupied Molecular Orbital = HOMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital = LUMO) sind gekennzeichnet.

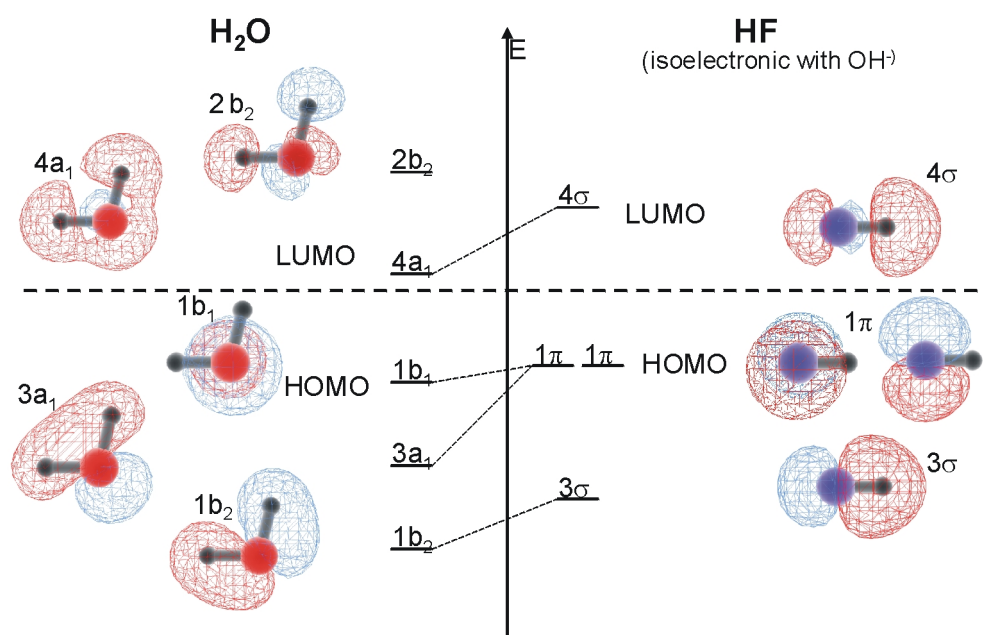


Abbildung 4.10: Ausgewählte Molekülorbitale des Wassers und des HF.<sup>69</sup> HOMO und LUMO sind gekennzeichnet. Die besetzten Orbitale sind im UP-Spektrum, Übergänge in die unbesetzten Orbitale sind im NEXAFS-Spektrum beobachtbar.

### 4.3.2 Ethylbenzol und Styrol

Neben der erheblichen kommerziellen Bedeutung von Ethylbenzol und Styrol (vgl. Kapitel 1), sind Adsorptionsuntersuchungen mit Ethylbenzol und Styrol auch noch von weiterem Interesse. Diese LEWIS-basischen Aromaten sind dem Benzol sehr ähnlich. Der Unterschied in der Symmetrie der beiden führt zu kleinen Unterschieden in den UP- und NEXAFS-Spektren. Dies kann zu einem besseren, systematischen Verständnis ihrer Spektren ausgenutzt werden. Außerdem kann Styrol aufgrund seiner Doppelbindung polymerisieren und ist daher von Interesse. Weiterhin wird Styrol als Modellmolekül für Ethen bei der Untersuchung der Epoxidierungs-Reaktion eingesetzt.<sup>72</sup>

Für das Verständnis der Photoelektronen- und NEXAFS-Spektren von Ethylbenzol und Styrol ist eine Betrachtung der Molekülorbitale von Benzol hilfreich. In Abbildung 4.11 werden diese dargestellt. Die Molekülorbitale sind bis einschließlich zum  $1E_{1g}$  besetzt. Die Grenzorbitale (HOMO, LUMO) sind gekennzeichnet.

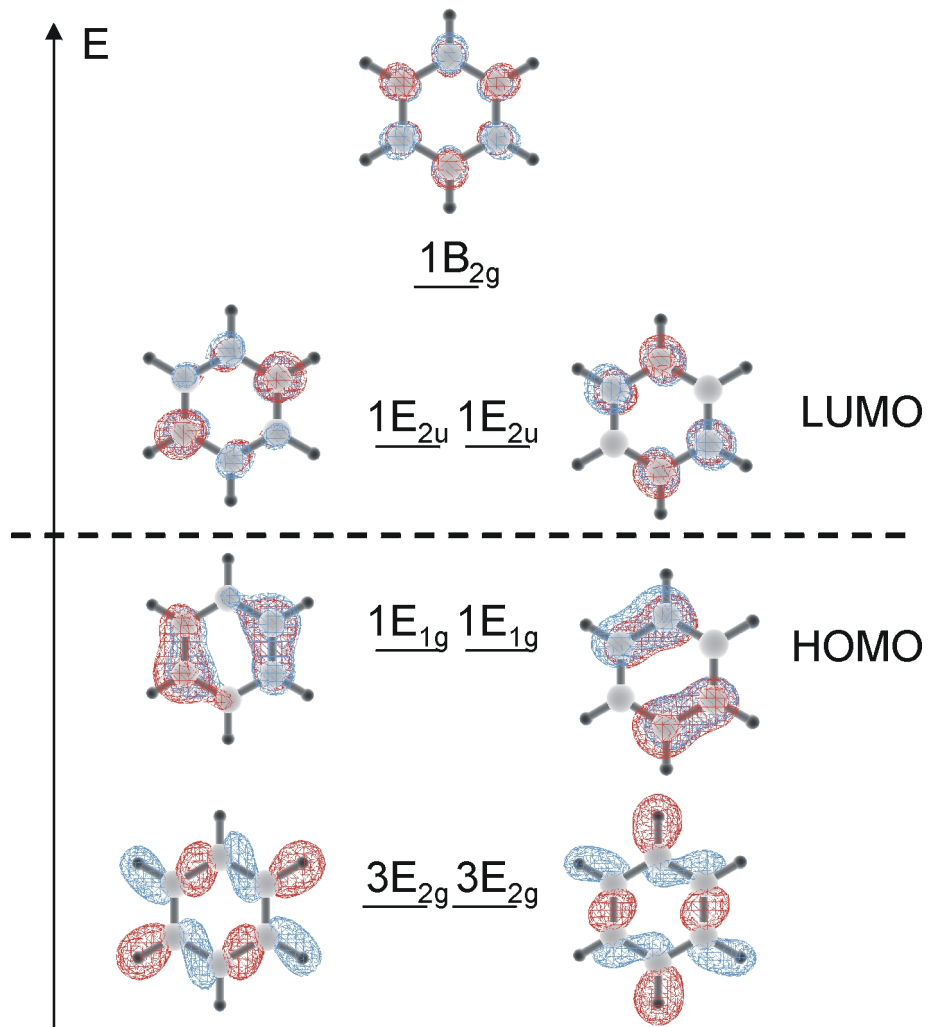


Abbildung 4.11: Ausgewählte Molekülorbitale des Benzols.<sup>69</sup> HOMO und LUMO sind gekennzeichnet. Die besetzten Orbitale sind im UP-Spektrum, Übergänge in die unbesetzten Orbitale sind im NEXAFS-Spektrum beobachtbar.