

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Photoelektronenspektroskopische  
Untersuchungen  
an Mischoxidkatalysatoren**

Peter Grotz  
aus  
Schwabmünchen

2001

### **Erklärung**

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. H. Knözinger betreut.

### **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 11. Mai 2001

Dissertation eingereicht am 18. Mai 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Knözinger

2. Gutachter: Prof. Dr. M. Reichling

Mündliche Prüfung am 16.07.2001

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. H. Knözinger bin ich zu besonderem Dank verpflichtet. Mit der Themenstellung und seiner persönlichen wie auch fachlich offenen Art ermöglichte er es mir, in einem internationalen, wissenschaftlichen und freundschaftlichen Ambiente zu arbeiten und zu lernen.

Ich möchte allen Mitgliedern des Arbeitskreises und des Instituts bzw. Departments für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Atmosphäre danken.

Mein besonderer Dank gilt:

Den Herren F. Anderle und Dr. J. Spengler für die enge und fruchtbare Zusammenarbeit im Teilprojekt A2 des Bayerischen Forschungsverbundes Katalyse FORKAT II und dem Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München und seinem Repräsentanten Herrn Dr. H.-J. Eberle für ihre Unterstützung.

Herrn Dr. U.A. Schubert für die Einführung in die Welt der Naturwissenschaft und das Vertrautmachen mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

Den Herren S. Kuba, Dr. B. Leyer, Dr. N. Schlensog, Dr. M. Groß, P. Zehetmayer, R. Bittner und T. Huhne für die Hilfestellungen bei Computer- und Netzwerkfragen und –problemen.

Herrn Dr. H. Landes für die fachlichen, aber auch für die weiterführend akademischen Diskussionen.

Herrn O. Nestler für Probenpräparationen im Rahmen seines Forschungspraktikums.

Herrn Dr. W. Daniell für die systematischen Hilfestellungen und die fachlichen Diskussionen.

Herrn Dr. S. Günther für die Einführung in die Welt des Synchrotrons und der wissenschaftlichen Begeisterung und Beharrlichkeit.

Herrn Dr. S. Eibl für die Hilfestellung im Umgang mit Computersoftware.

Herrn H. Hartl von der Anorganischen Chemie für die chemischen Analysen.

Den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt und des Elektroniklabors für die stete Hilfsbereitschaft und Hilfe bei der Anfertigung von Geräten und bei der Behebung von technischen Schwierigkeiten.

Frau Dr. P. Heydorn für die Anregungen und Diskussionen zum Thema Aluminiumphosphate.

Den Herren A. Kohl, Dr. C. Linsmeier und Dr. E. Taglauer des IPP in Garching für die Unterstützung bei Messungen von XP-Spektren.

Frau R. Römling-Engl für die administrative Unterstützung.

Herrn Dr. A.D. van Langeveld für seine wissenschaftlichen und auch kulinarischen Inspirationen.

Frau Dr. B. Onida und Herrn Dr. M. Sigl für die nicht immer nur wissenschaftliche Auslegung des Begriffes Katalyse.

Frau Dr. D. Mordenti für ihre strategische Beratung und Delphine für ihren persönlichen Beistand.

Meinen Eltern für die langjährige und uneingeschränkte Unterstützung.

Experience is the name everyone gives to their mistakes.

Oscar Wilde

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Nomenklaturliste für die Katalysatoren.....</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung und Themenstellung.....</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....</b>	<b>14</b>
3.1.1	Physikalische Grundlagen.....	14
3.1.2	Apparativer Aufbau.....	18
3.1.3	Probenvorbereitung.....	18
3.1.4	Messung und Auswertung der XP-Spektren.....	19
3.1.5	Aussagen und Folgerungen aus XP-Spektren.....	20
3.1.5.1	Die Bindungsenergie.....	20
3.1.5.2	Die Signalintensität.....	20
<b>3.2</b>	<b>Weitere Methoden.....</b>	<b>28</b>
3.2.1	BET-Oberflächenmessung.....	28
3.2.2	Temperatur-programmierte Reduktion (TPR).....	29
3.2.3	Laser-Raman-Spektroskopie (LRS).....	30
<b>4</b>	<b>Das System <math>P_2O_5/V_2O_5/TiO_2</math> .....</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Zielsetzung.....</b>	<b>31</b>
<b>4.2</b>	<b>Die Proben.....</b>	<b>32</b>
4.2.1	Physikalische Mischungen.....	33
4.2.2	Tribochemische Herstellung.....	34
4.2.3	Herstellung aus Suspension.....	34
4.2.4	Herstellung durch Imprägnierung.....	34
4.2.5	Nomenklatur.....	35

<b>4.3</b>	<b>Die Messungen.....</b>	<b>36</b>
<b>4.4</b>	<b>TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>37</b>
4.4.1	Blick in die Literatur.....	37
4.4.2	Ergebnisse und Diskussion.....	38
4.4.3	Zusammenfassung.....	41
<b>4.5</b>	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</b>	<b>41</b>
4.5.1	Blick in die Literatur.....	41
4.5.2	Ergebnisse und Diskussion.....	42
4.5.3	Zusammenfassung.....	43
<b>4.6</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</b>	<b>44</b>
<b>4.7</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</b>	<b>44</b>
4.7.1	Blick in die Literatur.....	44
4.7.2	Ergebnisse und Diskussion.....	45
4.7.3	Zusammenfassung.....	48
<b>4.8</b>	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>48</b>
4.8.1	Blick in die Literatur.....	48
4.8.2	Ergebnisse und Diskussion.....	50
4.8.2.1	Die Bindungsenergie.....	50
4.8.2.1.1	Einfluss der Kalzinierung.....	51
4.8.2.1.2	Einfluss der Präparationsmethode.....	53
4.8.2.2	Die Signalintensitäten.....	55
4.8.3	Zusammenfassung.....	63
<b>4.9</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>63</b>
4.9.1	Blick in die Literatur.....	64
4.9.2	Ergebnisse und Diskussion.....	64
4.9.3	Zusammenfassung.....	74
<b>4.10</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>75</b>
4.10.1	Blick in die Literatur.....	75
4.10.2	Ergebnisse und Diskussion.....	77

4.10.2.1	Die Bindungsenergie.....	77
4.10.2.2	Die Signalintensitäten.....	84
4.10.2.2.1	Kalziniertdauer.....	84
4.10.2.2.2	Die Präparationsmethode Suspension.....	86
4.10.2.2.3	Die Präparationsmethode Mahlen.....	91
4.10.3	Zusammenfassung.....	105
<b>4.11</b>	<b>quasi-in-situ Experimente .....</b>	<b>106</b>
4.11.1	Experimentelles.....	107
4.11.1.1	Proben .....	108
4.11.1.2	quasi-in-situ Zelle.....	108
4.11.1.3	Messungen.....	109
4.11.2	Ergebnisse und Diskussion.....	111
4.11.2.1	TiO <sub>2</sub> .....	111
4.11.2.2	Das P2p-Signal.....	112
4.11.2.3	Das V2p-Signal.....	114
4.11.2.4	Das S2p-Signal.....	123
4.11.2.5	Die Signalintensitäten.....	125
4.11.3	Zusammenfassung.....	129
<b>4.12</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse zum System P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>130</b>
<b>5</b>	<b>Weitere Systeme.....</b>	<b>134</b>
<b>5.1</b>	<b>Das System Cu-Cr/Ce-Oxid .....</b>	<b>134</b>
5.1.1	Präparation.....	136
5.1.2	Zielsetzung.....	136
5.1.3	Ergebnisse und Diskussion.....	138
5.1.3.1	Die Bindungsenergie.....	138
5.1.3.2	Die Signalintensitäten.....	145
5.1.4	Zusammenfassung.....	153
<b>5.2</b>	<b>VAPO-5 und VMgAPO-5 .....</b>	<b>155</b>
5.2.1	Blick in die Literatur.....	155



5.2.2	Zielsetzung.....	157
5.2.3	Proben und Probenpräparation.....	157
5.2.4	Ergebnisse und Diskussion.....	158
5.2.4.1	Die Bindungsenergie.....	158
5.2.4.2	Die Signalintensitäten.....	163
5.2.5	Zusammenfassung.....	165
<b>5.3</b>	<b>Das System TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>166</b>
5.3.1	Blick in die Literatur.....	166
5.3.1.1	Metall-Träger- Wechselwirkung.....	166
5.3.1.2	SiO <sub>2</sub> .....	166
5.3.1.3	TiO <sub>2</sub> .....	167
5.3.1.4	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	168
5.3.2	Zielsetzung.....	169
5.3.3	Die Proben und deren Präparation.....	170
5.3.4	Ergebnisse und Diskussion.....	170
5.3.4.1	Die Bindungsenergie.....	171
5.3.4.2	Die Signalintensitäten.....	175
5.3.5	Zusammenfassung.....	183
<b>6</b>	<b>Gesamtzusammenfassung.....</b>	<b>185</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>188</b>

## 1 Nomenklaturliste für die Katalysatoren

VT	$V_2O_5/TiO_2$ mit Monolagen-Menge $V_2O_5$
PT	$P_2O_5/TiO_2$
PVT	$H_3PO_4$ wird nach oder gemeinsam mit $V_2O_5$ auf $TiO_2$ präpariert
VPT	$H_3PO_4$ wird vor $V_2O_5$ auf $TiO_2$ präpariert
PM	Physikalische Mischung
WM	Mahlung unter Zugabe von destilliertem Wasser
Susp	Herstellung aus Suspension
Impr	Herstellung durch Imprägnierung
a	unkalziniert
b	5 h bei 450 °C kalziniert
d	20 h bei 450 °C kalziniert
e	1 h bei 450 °C kalziniert

## 2 Einleitung und Themenstellung

Komplexes Leben, wie es sich im Laufe der Evolution bis heute entwickelt hat, basiert auf Stoffumwandlungen, die mit Hilfe von Biokatalysatoren, sog. Enzymen, ablaufen. Die meisten industriellen Synthesen beruhen auf Verfahren, bei denen Katalysatoren eingesetzt werden. Damit wird klar, wie wichtig das Katalyseprinzip auf der einen Seite für die Existenz unseres Lebens allgemein und auf der anderen Seite für die auf Produzieren und Wirtschaften basierende Gesellschaft, wie sie heute in den Industrienationen vorherrscht, ist.

Im wohl bekanntesten Nachschlagewerk für Fremdwörter der deutschen Sprache, in Langenscheidts Fremdwörterbuch, wird ein Katalysator als „Stoff, der eine Reaktion in Gang setzt, beeinflusst oder beschleunigt, jedoch selbst nicht reagiert und unverändert bleibt“ beschrieben. Diese allgemein gängige Definition ist nur zum Teil richtig. Es ist wohlbekannt, dass Katalysatoren mit einem oder mehreren Reaktanden chemische Bindungen während des Katalyseprozesses eingehen, die danach wieder zurückgebildet werden. Werden diese Bindungen nicht mehr zurückgebildet, kommt es zur Veränderung des Katalysators. Dies hat zur Folge, dass er seine ursprüngliche Wirksamkeit verliert, also *desaktiviert*.

Folgende noch heute gültige Definition geht auf Ostwald (1895) zurück: „Ein Katalysator beschleunigt die *Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion*, ohne die Gleichgewichtslage zu beeinflussen.“ Ein Katalysator beeinflusst aber auch die Selektivität einer chemischen Reaktion, also die *Produktverteilung*. Damit wurden bereits die drei Eckpfeiler der Katalysatoreigenschaften genannt, nämlich<sup>1</sup>:

- Aktivität
- Selektivität
- Stabilität

Dies gilt für alle Katalysatoren, seien sie an homogenen oder heterogenen Prozessen beteiligt. In der *homogenen Katalyse* bilden Reaktanden, Lösungsmittel und Katalysator eine Phase. Das führt in der industriellen Prozessführung oftmals dazu, dass in einem mehr oder weniger aufwendigen Folgeschritt der Katalysator von den Produkten abgetrennt werden muss. Es wird deshalb möglichst versucht, Reaktanden und Katalysatoren in verschiedenen Phasen vorzulegen, so dass man sich eine

aufwendige, nachfolgende Trennung erspart. Diese Reaktionsführung wird als *heterogene Katalyse* bezeichnet.

Nachdem früher das Finden neuer und das Verbessern schon bestehender Katalysatorsysteme der Mittelpunkt forschersicher Tätigkeit war, gewinnt in jüngerer Zeit immer mehr die Frage nach dem „Warum“ und dem „Wie“ an Bedeutung. Der Fokus der Forschung liegt zwar immer noch auf der Verbesserung von Prozessen durch den Einsatz von Katalysatoren, doch wurde auch festgestellt, dass die Auswahl von geeigneten Katalysatoren nicht nur auf dem klassischen Ausprobieren von Stoffen durch Katalysatortests sondern auch auf deren Verständnis beruhen sollte. Dieses Verständnis sollte im Idealfall dazu führen, dass für einen neuen Prozess oder ein neues Verfahren mit Hilfe eines möglichst großen Erfahrungs- und Erkenntnisschatzes das geeignete Katalysatorgrundsystem noch vor der eigentlichen Katalysatortestung gefunden werden kann. Um dieses Wissen für Feststoffe zu erlangen, die in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden, liegt der Schwerpunkt entsprechender Forschungsaktivitäten auf dem Verständnis der Feststoffoberfläche. Diese ist es, die im Kontakt mit Edukten und Produkten steht und damit katalytischen Einfluss auf sie nehmen kann.

Generell können zwei Haupteigenschaften von Oxidoberflächen im Hinblick auf ihr katalytisches Verhalten unterschieden werden. Auf der einen Seite sind dies Säure-Base-Eigenschaften, die in enger Verbindung mit dem Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Edukten und Produkten an der Katalysatoroberfläche stehen. Zusätzlich bedingt der saure oder basische Charakter von Zentren an der Katalysatoroberfläche die sehr wichtige Bindungsaktivierung innerhalb der Reaktanden. Auf der anderen Seite sind dies Redoxeigenschaften der Oberfläche, die letztendlich oxidative oder reduktive Umsetzungen bewirken können. Präparationsmethode, Zugabe von Promotoren in verschiedener Zahl und Konzentration und Kalzinierungstemperatur und -dauer sind Einflussfaktoren, welche die Oberflächeneigenschaften verändern können.

Deshalb ist es bedeutsam, die Oberflächenbeschaffenheit von Feststoffen im allgemeinen und Oxiden im besonderen mit Hilfe von verschiedensten Analysemethoden und Spektroskopiearten zu erforschen.

Seit ihrer Entdeckung Ende der 60er Jahre hat sich die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zu einem wichtigen Standbein der Oberflächenanalyse entwickelt. Für die Erforschung der heterogenen Katalyse ist sie wegen ihrer Oberflächensensitivität von großer Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit wird die Röntgenphotoelektronenspektroskopie als Hauptmethode für die Untersuchung von oxidischen Feststoffen, die als Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden, angewandt. So nimmt die Frage nach dem Einfluss von Phosphor auf Vanadiumoxid-Titanoxidkatalysatoren zur selektiven Oxidation von *o*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid eine zentrale Stellung innerhalb der vorliegenden Arbeit ein. Daneben sind weitere Oxidkatalysatoren wie modifizierte Aluminiumphosphate, ternäre Kupfer-Chrom-Ceroxide und Siliciumdioxid, welches mit Titandioxid modifiziert wird, um geeignete Trägersubstanzen für Edelmetallkatalysatoren zu erhalten, Gegenstand der Untersuchungen.

Die gewonnenen Ergebnisse werden mit weiteren Messmethoden und Spektroskopiearten komplettiert. Ferner sollen die neu ermittelten Daten und Ergebnisse in den Gesamtkontext schon bestehender Erkenntnisse eingebaut werden.

## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Wegen ihrer Oberflächensensitivität ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie eine wichtige Analysenmethode in der Katalysatorforschung. 1981 wurde M. Siegbahn für die Entdeckung der Photoelektronenspektroskopie mit dem Nobelpreis gewürdigt.

#### 3.1.1 Physikalische Grundlagen

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie beruht auf dem *photoelektrischen Effekt*<sup>2</sup>. Durch Anregung eines Festkörpers mit monoenergetischen Röntgenquanten werden Elektronen aus Rumpfniveaus der enthaltenen Elemente entfernt. Mit Hilfe der kinetischen Energie der Photoelektronen lässt sich eine chemische Analyse der Probe durchführen (ESCA, Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse)<sup>3</sup>.

Bei der Bestrahlung des Festkörpers sind noch weitere Effekte zu beobachten. Neben *Röntgenfluoreszenz* kann das durch ein Röntgenquant ionisierte Atom auch durch einen *Auger-Übergang* relaxieren. Dabei wird ein zweites Elektron emittiert. Das erste durch den photoelektrischen Effekt entfernte Elektron hat ein Loch hinterlassen. Füllt ein Elektron aus einem äußeren Orbital dieses Loch auf, so wird Energie frei, die entweder zur schon erwähnten Röntgenfluoreszenz oder zur Emission eines Sekundärelektrons beim Auger-Effekt führt. In jedem XP-Spektrum findet man deshalb auch immer die entsprechenden Auger-Signale.

Zumeist werden Mg- oder Al-Anoden wegen der geringen Halbwertsbreiten ihrer Röntgenlinien in Röntgenquellen verwendet. Die Halbwertsbreite für  $\text{MgK}_\alpha$  liegt mit einem Wert von 0.7 eV bei einer Photonenenergie von 1253.6 eV unter dem Wert der Halbwertsbreite für  $\text{AlK}_\alpha$  von 0.85 eV mit einer Photonenenergie von 1486.6 eV.

In erster Näherung kann nach *Koopmans Theorem* davon ausgegangen werden, dass ein Atom während des Emissionsprozesses nicht relaxiert. Aufgrund der Energieerhaltung ergibt sich folgender Zusammenhang für die Bindungsenergie des Photoelektrons ( $E_{\text{bin, theor.}}$ )<sup>4</sup>:

**Gleichung 1**

$$E_{bin,theor.} = h \cdot \mathbf{n} - E_{kin} - \Phi_{Sp}$$

mit:	$h \cdot \mathbf{n}$ :	Energie der eingestrahlten Röntgenquanten
	$E_{kin}$ :	kinetische Energie der Photoelektronen
	$\Phi_{Sp}$ :	Austrittsarbeit des Spektrometers

In Gleichung 1 ist die Kontaktspannung, die zwischen Probe und Spektrometer besteht, berücksichtigt<sup>5</sup>.

Ist die zu messende Probe ein Isolator, so kann es zu *Aufladungseffekten* von einigen Volt kommen. Diese Energie ( $E_C$ ) muss noch zusätzlich von der Bindungsenergie (Gleichung 1) abgezogen werden<sup>6</sup>.

**Gleichung 2**

$$E'_{bin} = E_{bin,theor.} - E_C$$

Abhilfe schaffen hier Kalibrierungsmethoden, um die Aufladungseffekte zu kompensieren, wobei vorausgesetzt werden muss, dass die Aufladungseffekte homogener Natur sind.

- Kohlenstoff befindet sich als Verunreinigung auf jeder Probe. Durch Vermessen des *C1s-Signals* des graphitischen Anteils und anschließender Korrelation des gesamten Spektrums mit dem Literaturwert von 284.4 eV<sup>7</sup> können Aufladungseffekte berücksichtigt werden. Diese Vorgehensweise kann unter Umständen kritisch sein, da nicht nur graphitischer Kohlenstoff vorhanden ist, sondern auch Signale von Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen aus dem Pumpenöl für die Vakuumerzeugung oder in Form von Carbonat oder Hydrogencarbonat erzeugt werden. Die exakte Bestimmung der Bindungsenergie des graphitischen C1s-Signals als Referenz kann dadurch stark beeinträchtigt sein.

- Beim Bedampfen der Probenoberfläche mit Gold entsteht ein hauchdünner Überzug über der Probe. Als Referenz wird nun das  $Au4f_{7/2}$ -Signal bei 83.8 eV genommen. Das Problem bei dieser Vorgehensweise ist, dass leitender Kontakt zwischen Goldüberzug und Probenhalter und damit der Erdung entstehen kann. Damit wäre das Signal als Referenz unbrauchbar.

Um leitenden Kontakt zwischen Gold und Erdung auszuschließen, kann die Probe mit feinem Goldstaub bestreut werden. Die einzelnen Goldkörnchen bilden dann nicht geerdete Ladungsinselfen, die als Referenz für das oben erwähnte  $Au4f_{7/2}$ -Signal dienen können.

- Führen diese Methoden nicht zum Ziel, so kann auch eine *interne Referenz* genommen werden. Man verwendet hierbei ein Signal eines Elementes, das in der Probe enthalten ist, als Referenzsignal, wobei man davon ausgeht, dass dieses Element innerhalb der Messreihe keine Veränderung erfährt. In Kapitel 1 wird z.B. das  $Ti2p_{3/2}$ -Signal des  $TiO_2$ -Trägers mit großem Erfolg als Referenzsignal verwendet.

Die *Spin-Bahn-Kopplung* bewirkt für Nebenquantenzahlen größer Null eine energetische Aufspaltung der elektronischen Niveaus eines Atoms oder Ions. Dies führt zu einer Aufspaltung der Photoelektronensignale aus diesen Schalen. Da die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung mit der Kernladungszahl  $Z$  zunimmt, vergrößert sich damit auch der Abstand der beiden Signale des Dubletts. Das Intensitätsverhältnis der aufgespaltenen Terme ergibt sich durch die Entartung der spektroskopischen Niveaus, welche durch die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j$  zu  $(2j+1)$  festgelegt ist<sup>8</sup>.

Wird während der Photoionisation ein Valenzelektron in einen energetisch höher liegenden, unbesetzten Zustand angeregt, so verliert das Photoelektron diesen Energiebetrag. Im Spektrum erscheint dieses Photoelektron mit niedrigerer kinetischer Energie als *shake-up-Satellit* bei höheren Bindungsenergien. Besonders stark ausgeprägte Satelliten beobachtet man bei Übergangsmetallen und seltenen Erden, die ungepaarte Elektronen in der 3d- bzw. 4f-Schale haben.

Wird während der Photoionisation hingegen ein Valenzelektron in einen freien Kontinuumszustand angehoben, so besitzt das eigentliche Photoelektron eine entsprechend niedrigere kinetische Energie und liegt damit im Bereich der Photoelektronen, die hervorgerufen durch inelastische Effekte eine niedrigere kinetische Energie besitzen. Dieser Übergang heißt *shake-off-Übergang*.



Die Oberflächensensitivität von XPS beruht auf der geringen Entkommwahrscheinlichkeit für Elektronen aus tieferen Atomlagen. Diese wird durch die mittlere freie Weglänge  $\lambda_n$  im Festkörper und durch den Austrittswinkel  $\theta$  zur Oberflächennormalen bestimmt. Der Wirkungsquerschnitt für einen inelastischen Streuprozess von Elektronen in einem Festkörper ist sehr groß, die freie Weglänge entsprechend kurz.  $\lambda_n$  ist abhängig vom Material und von der kinetischen Energie der Elektronen. XP-Spektren haben eine Informationstiefe bis zu 10 Atomlagen.

Da Koopmans Theorem nur eine Annäherung an die Realität darstellt, müssen natürlich auch Relaxationseffekte mit in die Interpretation der Spektren einbezogen werden. Die effektive Bindungsenergie ( $E_{bin}$ ) setzt sich dann wie folgt zusammen.

### Gleichung 3

$$E_{bin} = E'_{bin} + \Delta E_{chem} + \Delta E_{mad} + \Delta E_r$$

mit:  $E'_{bin}$ : Bindungsenergie aus Gleichung 2  
 $\Delta E_{chem}$ : chemische Verschiebung  
 $\Delta E_{mad}$ : Madelungterm  
 $\Delta E_r$ : Relaxationseffekte

Die chemische Verschiebung beinhaltet die effektive Ladungsverteilung am Ort des Atomkerns, welche Einfluss von den nächsten Nachbarn erfährt. Das Madelungpotential hingegen beschreibt den Anteil des Gesamtgitters an der effektiven Ladungsverteilung in ionischen Kristallen. Sowohl chemische Verschiebung als auch Madelungpotential beeinflussen die Energie des Grundzustandes.  $\Delta E_r$  hingegen beschreibt dynamische Prozesse des Endzustandes, die auch mit einbezogen werden sollten.

Es ist auch zu erwähnen, dass die Größe der Partikel, in denen sich das beobachtete Atom oder Ion befindet, die Bindungsenergie und die Halbwertbreite beeinflussen kann<sup>9,10,11</sup>.

Allerdings ist es sehr problematisch, diese Effekte voneinander zu trennen, zumal insbesondere Relaxationseffekte theoretisch schwer beschreibbar sind. Dies führt dazu, dass sie häufig vernachlässigt werden<sup>12</sup>.

### 3.1.2 Apparativer Aufbau

Die XP-Spektren wurden an einem modifizierten Röntgenphotoelektronenspektrometer von VSW (Vacuum Science Workshop) gemessen.

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung stand eine doppelanodige (Mg und Al) Röntgenquelle (VSW TA 10) zur Verfügung.

Die Energieanalyse und Detektion der Photoelektronen erfolgte mit einem Halbkugelanalysator (VSW HA 100), der mit einem Channeltron ausgestattet ist. Der Analysator wurde im FAT-Modus (Fixed Analyser Transmission) mit variabler Bremsspannung bei 22 eV betrieben, so dass in den betrachteten Energiebereichen eine konstante Auflösung vorlag.

Die so erhaltenen Signale wurden vorverstärkt und über eine Kontrolleinheit (VSW HAC 5000) nach Analog-Digital-Wandlung mit Hilfe des Computerprogramms E-C<sup>13</sup> von einem Computer aufgezeichnet.

Das Transfersystem bestehend aus einer drehschiebergepumpten Vorkammer (min.  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) und einer öldiffusionsgepumpten Zwischenkammer (min.  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar) ermöglichte ein routinemäßiges Austauschen und Messen von Pulverproben in der ebenfalls öldiffusionsgepumpten Analysatorkammer (min.  $8 \cdot 10^{-10}$  mbar).

### 3.1.3 Probenvorbereitung

Für XPS-Messungen an Pulverproben stand ein Probenteller aus Edelstahl mit einer  $1.5 \text{ cm}^2$  großen, runden Vertiefung (1.5 mm) zur Verfügung. Dieser Teller wurde auf einen Probenhalter geschraubt. Da die Probe unter Röntgenbestrahlung Elektronen verliert, kommt es bei Halbleitern und Isolatoren zu Aufladungserscheinungen, welche die kinetische Energie der Photoelektronen beeinflussen<sup>14</sup> (vgl. Abschnitt 3.1.1). Um eine zeitlich nicht konstante Aufladung zu vermeiden, wurde nur wenig Probensubstanz in den Teller eingebracht und von Hand mit Hilfe eines Stahlstempels eingepresst.

### 3.1.4 Messung und Auswertung der XP-Spektren

Um einen Überblick zu gewinnen, wurden Übersichtsspektren aufgenommen. Um bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnisse zu erzielen, wurden kleine Energiebereiche separat und mit veränderten Messeinstellungen aufgezeichnet. Die Messparameter sind in Tabelle 3–1 dokumentiert.

*Tabelle 3–1: Messparameter für die XPS-Messungen*

	Übersichtsspektrum	Detailspektrum
Energiefenster	1100 – 0 eV	nach Signallage 10 – 50 eV
Schrittweite	0.3 eV	0.06 eV
Zeit pro Messzyklus	0.2 s	0.3 s
Anzahl der Messzyklen	1	12 – 33
Transmissionsenergie	22 eV	22 eV

Zur Auswertung der Spektren war es notwendig, diese zu bearbeiten. Die dazu verwendeten Computerprogramme sind E-C<sup>13</sup>, CURVEFIT<sup>15</sup> und ORIGIN 6.0<sup>16</sup>.

Zu Beginn wurden die Spektren mit Hilfe eines Splinealgorithmus<sup>17</sup> geglättet. Anschließend wurden die Röntgensatelliten subtrahiert, so dass das Spektrum ohne die von der Röntgenkanone abgegebenen Satellitenlinien resultierte. Sodann wurde der Untergrund nach Shirley<sup>18</sup> abgezogen. In einem weiteren Schritt wurden die Spektren nach Identifikation und Positionsbestimmung aller Signale auf das entsprechende Referenzsignal (in Kapitel 1 z.B. das Ti2p<sub>3/2</sub>-Signal) kalibriert. Die Bestimmung der Signalintensitäten erfolgte durch Integration der nach der Untergrundsubtraktion verbleibenden Signalfächen. Soweit erforderlich wurden synthetische Signale erzeugt, die an die gemessenen Signale, die mehrere Einzelsignale enthielten, angeglichen wurden. Im folgenden wird diese Prozedur als Curvefit oder Fit bezeichnet.

### 3.1.5 Aussagen und Folgerungen aus XP-Spektren

#### 3.1.5.1 Die Bindungsenergie

Nach der Kalibrierung der Spektren (vgl. Abschnitt 3.1.1) können die verschiedenen Signale identifiziert werden und damit den einzelnen in der Probe vorkommenden Elementen zugeordnet werden. Doch Bindungsenergien sind nicht nur elementspezifisch, sondern sie enthalten auch chemische Informationen. In Abschnitt 3.1.1 wurde bereits beschrieben, wie die Bindungsenergie eines Elektrons vom chemischen Zustand des Atoms abhängt (Gleichung 3). Es können also Aussagen zum Oxidationsszustand und/oder zur chemischen Umgebung (vgl. Abschnitt 3.1.1) der beobachteten Atomsorte gemacht werden.

#### 3.1.5.2 Die Signalintensität

Die Signalintensitäten können zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung benutzt werden.

Für *homogene Probenzusammensetzung* kann wie folgt vorgegangen werden.

Die integrale Intensität eines Photoelektronensignals kann mit Gleichung 4 beschrieben werden.

#### Gleichung 4

$$I^x = F \cdot T \cdot \sigma \cdot \mathbf{J} \cdot A \cdot N \cdot \int_0^x e^{-\left(\frac{x}{l \cdot \cos \theta}\right)} dx$$

mit:  $I^x$ : integrale Intensität

F: Röntgenquanten pro Flächeneinheit und Zeit

T: Transmissionsfunktion des Spektrometers

$\sigma$ : Wirkungsquerschnitt als Fläche

$\mathbf{J}$ : Winkelkorrekturfaktor oder Asymmetriefaktor

A: Flächenbereich, von dem Photoelektronen detektiert werden

N: Anzahl der Atome pro Volumeneinheit

$\lambda$ : mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in der Probe

$\theta$ : Abweichung der Detektion von der Senkrechten zur Oberfläche

x: Beobachtungstiefe

Die Anzahl der Röntgenquanten pro Flächeneinheit und Zeit  $F$ , der Winkelkorrekturfaktor  $\mathbf{J}$ , der eventuell auftretende Anisotropien bei der Emission der Photoelektronen berücksichtigt, und der Flächenbereich  $A$ , von dem Photoelektronen detektiert werden, können als konstant ( $const$ ) betrachtet werden. Es folgt nach Integration Gleichung 5.

**Gleichung 5**

$$I^x = T \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} \cdot N \cdot \cos \mathbf{q} \cdot \left( 1 - e^{-\left(\frac{x}{l \cdot \cos q}\right)} \right) \cdot const$$

Für einen unendlich ausgedehnten Festkörper geht die Beobachtungstiefe  $x$  gegen unendlich.  $I^\infty$  ist damit:

**Gleichung 6**

$$I^\infty = T \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} \cdot N \cdot \cos \mathbf{q} \cdot const$$

Setzt man die Intensität einer Spezies a ( $I_a^\infty$ ) mit der Intensität einer Spezies b ( $I_b^\infty$ ) ins Verhältnis, so fallen die als konstant betrachteten Größen weg. Es ergibt sich Gleichung 7.

**Gleichung 7**

$$\frac{I_a^\infty}{I_b^\infty} = \frac{N_a \cdot \mathbf{s}_a \cdot \mathbf{I}_a \cdot T_a}{N_b \cdot \mathbf{s}_b \cdot \mathbf{I}_b \cdot T_b}$$

Es besteht nun die Möglichkeit einerseits das theoretische Intensitätsverhältnis  $\frac{I_a^\infty}{I_b^\infty}$  für eine Probe zu berechnen und mit den gemessenen Werten zu vergleichen, indem man  $\frac{N_a}{N_b}$  der Summenformel entnimmt. Andererseits kann anhand des gemessenen Intensitätsverhältnisses das Atomzahlenverhältnis  $\frac{N_a}{N_b}$  der Probe bestimmt werden.

Dazu ist aber noch die Kenntnis einiger Größen erforderlich. Bei Scofield<sup>19</sup> sind die  $\sigma$ -Werte sämtlicher Elemente tabelliert. Die  $\lambda$ -Werte können nach der empirischen Formel

**Gleichung 8**

$$I = 0.55 \cdot a^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}}$$

mit

**Gleichung 9**

$$a^3 = \frac{10^{24} \cdot M}{\mathbf{r} \cdot N_{Avog.} \cdot n_{Mol}}$$

und  $\mathbf{r}$ : Dichte des Materials [ $\frac{kg}{m^3}$ ]

$N_{Avog.}$ : Avogadrozahl

$n_{Mol}$ : Anzahl der Atome pro Molekül

$M$ : Atom- oder Molekulargewicht

berechnet werden<sup>20,21</sup>. Die Transmission T ist als proportional zu  $\frac{1}{E_{kin}}$  gegeben<sup>22</sup>, wobei  $E_{kin}$  die kinetische Energie des betreffenden Elektrons ist. In Tabelle 3–2 ist eine Aufstellung der beschriebenen Werte zu sehen.

**Tabelle 3–2: Aufstellung von Wirkungsquerschnitt  $\sigma$ <sup>19</sup>, kinetischer Energie  $E_{kin}$  und Transmission  $T$  für ausgewählte XP-Signale (Röntgenquelle mit Al-Anode)**

Elementsignal	$\sigma$	$E_{kin}$	T
P2p <sub>(1/2 + 3/2)</sub>	1.19	1357 eV	$7.37 \cdot 10^{-4} \text{ eV}^{-1}$
V2p <sub>3/2</sub>	6.37	971 eV	$1.03 \cdot 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$
O1s	2.93	956 eV	$1.05 \cdot 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$
Ti2p <sub>(1/2 + 3/2)</sub>	7.91	1027 eV	$9.74 \cdot 10^{-4} \text{ eV}^{-1}$
Cu2p <sub>3/2</sub>	16.73	552 eV	$1.81 \cdot 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$
Cr2p <sub>3/2</sub>	7.69	912 eV	$1.10 \cdot 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$
Si2p <sub>(1/2 + 3/2)</sub>	0.817	1383 eV	$7.23 \cdot 10^{-4} \text{ eV}^{-1}$

Bei Polz<sup>23</sup> werden einige Modelle zur Abschätzung und Berechnung der Dispersion von getragenen Katalysatorsystemen vorgestellt. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Modelle sind diejenigen, die tatsächlich für im Rahmen dieser Arbeit gemessene und ausgewertete Proben eingesetzt und diskutiert werden.

Für *heterogene Proben*, bei denen auf das Trägermaterial eine Oberflächenkomponente aufgebracht ist, kann wie folgt vorgegangen werden.

Dem sogenannten *Turmmodell* (Abbildung 3–1), wie es in Abschnitt 4.8.2.2 aufgegriffen wird, liegt Gleichung 10 zugrunde.

**Gleichung 10**

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{f \cdot I_a^\infty \cdot \left( 1 - e^{-\frac{n \cdot d}{I_{aina} \cdot \cos q}} \right)}{(1-f) \cdot I_b^\infty + f \cdot I_b^\infty \cdot e^{-\frac{n \cdot d}{I_{bina} \cdot \cos q}}}$$

- mit:  $\frac{I_a}{I_b}$ : gemessenes Intensitätsverhältnis (von Probe zu Probe unterschiedlich)
- $f$ : Bedeckung der b-Oberfläche (Werte zwischen 0 und 1)
- $I_a^\infty$ : berechnete, absolute Intensität von a
- $I_b^\infty$ : berechnete, absolute Intensität von b
- $n$ : Anzahl der a-Schichten
- $I_{aina}$ : mittlere freie Weglänge von a-Elektronen in Medium a
- $I_{bina}$ : mittlere freie Weglänge von b-Elektronen in Medium a
- $d$ : Dicke der Schicht der Spezies a
- und:  $n = \frac{1}{f}$

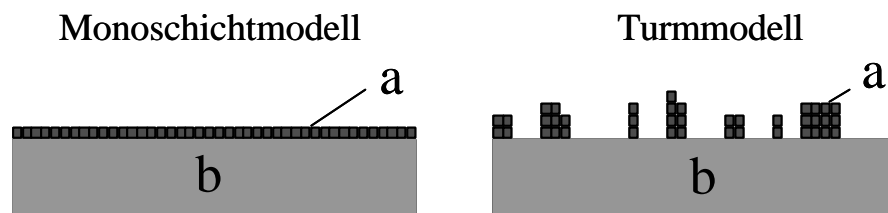


Abbildung 3–1: Modelle für die Oberflächenbelegung für binäre Systeme

Wird für eine Probe die theoretische Monolagenmenge an Komponente a auf Trägermaterial b präpariert, so kann für das *Monoschichtmodell* (Abbildung 3–1)  $f = 1$  und  $n = 1$  gesetzt werden.

Das ergibt für  $\frac{I_a}{I_b}$  den vereinfachten Ausdruck in Gleichung 11.

**Gleichung 11**

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{I_a^\infty \cdot \left( 1 - e^{-\frac{d}{I_{aina} \cos \theta}} \right)}{I_b^\infty \cdot e^{-\frac{d}{I_{bina} \cos \theta}}}$$



Es kann beim Monoschichtmodell der rechnerische Wert für  $\frac{I_a}{I_b}$  bestimmt werden und mit dem gemessenen Wert verglichen werden. Der gemessene Wert sollte darunter liegen, da in der Regel nicht von idealer Dispersion unter Ausbildung einer vollständigen Monoschicht ausgegangen werden kann. Doch die Größe der Abweichung gibt ein Maß für die Dispersionsgüte an. Andererseits kann der Wert von  $f$  für das Turmmodell aus den gemessenen Intensitäten bestimmt werden. Somit hat man einen direkten Zugang zum tatsächlichen Bedeckungsgrad des Trägers durch die Oberflächenkomponente.

Im allgemeinen können durch Schichtmodelle, wie sie im Monoschichtmodell oder Turmmodell angesprochen wurden, Systeme, bei denen die Partikelgröße im Vergleich zur mittleren freien Weglänge  $\lambda$  relativ groß ist, gut beschrieben werden. Ähnliche Modelle wurden schon von einigen Autoren vorgestellt<sup>24,25</sup>.

Das Modell der glatten Oberfläche und der darauf lagernden Schichten kann natürlicherweise die rauen Oberflächen realer Katalysatorproben nur in erster Näherung beschreiben. Tatsächlich muss die Abschwächung, die Photoelektronen beim Durchtritt durch die Oberflächenkomponente erfahren, größer sein. Das lässt sich einfach nachvollziehen, wenn man verschiedene *Oberflächenprofile* betrachtet, wie sie an rauen Oberflächen vorkommen können. Fadley hat dazu einige Oberflächenprofile für raue Oberflächen untersucht<sup>26</sup>. In Abbildung 3–2 sind solche Oberflächenprofile zu sehen.

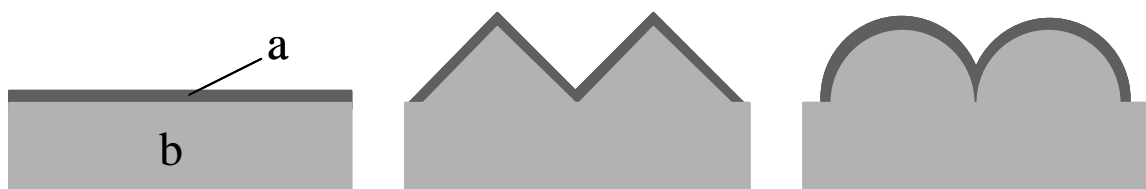


Abbildung 3–2: Modelle für raue Oberflächen nach Fadley<sup>26</sup>

Es ist offensichtlich, dass aus der Strukturierung der Oberfläche ein erhöhtes Intensitätsverhältnis  $\frac{I_a}{I_b}$  resultiert, da einerseits die detektierbare Schichtdicke von a größer wird und andererseits die Abschwächung des Signals der Trägerkomponente b durch eine dickere a-Schicht stärker abgeschwächt wird.

Wird davon ausgegangen, dass das Trägersignal durch die Schicht der Oberflächenkomponente keine Abschwächung erfährt, so kann für das gewellte Profil ein das Intensitätsverhältnis  $\frac{I_a}{I_b}$

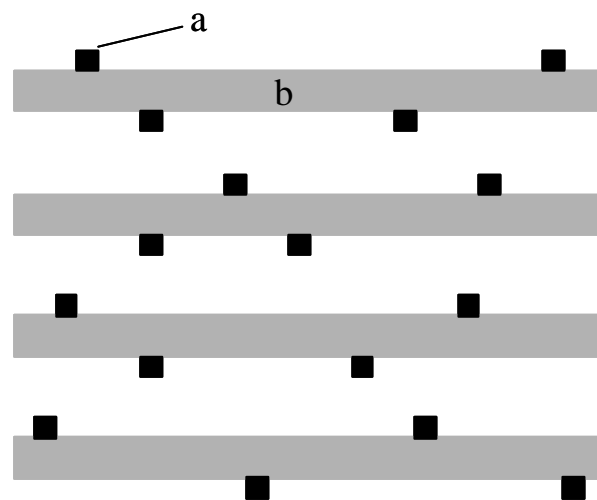
betreffender Erhöhungsfaktor von  $\left(\frac{1}{\cos g}\right)$  angegeben werden. Der Winkel  $g$  bezeichnet die

Abweichung der Beobachtungsrichtung von der Oberflächennormalen. Für ein dreieckig geformtes Profil mit rechten Winkeln (Abbildung 3–2) ergibt sich ein Erhöhungsfaktor von 1.41. Für eine Anordnung von Oktaedern (nicht abgebildet) wird der Erhöhungsfaktor zu 1.73 und für ein Profil bestehend aus Halbkugeln (Abbildung 3–2) zu 2.0 berechnet. Unter Einbeziehung dieser Faktoren für das entsprechende Oberflächenprofil können trotz der vernachlässigten Abschwächung durch die Oberflächenkomponente gute Vorhersagen erzielt werden<sup>26</sup>.

Ein sehr komplexes Modell stellen Cimino et. al<sup>27</sup> vor. Dabei wird ein Halbkugeloberflächenprofil verwendet. Die Trägerkomponente besteht aus kugelförmigen Partikeln, die sich berühren. Das ergibt ein Oberflächenprofil, wie es in Abbildung 3–2 dargestellt ist. Es wird aber im Vergleich zu Fadley<sup>26</sup> die Abschwächung, die Elektronen des Trägers durch die Oberflächenkomponente erfahren, mit einbezogen. Unter Berücksichtigung der winkelabhängigen Abschwächung wurde für  $MO_x/ZrO_2$ -Systeme festgestellt, dass der weiter oben erwähnte Erhöhungsfaktor von 2.0 für das Oberflächenprofil bestehend aus Halbkugeln zum Tragen kommt. Es muss erwähnt werden, dass das *Kugelmodell nach Cimino* streng genommen nur für Systeme gilt, die eine volle und gleichmäßige Bedeckung mit der Oberflächenkomponente aufweisen. Geht man von hoher Wechselwirkung zwischen Oberflächenkomponente und Träger aus, ist dies sicherlich gerechtfertigt. Doch oftmals sind die Oberflächenenergien die treibende Kraft für eine Agglomeration der Oberflächenkomponente, die sich dabei in den „Ritzen“ an den Kontaktpunkten der kugelförmigen Trägerpartikel absetzt. Hierbei wird die Situation sehr komplex mit gegenläufigen Effekten. Während die Agglomeration der Oberflächenkomponente im „Ritzenbereich“ zu einer Erhöhung des

Intensitätsverhältnisses  $\frac{I_a}{I_b}$  führt, wird es an den freigelegten „Polen“ der kugelförmigen Partikel abgesenkt. Diese beiden Effekte kompensieren sich teilweise gegenseitig. Für hohe Belegungen des Trägers weit über die Monobelegung hinaus geht das Cimino-Modell langsam in das Schichtmodell über<sup>27</sup>.

Für Systeme mit hoher spezifischer Oberfläche, bei denen die Austrittstiefe der Photoelektronen in der Größenordnung der Partikelgröße oder darüber liegt, ist die Annahme eines quasi-unendlichen Trägers nicht mehr gültig. Es muss nämlich die Durchlässigkeit der dünnen Trägerschichten für die Photoelektronen der Oberflächenkomponente mit berücksichtigt werden. *Kerkhof und Moulijn*<sup>28</sup> entwickelten ein solches Modell, welches schematisch in Abbildung 3–3 dargestellt ist. Bei diesem Modell geht man davon aus, dass der Träger b aus Schichten besteht, die mit kubischen (wahlweise auch halbkugelförmigen oder kugelförmigen) Kristalliten der Oberflächenkomponente a belegt sind.



**Abbildung 3–3: Kerkhof-Moulijn-Modell**

Dieses führte für Systeme, die auf Trägern mit hoher spezifischer Oberfläche wie Aluminiumoxid und Siliziumdioxid basieren, zu guter Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Intensitätsverhältnissen. Die zentrale Gleichung zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse lautet

**Gleichung 12**

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{N_a \cdot \mathbf{s}_a \cdot T_a \cdot \mathbf{b}_1 \cdot (1 + e^{-b_2})}{N_b \cdot \mathbf{s}_b \cdot T_b \cdot 2 \cdot (1 - e^{-b_2})}$$

mit:  $N_a$ : Menge an Oberflächenkomponente a im Gesamtsystem  
 $N_b$ : Menge an Trägerkomponente b im Gesamtsystem  
 $\mathbf{s}_a$  und  $\mathbf{s}_b$ : Wirkungsquerschnitte von Element a und b.

$\beta_1$  ist definiert als Quotient aus der Dicke der Trägerschichten  $t$  und der mittleren freien Weglänge von Photoelektronen des Trägermaterials im Trägermaterial  $\lambda_{binb}$  ( $\mathbf{b}_1 = \frac{t}{\lambda_{binb}}$ ) mit  $t = \frac{2}{\rho_a \cdot S_0}$  ( $\rho_a$ : Dichte des Trägers,  $S_0$ : spezifische Oberfläche des Trägers).  $\mathbf{b}_2 = \frac{t}{\lambda_{ainb}}$ , wobei  $\lambda_{ainb}$  die mittlere freie Weglänge von Photoelektronen der Oberflächenkomponente im Trägermaterial ist.

Anwendung findet das Kerkof-Moulijn-Modell im Rahmen dieser Arbeit für SiO<sub>2</sub>-geträgertes TiO<sub>2</sub> in Abschnitt 5.3.

Es ist ratsam, je nach System, ein den Anforderungen entsprechendes Modell auszusuchen. Ferner kann es von Nutzen sein, mehrere Modelle auf ein System anzuwenden. Der Vergleich der Auswertungen lässt dann konkretere Schlussfolgerungen bezüglich der Oberflächenzusammensetzung und der Dispersion zu.

### 3.2 Weitere Methoden

#### 3.2.1 BET-Oberflächenmessung

Die spezifischen Oberflächen der Proben wurden in einem Gerät vom Typ Sorptomatic 1800 der Firma Carlo Erba nach der BET-Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET)<sup>29,30</sup> durch N<sub>2</sub>-Adsorption bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff bestimmt. Um physisorbiertes Wasser zu entfernen, wurden die Proben zunächst in einer Sorpty 1750 (Carlo Erba) bei einer Temperatur

von 200 °C und einem Druck  $\leq 4 \cdot 10^{-2}$  mbar für eine Stunde vorbehandelt. Die Datenerfassung und Auswertung erfolgte mit dem Programm Milestone 200 von Carlo Erba.

### 3.2.2 Temperatur-programmierte Reduktion (TPR)

Die Untersuchung der Reduktion einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur durch Messung des Verbrauchs des angebotenen Wasserstoffs liefert Aussagen über Art und Menge von reduzierbaren Spezies, deren Oxidationsstufenwechsel und im Fall von getragenen Katalysatoren über die Wechselwirkung mit der Trägeroberfläche. Experimentelle Parameter wie Heizrate oder H<sub>2</sub>-Konzentration zeigen z.T. einen starken Einfluss auf die Reduktionsprofile<sup>31</sup>. Monti und Baiker<sup>32</sup> geben einen empirischen Faktor K an (Gleichung 13), der sich bei idealen experimentellen Bedingungen zwischen 55 und 140 s befinden sollte.

#### Gleichung 13

$$K = \frac{S_0}{V^* \cdot c_0}$$

mit: S<sub>0</sub>: Stoffmenge reduzierbarer Spezies in der Probe [μmol]

V<sup>\*</sup>: Gesamtflussrate des verwendeten Gases oder Gasgemisches [cm<sup>3</sup>/s]

c<sub>0</sub>: Konzentration von Wasserstoff am Reaktorauslass [μmol/cm<sup>3</sup>]

Die Strömungsgeschwindigkeit des verwendeten Gasgemisches aus 95 % N<sub>2</sub> und 5 % H<sub>2</sub> betrug 40.3 ml/min (V<sup>\*</sup> = 0.67 cm<sup>3</sup>/s; c<sub>0</sub> ≤ 2.13 μmol/cm<sup>3</sup>). Das Gasgemisch wurde über eine Oxisorbpatrone gereinigt. Von den Proben desorbierte Substanzen bzw. Wasser wurden in einer Kühlfalle ausgefroren. Die Probeneinwaage betrug jeweils 100 mg (S<sub>0</sub><sup>(Vanadium)</sup> = 77.7 μmol). Damit ergibt sich abhängig davon, ob Reduktion stattfindet oder nicht, ein Wert von K ≥ 55 s (Gleichung 13).

Mit einer linearen Heizrate von 10 °C/min (je nach Versuchsführung auch mit Unterbrechungen) wurde in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C der Wasserstoffverbrauch mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bestimmt.

### 3.2.3 Laser-Raman-Spektroskopie (LRS)

Bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie können neben Absorption und Reflexion auch Streuprozesse auftreten. Abgesehen von der Rayleigh-Streuung, die den größten Teil des Streulichts ausmacht und die gleiche Frequenz wie die Erregerstrahlung besitzt, weist ein geringer Anteil der Streustrahlung jedoch veränderte Frequenzen auf (Ramanstreuung)<sup>33,34,35</sup>. Die Energiedifferenzen zum Erregerlicht entsprechen gerade den Abständen zwischen diskreten Schwingungs- und Rotationsniveaus im Molekül.

Die Raman-Spektroskopie kann zur Strukturaufklärung von Katalysatoren einen wichtigen Beitrag liefern. Für oxidgetragerte Katalysatoren findet man im Bereich niedriger Wellenzahlen die charakteristischen, sehr intensiven Banden des oxidischen Trägermaterials. Bei größeren Wellenzahlen (z.B. für  $\text{TiO}_2$  oberhalb von etwa  $800\text{ cm}^{-1}$ ) erscheinen die Banden der Oberflächenspezies ungestört von den Trägerbanden.

Als Strahlungsquelle diente ein Argonionenlaser der Firma Spectra Physics mit einer Wellenlänge von  $488\text{ nm}$  und einer maximalen Leistung von  $150\text{ mW}$ . Der Detektor ist eine thermoelektrisch gekühlte CCD-Kamera von Princeton Instruments. Die Messdaten übernimmt ein Rechner mit Hilfe der Software Winspec 1.0.

Für Messungen wurden die Proben rotiert, um lokale Erwärmungen der Probe im Laserspot zu reduzieren. Die Auflösung betrug  $5\text{ cm}^{-1}$  mit einer Reproduzierbarkeit auf  $1\text{ cm}^{-1}$  genau. Die Spektren wurden mit einer Laserleistung von  $25\text{ mW}$  aufgezeichnet. Die Gesamtmesszeit pro Spektrum betrug  $600\text{ s}$ .

## 4 Das System $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$

Titandioxid geträgertes Vanadiumoxid ist ein weit verbreitetes Katalysatorsystem. Sein Einsatzbereich reicht von der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von  $NO_x$  mit  $NH_3$  und der oxidativen Dehydrierung von Propan über die Ammoxidation von Alkylaromaten bis hin zur Oxidation von Methanol, Ethanol und Toluol und seinen Derivaten<sup>36</sup>. Ausgangspunkt des im nun folgenden Abschnitt besprochenen Systems ist die Oxidationsreaktion von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid (PSA).

PSA war ursprünglich Ausgangsprodukt der Indigoproduktion. Seine kommerzielle Herstellung existiert seit 1872 als BASF den Oxidationsprozess von Naphthalin zu PSA entwickelte. Heutzutage wird PSA hauptsächlich durch Gasphasen-Oxidation von o-Xylol hergestellt<sup>37</sup>. PSA zählt mit einer jährlich erzeugten Menge von etwa 3 Millionen Tonnen zu den wichtigsten organischen Grundchemikalien<sup>38</sup>. Es dient zur Herstellung von Anthrachinon und Phthalsäuredinitril, welches den Grundkörper der Phthalocyanine bildet<sup>39</sup>, die als Pigmentfarbstoffe Anwendung finden. PSA wird auch zur Synthese einer Reihe von Farbstoffen wie z.B. Rhodamin, Eosin, Fluorescein, Phenolphthalein und Chinolingelb verwendet. Ein großes Anwendungsgebiet (60 % der Weltproduktion) sind Phthalsäureester höherer Alkohole, die als Weichmacher für Kunststoffe eingesetzt werden<sup>40</sup>. Phthalsäureester mehrwertiger Alkohole finden zur Herstellung wertvoller Lackrohstoffe Verwendung.

### 4.1 Zielsetzung

Obwohl eine große Menge an Publikationen über  $V_2O_5/TiO_2$ -Systeme für die Oxidation von o-Xylol zu PSA existiert, konnten zentrale Fragen immer noch nicht oder nicht eindeutig geklärt werden. Zum einen ist die Frage nach dem Reaktionsmechanismus noch offen. Da es sich bei der o-Xylol Oxidation um einen Prozeß handelt, bei dem 12 Elektronen teilnehmen, 6 Wasserstoffatome entfernt und 3 Sauerstoffatome eingebaut werden müssen, ist die Klärung des Mechanismus ein schweres Unterfangen<sup>40</sup>. Zum anderen ist auch die Frage, welche Oberflächenkomponente bzw. -spezies für welchen Schritt (Adsorption, Bindungsaktivierung, Oxidation bzw. Sauerstoffinsertion, Desorption) in der Transformation von o-Xylol zu PSA entscheidend ist, noch nicht endgültig geklärt.

In diesem Kapitel soll ausgehend vom Trägermaterial  $TiO_2$  über das Aktivsystem  $V_2O_5/TiO_2$  bis zu promotierten Systemen vorangeschritten werden. Solche promotierten Systeme sind in Patentschriften für Katalysatoren zur PSA-Herstellung dokumentiert und finden bei der großtechnischen Herstellung von PSA Anwendung. In diesem Zusammenhang liegt der Fokus auf Phosphor als Promotor. Die zentrale Frage, die hier bearbeitet werden soll, lautet:

Wie beeinflusst Phosphor als Promotor das System  $V_2O_5/TiO_2$ ?

Es wird jeweils bisher Bekanntes und Publiziertes aufgezeigt und mit den neuen Erkenntnissen, die im Rahmen dieser Arbeit gefunden werden, kombiniert.

## 4.2 Die Proben

Die untersuchten Proben wurden auf vier verschiedenen Wegen hergestellt:

- durch einfache physikalische Mischung der Komponenten
- auf tribochemischem Weg
- aus Suspension
- durch Imprägnierung.

Folgende Chemikalien standen zur Verfügung:

$TiO_2$ (Anatas):	Consortium für elektrochemische Industrie, getrocknet und kalziniert 55 m <sup>2</sup> /g
$V_2O_5$ :	J.T. Baker Chemicals B.V. (99%)
$NH_4VO_3$ :	Ammonium(meta)vanadat, Fluka (99%)
$H_3PO_4$ :	Merck (85%)
$C_2H_2O_4$ :	Oxalsäure (als Oxalsäuredihydrat: $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ )

Für die Menge an  $V_2O_5$  wurde die Monolagenmenge gewählt, weil dadurch besonders effiziente Katalysatoren bezüglich der Aktivität und Selektivität für die Oxidation von o-Xylol erhalten werden



können<sup>40,41</sup>. Für die Bestimmung der Monolagenmenge gibt es in der Literatur mehrere Ansätze. Ein einfacher Ansatz ist es, den Platzbedarf einer  $VO_x$ -Einheit auf der Oberfläche zu bestimmen. Es wird dabei angenommen, dass die zweidimensionale Oberflächenschicht aus  $VO_{2,5}$ -Einheiten des Flächenbedarfs  $0.1 \text{ nm}^2$  besteht<sup>42,43</sup>. Für eine monomolekulare Bedeckung einer  $TiO_2$ -Oberfläche werden somit Werte zwischen 0.09 und 0.145 Gew.%  $V_2O_5$  pro  $\text{m}^2$   $TiO_2$ -Träger gefunden<sup>44,45,46,47</sup>.

Bei Roozeboom et al.<sup>48</sup> wird die Monobelegung in Anlehnung an Brunauer und Emmett berechnet<sup>49</sup> (vgl. Abschnitt 3.2.1). Zur Ausbildung einer Monolage ergibt sich hier ein Bedarf von 0,140 Gew.%  $V_2O_5$  pro  $\text{m}^2$  Träger. Dementsprechend wurden alle Proben mit einem  $V_2O_5$ -Anteil von 7.6 Gew.% hergestellt (BET-Oberfläche des  $TiO_2$ :  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Zusammenfassungen dieses Themenbereichs sind bei Schubert<sup>50</sup> und Spengler<sup>51</sup> zu finden.

Die Phosphor-promotierten Proben wurden unter Zugabe von Phosphorsäure so hergestellt, dass sich Belegungen von 0,5, 1, 3 und 5 Gew.%  $P_2O_5$  bezüglich  $V_2O_5/TiO_2$  ergaben. Daraus ergeben sich die in Tabelle 4–1 dargestellten Molverhältnisse von Vanadium gegenüber Phosphor.

**Tabelle 4–1: Molverhältnisse von Vanadium zu Phosphor in Abhängigkeit von der  $P_2O_5$ -Belegung**

Menge an $P_2O_5$	0,5 Gew.%	1 Gew.%	3 Gew.%	5 Gew.%
Molverhältnis V:P	10:0,9	10:1,8	10:3	10:9

#### 4.2.1 Physikalische Mischungen

Für das System  $V_2O_5/TiO_2$  wurden lediglich die Pulver der Einzelkomponenten  $TiO_2$  und  $V_2O_5$  und für das System  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  die Einzelkomponenten  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  und  $H_3PO_4$  zusammengegeben, geschüttelt und bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Da diese Systeme die Vorstufen zu den tribochemisch hergestellten Proben darstellen, wurden jeweils 15 Gew.%  $H_2O$  bezüglich  $TiO_2$  (bei Anwesenheit von  $H_3PO_4$  eine dem in der Phosphorsäure schon enthaltenen Wasser entsprechend geringere Menge) zugesetzt. Anschließend wurde 5 h bei  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  an Luft kalziniert.

#### 4.2.2 Tribochemische Herstellung

Wie bei der Herstellung der physikalischen Mischungen beschrieben wurden auch bei der Präparation der gemahlten Proben einfache Mischungen der pulverförmigen Ausgangsverbindungen  $TiO_2$  und  $V_2O_5$  für das System  $V_2O_5/TiO_2$  und der Einzelkomponenten  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  und  $H_3PO_4$  für das System  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  unter Zugabe von 15 Gew.%  $H_2O$  bezüglich  $TiO_2$  (bei Anwesenheit von  $H_3PO_4$  eine dem in der Phosphorsäure schon enthaltenen Wasser entsprechend geringere Menge) erstellt. Die mechanische Behandlung der Proben wurde in der Planeten-Kugelmühle „Pulverisette 6“ der Firma Fritsch durchgeführt. Hierfür stand ein 250 ml Mahlbecher und 6 Mahlkugeln aus Achat zur Verfügung. Die Mahldauern betragen jeweils 0,5 h, 5 h und 20 h. Diese unkalzinierten Systeme wurden anschließend 5 h bei 450 °C an Luft kalziniert. Einige Proben aus der Reihe der gemahlten Proben wurden 20 h bei 450 °C kalziniert.

#### 4.2.3 Herstellung aus Suspension

Für durch Suspension hergestellte Proben wurden die Einzelkomponenten  $TiO_2$  und  $V_2O_5$  für das System  $V_2O_5/TiO_2$  und  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  und  $H_3PO_4$  für das System  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  in Wasser 20 h gerührt. Anschließend wurde das Wasser bei 95 °C verdampft. Die Proben wurden dann bei 100 °C getrocknet, im Mörser zerkleinert und wieder bei 100 °C getrocknet, so dass feine Pulver mit einer Korngröße kleiner als 0,6 mm vorlag. Diese unkalzinierten Proben wurden sodann 5 h bei 450 °C kalziniert.

#### 4.2.4 Herstellung durch Imprägnierung

Bei den durch Imprägnierung hergestellten Proben wurde  $TiO_2$  in Wasser suspendiert. Durch Zugabe von Ammonium(meta)vanadat ( $NH_4VO_3$ ) und Oxalsäure im Molverhältnis 1:1,46 liegt das Vanadium in gelöster Form vor. Anschließendes Verdampfen des Wassers führt zu  $TiO_2$ , welches mit Vanadiumoxalat imprägniert ist. Die Probe wurde dann bei 100 °C getrocknet, im Mörser zerkleinert und wieder bei 100 °C getrocknet, so dass ein feines Pulver mit einer Korngröße kleiner als 0,6 mm vorlag. Diese unkalzinierte Probe wurde sodann 5 h bei 450 °C behandelt, um das kalzinierte System  $V_2O_5/TiO_2$  zu erhalten. Um zum kalzinierten  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  zu gelangen, wurde

zum 1 h kalzinierten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> die entsprechende Menge an H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zugesetzt und anschließend 5 h kalziniert.

Alternativ wurden auch Proben präpariert, bei denen zuerst Phosphor aus wässriger Lösung aufgebracht wurde. Nach einstündiger Kalzinierung bei 450 °C wurde wie oben beschrieben mit Hilfe von Ammonium(meta)vanadat und Oxalsäure V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf das System P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> präpariert.

#### 4.2.5 Nomenklatur

Die Bezeichnung der Proben erfolgt nach folgendem Schema:

**Tabelle 4–2: Probenbezeichnung**

1	2	3	4	5
x %	VT, PT, PVT, VPT	PM, WM, Susp, Impr	0.5, 5, 20 h	a, b,d,e
Gew.% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Zusammensetzung des Systems und Reihenfolge der Präparation	Herstellungsver- fahren	Mahldauer in Stunden	Kalziniertdauer bei 450 °C

1. x % gibt die Belegung des Systems in Gew.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bezüglich V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> bzw. TiO<sub>2</sub> an. Die Werte reichen von 0,5 bis 5 %.

2. Hier wird die Zusammensetzung des Systems und seine Präparationsreihenfolge angegeben:

VT: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> mit Monolagen-Menge V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

PT: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

PVT: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wird nach oder gemeinsam mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf TiO<sub>2</sub> präpariert

VPT: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wird vor V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf TiO<sub>2</sub> präpariert

3. Herstellungsverfahren:

- PM: Physikalische Mischung  
WM: Mahlung unter Zugabe von destilliertem Wasser  
Susp: Herstellung aus Suspension  
Impr: Herstellung durch Imprägnierung

4. Mahldauer des Systems vor der Kalzinierung

5. Kalzinierdauer bei 450 °C

- a: unkalziniert  
b: 5 h  
c: aufgrund systematischer Probenomenklatur während der Experimente  
und unter Berücksichtigung anderer Publikationen nicht belegt  
d: 20 h  
e: 1 h

Eine Probe mit der Bezeichnung 5%PVTWM0.5hb enthält also 5 Gew.%  $P_2O_5$  bezüglich des mit einer Monolagenmenge  $V_2O_5$  versehenen  $TiO_2$ . Sie wurde unter Zugabe von destilliertem Wasser 0.5 h gemahlen und anschließend 5 h bei 450 °C kalziniert.

### 4.3 Die Messungen

Vor jeder XPS-Messung wurden die Proben in einem Achatmörser verrieben. Die Proben wurden gemäß Abschnitt 3.1.3 vorbereitet. Abweichend davon wurden Proben, die im quasi-in-situ Prozess Redoxzyklen ausgesetzt wurden, nach dem Verreiben mit etwas Ethanol aufgeschlämmt und als Suspension in den Probenhalter gegeben. Es wurde gewartet bis Ethanol verdampft war. Sodann wurde die Probe ins Vakuum eingebracht. Die Spektren wurden wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben aufgenommen.

Um Aufladungseffekte (vgl. Abschnitte 3.1.3 und 3.1.4) zu kompensieren, wurde auf das  $Ti2p_{3/2}$ -Signal mit einem Wert von 458,8 eV kalibriert<sup>52</sup>.

## 4.4 $TiO_2$

### 4.4.1 Blick in die Literatur

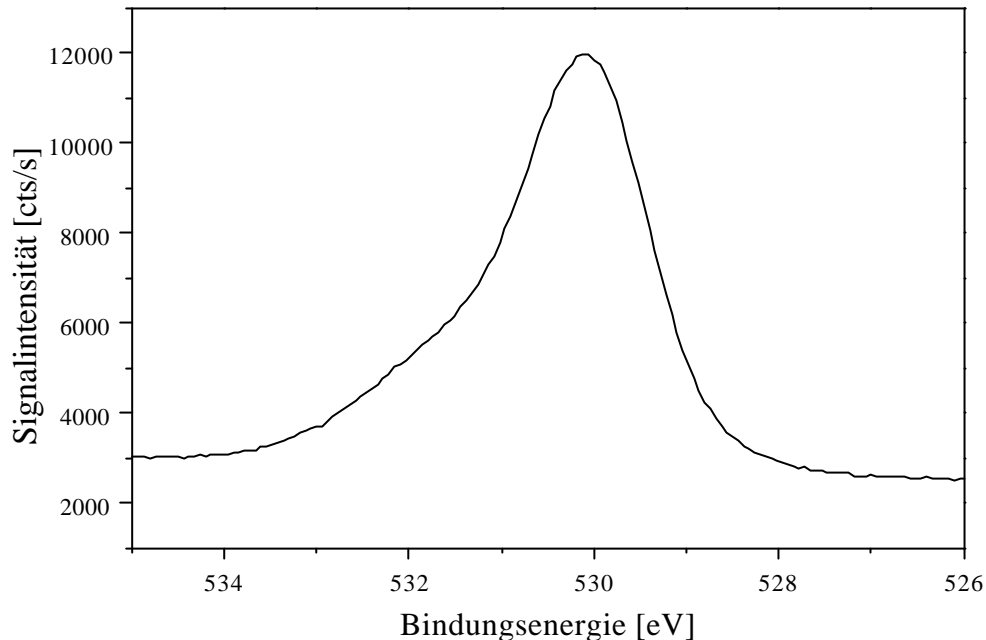
Titandioxid kommt in den bei Raumtemperatur stabilen Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit vor, wobei die beiden erstgenannten die wichtigsten und häufigsten sind. Anatas besitzt ein Natriumchlorid-Gitter (kubisch dichtest gepackte Sauerstoffionen), bei dem die Oktaederlücken zur Hälfte mit Titan-Ionen besetzt sind. Für Einkristalle findet die exotherme und irreversible Rutilbildung bei etwa 1000 °C statt. Mit abnehmender Kristallitgröße geht die Umwandlungstemperatur bis auf 500 °C zurück<sup>53</sup>. Rutil besitzt eine verzerrte Nickelarsenid-Struktur (hexagonal dichtest gepackte Sauerstoffionen), bei der die Oktaederlücken zur Hälfte mit Titan-Ionen gefüllt sind<sup>54,55</sup>.

$TiO_2$  wird klassischerweise als Weißpigment verwendet. In der heterogenen Katalyse wird  $TiO_2$  häufig als Trägermaterial eingesetzt. Es besitzt sowohl saure als auch basische Eigenschaften. Im Vergleich zu Siliciumdioxid ( $SiO_2$ ), einem der wichtigsten Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse, besitzt Titandioxid einen schwächer sauren aber einen stärker basischen Charakter<sup>54</sup>.

$TiO_2$  ist für seinen SMSI-Effekt bekannt<sup>56</sup>. SMSI steht für strong-metal-support-interaction und bedeutet, dass Metalle, die in katalytischen Prozessen als Aktivkomponente eingesetzt werden, eine besonders starke Wechselwirkung mit dem Träger eingehen (vgl. Abschnitt 5.3.1.1).

Polykristallines, hauptsächlich als Anatas vorliegendes  $TiO_2$  wird auch für verschiedene photokatalytische Reaktionen zur Beseitigung von organischen Schadstoffen in Abwässern verwendet (vgl. Abschnitt 5.3.1.4).

#### 4.4.2 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4–1: XPS-O1s-Signal von  $TiO_2$ (Anatas), unkalziniert**

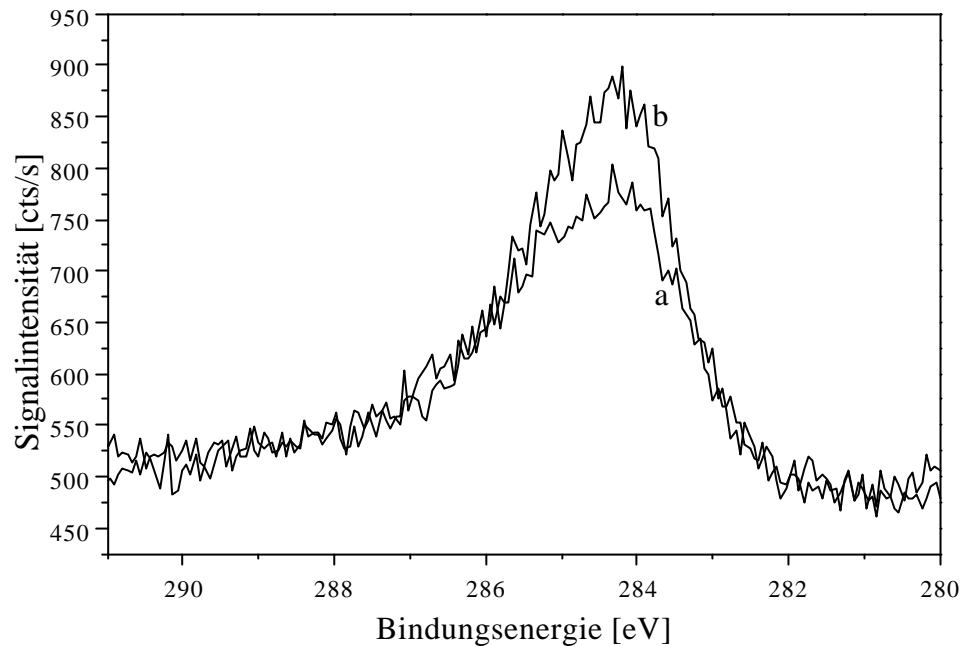
Beim Vermessen des in Abschnitt 4.2 beschriebenen, reinen  $TiO_2$  (Anatas) mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie fällt im O1s-Signal (Abbildung 4–1) eine starke Asymmetrie auf.

Das Maximum und damit die Hauptkomponente bei 530 eV bilden naturgemäß zweifach negativ geladene Sauerstoffionen ( $O^{2-}$ ), welche die Gegenionen zum  $Ti^{4+}$  bilden. Die Verbreiterung des Signals bei 532 eV repräsentiert eine oder mehrere weitere Sauerstoffspezies. Bei Cornejo et al.<sup>57</sup> wird beschrieben, dass  $TiO_2$ , welches der Atmosphäre ausgesetzt ist oder war, hydroxyliert vorliegt. Unter diesen Umständen kann auch das Vorhandensein von undissoziiertem Wasser nicht ausgeschlossen werden. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass unter Messbedingungen (UHV) lediglich OH-Gruppen vorliegen. Somit wird die Verbreiterung des O1s-Signals hauptsächlich von OH-Gruppen, die sich an der Oberfläche des  $TiO_2$  befinden, verursacht. Die an der Titandioxidoberfläche befindlichen Hydroxylgruppen oder Hydroxidionen haben einerseits sauren und andererseits basischen Charakter<sup>57</sup>.

Zur Verbreiterung des O1s-Signals können auch Carbonationen (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) beitragen, die eine ähnliche Verschiebung in der Bindungsenergie hervorrufen. Betrachtet man hierzu das C1s-Spektrum (Abbildung 4–2), so fällt auf, dass auch hier eine Verbreiterung des Signals zu höheren Bindungsenergien zu sehen ist. Dies kann u.a. auf das Vorhandensein von Carbonatspezies hindeuten.

Auch die Anwesenheit von Sulfatsauerstoff muss mit in Betracht gezogen werden, denn zur Stabilisierung des verwendeten Titandioxids in der Anatasmodifikation (vgl. Abschnitt 4.2) ist Schwefel in sulfatischer Form zugesetzt. Auch diese Sauerstoffspezies führt zu einer Verbreiterung des O1s-Signals bei höheren Bindungsenergien im Vergleich zu Titandioxidsauerstoff. Eine Diskussion über die Anwesenheit von Sulfat an der Oberfläche von TiO<sub>2</sub> findet sich in Abschnitt 4.11.2.4.

Bei jeder Probenmessung wurde am Anfang (Spektrum a) und am Ende (Spektrum b) der Messzeit, die sich über etwa 4 h erstreckte, jeweils ein C1s-Detailspektrum aufgenommen (Abbildung 4–2). C1s-Spektren zeigen für gewöhnlich Kohlenstoff, der als Verunreinigung auf nahezu allen Proben vorkommt. Oftmals wird dieses Signal als Referenz für das gesamte XP-Spektrum verwendet (vgl. Abschnitt 3.1.1). Beim Vorhandensein von Carbonat-Gruppen, die eine höhere Bindungsenergie als die erwähnten Kohlenstoffverunreinigungen aufweisen, sollte deshalb ein Unterschied in der Breite des Signals festzustellen sein. Eben dies wird in Abbildung 4–2 in Form einer Verbreiterung des Signals zu höheren Bindungsenergien beobachtet. Diese Verbreiterung ist sowohl zu Beginn (Spektrum a) als auch am Ende (Spektrum b) der Röntgenbeschusszeit unverändert zu sehen. Somit liegen Carbonatspezies auf der Oberfläche vor, welche bezüglich der Röntgenbestrahlung im Ultrahochvakuum stabil sind.

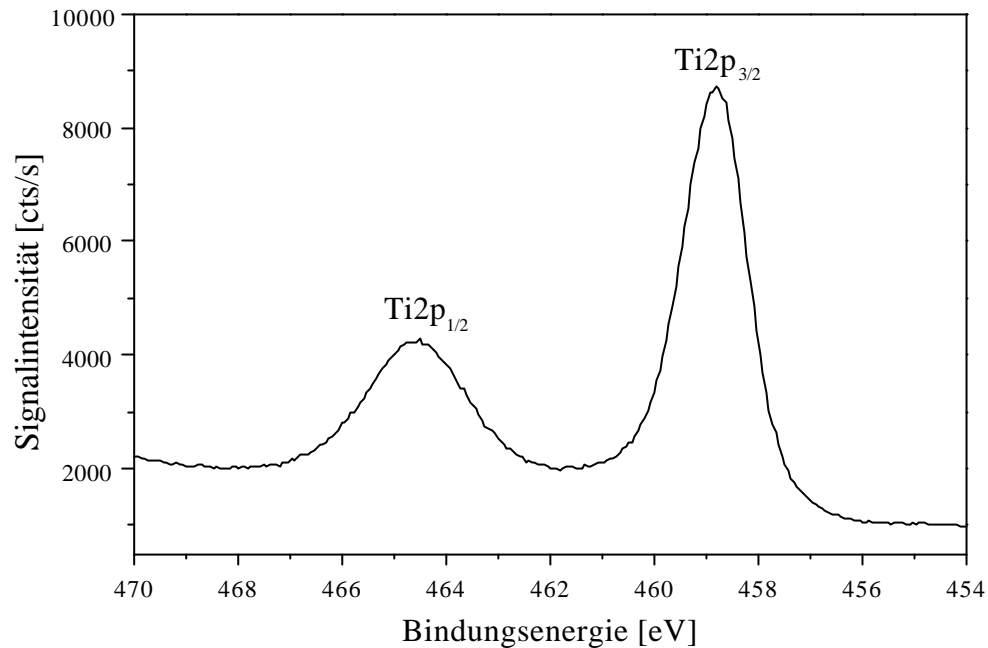


**Abbildung 4–2: XPS-C1s-Signal von  $TiO_2$ (Anatas), unkalziniert; a: am Anfang der Messung, b: am Ende der Messung**

Die Zunahme in der Intensität des C1s-Signals rührt von Kohlenstoffverbindungen her, die während des Messvorgangs an die Probenoberfläche adsorbieren. Es ist allgemein bekannt, dass die verwendeten Öldiffusionspumpen zu geringen Kontaminationen durch Kohlenwasserstoffe, die aus dem Pumpenöl stammen, auf der Probe führen können.

Abbildung 4–3 zeigt das Ti2p-Dublett. Mit einer hohen Symmetrie und einer Halbwertsbreite von 1.7 eV ist das Ti2p<sub>3/2</sub>-Signal für Pulverproben relativ schmal. Titan liegt damit im Rahmen der Messgenauigkeit ausschließlich als Ti<sup>4+</sup> vor.





**Abbildung 4-3: XPS-Ti2p-Signale von  $TiO_2$ (Anatas), unklaziniert**

#### 4.4.3 Zusammenfassung

Der für die nachfolgenden Systeme verwendete Träger  $TiO_2$  (Anatas) enthält im Rahmen der Messgenauigkeit ausschließlich Titan in der Oxidationsstufe +4 und ist reich an OH-Gruppen an der Oberfläche. Es muss davon ausgegangen werden, dass auch Sulfat auf der Oberfläche vorhanden ist. Das verwendete  $TiO_2$  enthält in unkalziniertem Zustand Carbonat.

### 4.5 $V_2O_5$

#### 4.5.1 Blick in die Literatur

Vanadiumpentoxid  $V_2O_5$  hat seinen Schmelzpunkt bei 690 °C. Es ist ein wasserunlösliches, in Basen aber leicht lösliches Pulver. Die V-Atome in  $V_2O_5$  sind verzerrt oktaedrisch von O-Atomen umgeben<sup>58</sup>. Dies ergibt eine Art Schichtstruktur für  $V_2O_5$ .

Vanadium hat das Bestreben, oktaedrisch von Sauerstoff umgeben zu sein. Es sind aber auch tetragonal bipyramidale (z.B. im Polyvanadat  $KVO_3 \cdot H_2O$ ) und tetraedrische Anordnungen (Mono-,

Di- und Metavanadate  $VO_4^{3-}$ ,  $V_2O_7^{4-}$  und  $V_4O_{12}^{4-}$  analog den entsprechenden Phosphaten) möglich<sup>58</sup>.

Vanadium als Oxidverbindung liegt aber nicht nur in der fünfwertigen Form, sondern auch in niederwertigeren Verbindungen wie z.B.  $VO_2$  oder  $V_2O_3$  vor. Außerdem sind auch nicht ganzzahlige, durchschnittliche Oxidationsstufen des Vanadiums von 4.33, 3.5 oder 3.33 in stabilen Verbindungen wie z.B. in  $V_6O_{13}$ ,  $V_4O_7$  oder  $V_3O_5$  bekannt. Der leichte Wechsel von Oxidationsstufen innerhalb verschiedener, stabiler Vanadiumoxidverbindungen ist ein wichtiges und entscheidendes Merkmal eines Oxidationskatalysators.

Neben den Redox-Eigenschaften sind aber auch die Säure-Base-Eigenschaften von großer Bedeutung. Vanadium dient hierbei als Lewis-azides Zentrum. Sauerstoff mit seinen freien Elektronenpaaren fungiert als Lewis-basisches Zentrum. Erst durch Säure-Base-Wechselwirkung kommt es zur Adsorption in Form von Physis- oder Chemisorption mit dem reagierenden Molekül.

Zusätzlich verfügt  $V_2O_5$  über eine Struktur, bei der Sauerstoff innerhalb des Kristallgitters diffundieren kann. Das heißt, dass bei einer Oxidationsreaktion Sauerstoff nachgeliefert werden kann. Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck in der Reaktionsatmosphäre kann sich aber auch die Kristallstruktur ändern (z.B. Reduktion des  $V_2O_5$ ). Dies behindert die Sauerstoffmobilität<sup>59</sup>.

$V_2O_5$  ist ein Isolator. Sauerstoffdefizite können bei niedervalenten Vanadiumoxiden ( $VO_x$ ) bei einer bestimmten Temperatur zu Leitfähigkeit führen (z.B.  $VO_2$  bei 340 K)<sup>60</sup>. Unter katalytischen Reaktionsbedingungen kann es damit zu gravierenden Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Katalysators kommen.

#### 4.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4–4 zeigt das O1s Signal und die V2p Signale von  $V_2O_5$  (vgl. Abschnitt 4.2) kalibriert auf das C1s Signal bei 284,4 eV. Wie erwartet liegt das Maximum von O1s bei 529.9 eV und das Maximum von V2p<sub>3/2</sub> bei 517.1 eV. Beide Werte sind charakteristisch für  $V_2O_5$ , in welchem Vanadium in der Oxidationsstufe +5 vorliegt<sup>52</sup>.

Man sieht, dass sowohl das O1s-Signal als auch die V2p-Signale für eine Pulverprobe relativ schmal sind. Die Halbwertsbreite für O1s beträgt 2.0 eV und die für V2p<sub>3/2</sub> beträgt 1.7 eV. Dies ist ein Indiz dafür, dass genau eine Sauerstoffspezies und eine Vanadiumspezies vorliegt. Eine kleine Einschränkung ist hierzu zu machen. Auf der niederenergetischen Seite des V2p<sub>3/2</sub>-Signals kann eine

geringe Verbreiterung wahrgenommen werden. Ebenso ist eine kleine Verbreiterung beim  $V2p_{1/2}$ -Signal zu beobachten. Diese deutet auf das Vorhandensein geringer Mengen reduzierter Vanadiumspezies hin, die zum einen aus Verunreinigungen im Vanadiumoxid herrühren können. Zum anderen sind die Messbedingungen bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie sehr drastisch (UHV), so dass durch Bestrahlung im Ultrahochvakuum geringe Mengen an Vanadium durch Sekundärelektronen reduziert werden können.

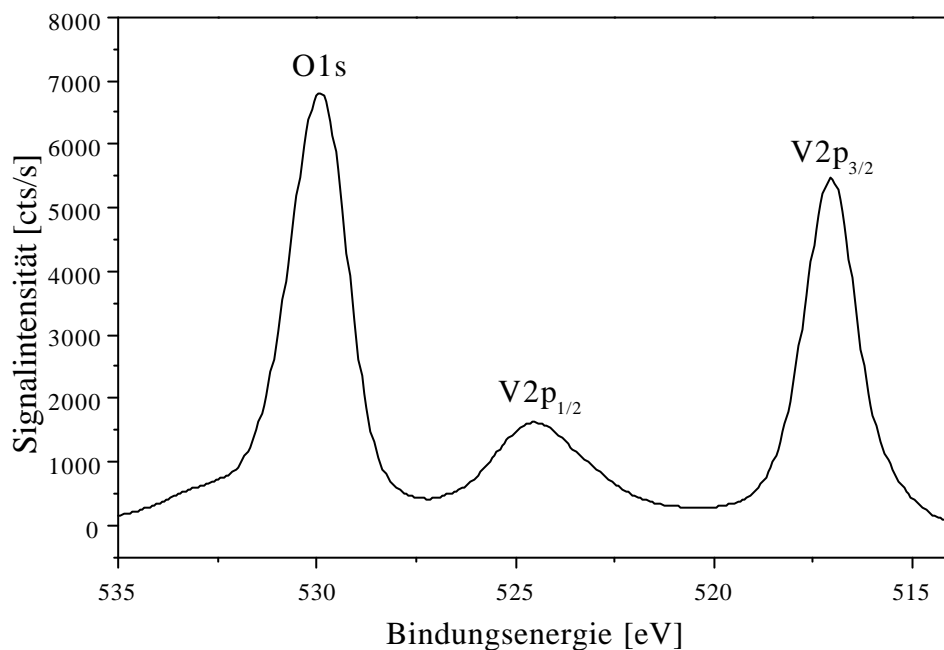


Abbildung 4-4: XPS-O1s- und -V2p-Signale von  $V_2O_5$

#### 4.5.3 Zusammenfassung

Die XP-Spektren von  $V_2O_5$  sind durch geringe Halbwertsbreiten und hohe Symmetrie der Signale gekennzeichnet. Dies legt den Schluss nahe, dass Vanadiumpentoxid nahezu gänzlich als  $V_2O_5$  mit Vanadium in der Oxidationsstufe +5 vorliegt.

Der Einfluss der unter Röntgenbestrahlung im Vakuum gebildeten, reduzierten Spezies auf das Gesamtspektrum ist als äußerst gering zu bewerten.

## 4.6 $P_2O_5$

Phosphorpentoxid ( $P_2O_5$ ) wird in der Chemie allgemein als Trocknungsmittel eingesetzt. Verantwortlich hierfür ist sein Bestreben, sich mit Wasser begierig zu vereinigen<sup>61</sup>. Dabei bildet sich schließlich Orthophosphorsäure ( $H_3PO_4$ ).

Eine andere Modifikation von  $P_2O_5$  ist das Tetraphosphordecaoxid ( $P_4O_{10}$ ). Im  $P_4O_{10}$ -Molekül ist jedes Phosphoratom tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Tetraphosphordecaoxid ist ebenfalls stark wasserziehend.

Allgemein strebt Phosphor die tetraedrische Koordination mit Sauerstoff an.

Phosphor kommt aber nicht nur in der Oxidationsstufe +5 in Verbindung mit Sauerstoff vor. Es sind auch die Verbindungen  $P_2O_3$  und  $P_2O_4$  bekannt, in denen Phosphor die Oxidationsstufe +3 bzw. +4 hat<sup>61</sup>. Ein Wechsel der Oxidationsstufe ist für Phosphor also möglich. In den nachfolgend besprochenen Systemen ist Phosphor aber (abgesehen von Sauerstoff) immer in kovalenter Bindung mit Sauerstoff als Phosphat zu finden, so dass eine Reduktion in der Regel nicht beobachtet wird und die durchgängige Oxidationsstufe +5 sein sollte.

## 4.7 $P_2O_5/V_2O_5$

### 4.7.1 Blick in die Literatur

Vandium-Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen (VPO) sind als Katalysatoren für die Oxidation von n-Butan, n-Butenen, n-Pentan und sogar Phthalsäuranhydrid jeweils zu Maleinsäureanhydrid bekannt<sup>62,63</sup>. Diese Vanadylpyrophosphate der allgemeinen Summenformel  $(VO)_2P_2O_7$  werden allerdings nicht aus den Ausgangsverbindungen  $V_2O_5$  und  $P_2O_5$ , sondern gängigerweise aus dem Vanadylhydrogenphosphat  $VO(HPO_4) \cdot 0.5H_2O$  hergestellt. Je nach Wahl der Kalzinierstemperatur und -atmosphäre ergeben sich strukturell unterschiedliche Vanadylpyrophosphate. Daraus resultieren für verschiedene Herstellungsweisen unterschiedliche Katalysatoren mit unterschiedlichen Oberflächen<sup>64</sup>.

Das Zusammenspiel von Vanadylpyrophosphaten ( $(VO)_2P_2O_7$ ) und Vanadylphosphaten ( $VOPO_4$ ) mit einer Oxidationsstufe des Vanadiums von +4 bzw. +5 spielt beim katalytischen Verhalten eine wichtige Rolle. Typische industrielle Katalysatoren enthalten sowohl Vanadium in der Oxidationsstufe +4 als auch in der Oxidationsstufe +5. Dabei kann dieser Zustand als Gleichgewicht zwischen

$(VO)_2P_2O_7$  und  $VOPO_4$  angesehen werden. Während  $(VO)_2P_2O_7$  in einer n-Butan-Luft-Mischung von Sauerstoff zu  $VOPO_4$  oxidiert wird, wird  $VOPO_4$  von Butan zu  $(VO)_2P_2O_7$  reduziert<sup>62,63</sup>.

#### 4.7.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Frage, die uns an dieser Stelle beschäftigen soll, ist, inwieweit fünfwertiges und vierwertiges Vanadium in den Verbindungen  $\beta$ - $VOPO_4$  und  $(VO)_2P_2O_7$  unterschieden werden kann. Beide Substanzen wurden vom Consortium für elektrochemische Industrie zur Verfügung gestellt. Sie wurden wie erhalten vermessen.

Ein Vergleich der O1s- und der V2p-Signale von  $\beta$ - $VOPO_4$  und von  $(VO)_2P_2O_7$  ist in Abbildung 4–5 zu sehen. Die beiden Spektren wurden nicht intensitätsnormiert.

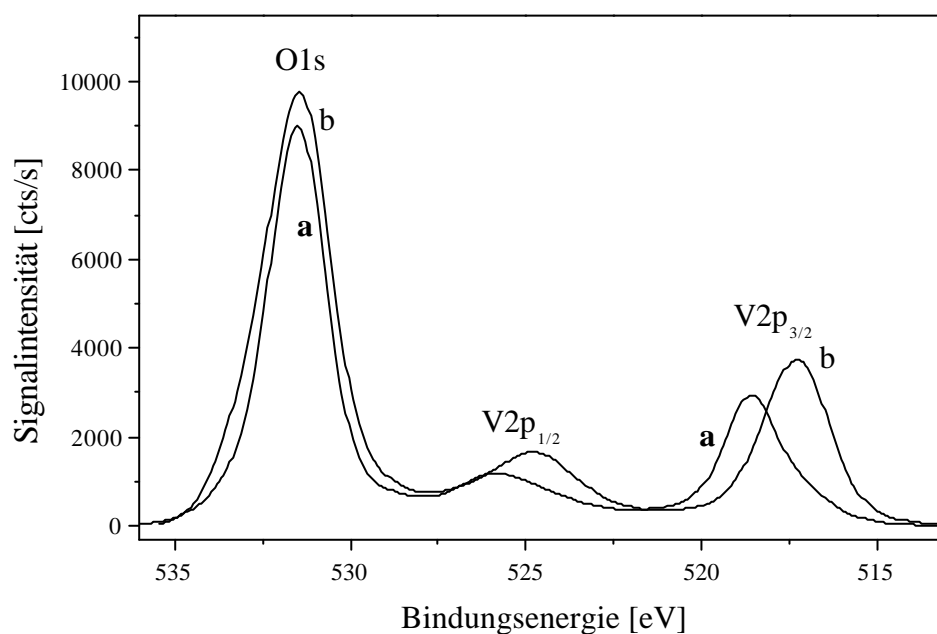


Abbildung 4–5: XPS-O1s- und -V2p-Signale von a:  $\beta$ - $VOPO_4$  und von b:  $(VO)_2P_2O_7$

Nachdem die C1s-Signale als Referenz der Bindungsenergie zu keinem einheitlichen Bild führten, da wahrscheinlich auf beiden Proben jeweils Kohlenstoff in unterschiedlicher Form vorlag, wurde das O1s-Signal als Referenz mit einem Wert von 531.5 eV als Mittelwert für die Bindungsenergie des O1s-Signals bei Phosphaten gewählt<sup>52,65</sup>. Dies hat zusätzlich den Vorteil, dass die am

niederenergetischen Ende liegenden V2p-Dubletts direkt miteinander verglichen werden können. Das V2p<sub>3/2</sub>-Signal von  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> (a) ist mit seinem Maximum bei 518.7 eV um 1.4 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben verglichen mit (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (b), dessen V2p<sub>3/2</sub>-Signal bei 517.3 eV liegt. Die Halbwertsbreiten beider Signale liegen um 2.4 eV und sind mit Ausnahme einer kleinen Verbreiterung bei  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> (a) zu niedrigeren Bindungsenergien symmetrisch. Die Verbreiterung deutet auf geringe Mengen von reduziertem Vanadium der Oxidationsstufe +4 hin.

Auch die O1s-Signale in Abbildung 4–5 liefern Informationen über Unterschiede der beiden Systeme. Die Halbwertsbreite des O1s-Signals von  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> (a) ist mit 2.0 eV geringer als die von (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (b) mit 2.4 eV. Die Ursache kann in der Umgebung des Sauerstoffs im Gitter von Vanadylphosphat bzw. Vanadylpyrophosphat begründet sein. Bei Vanadylphosphat ( $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> (a)) könnte man demnach auf geordnetere Strukturen als bei Vanadylpyrophosphat ((VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (b)) schließen, denn eine ungeordnetere Umgebung kann für die betreffende Atom- oder Ionensorte eine Verbreiterung des XPS-Signals bedeuten.

Der Vergleich der P2p-Spektren (Abbildung 4–6) zeigt einen Unterschied von 0.6 eV in der Bindungsenergie zwischen  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> (a) (133.3 eV) und (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (b) (133.9 eV). Dies steht im Einklang mit Literaturwerten, bei denen ein Bindungsenergieunterschied von ca. 0.5 eV zwischen Phosphaten und Pyrophosphaten angegeben wird<sup>52</sup>.

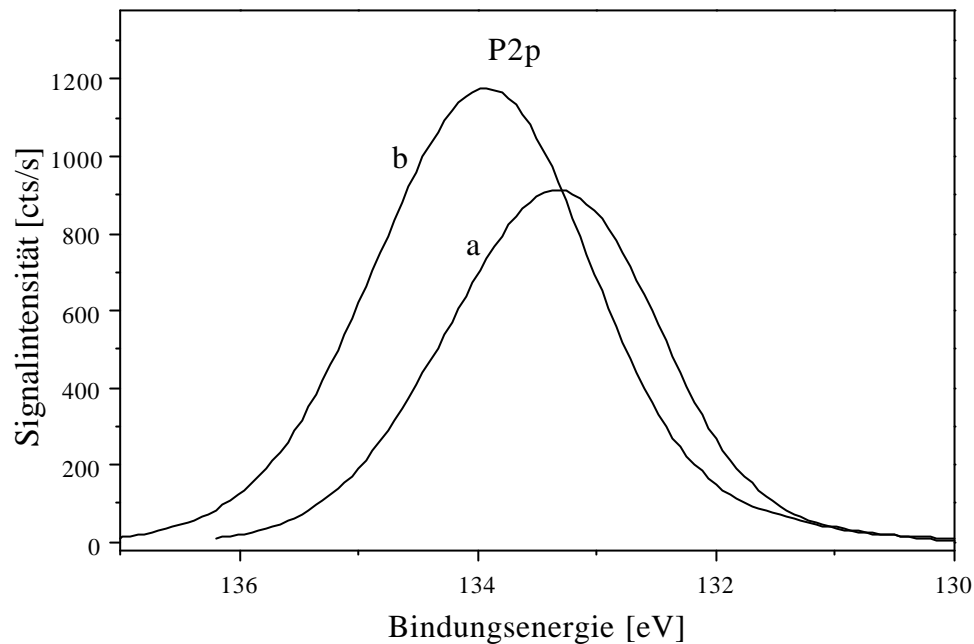


Abbildung 4–6: XPS-P2p-Signale von a:  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> und von b: (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Es findet bei der Reduktion eine Umgruppierung der Phosphor-Sauerstoffbindungen statt. Die PO<sub>4</sub>-Ionen werden zu P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Ionen umgebaut.

Ganz allgemein kann geschlossen werden, dass im oxidierten Zustand ( $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> (a)) das P2p-Signal eine niedrigere Bindungsenergie anzeigt als im reduzierten Zustand ((VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (b)).

Betrachtet man die Signalintensitätsverhältnisse (Tabelle 4–3), so kann im Rahmen eines allgemeinen Fehlers von etwa 10 % kein Unterschied zwischen  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> und (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> festgestellt werden. Die Verbindungen sind anhand ihrer Oberflächenzusammensetzung, die mit Hilfe der XP-Spektroskopie gemessen wurde, bezüglich der Elementzusammensetzung nicht zu unterscheiden und erscheinen damit als identisch.

Tabelle 4–3: Signalintensitätsverhältnisse; P/V:  $I(P2p)/I(V2p_{3/2})$ , P/O:  $I(P2p)/I(O1s)$

	$\beta$ -VOPO <sub>4</sub>	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
P/V	0.28	0.29
P/O	0.10	0.11

### 4.7.3 Zusammenfassung

Die Frage war, ob die beiden Verbindungen als Referenz dienen können. Es stellte sich heraus, dass zwischen fünfwertigem Vanadium in  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> und vierwertigem Vanadium in (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> anhand des V2p<sub>3/2</sub>-Signals klar unterschieden werden kann. Zusätzliche Informationen können über die O1s- und die P2p-Signale gewonnen werden. Zum einen kann die Halbwertsbreite des O1s-Signals einen Hinweis auf den Ordnungszustand der beobachteten Phase geben. Zum anderen kann über das P2p-Signal der Rückschluss, ob es sich um den oxidierten oder den reduzierten Zustand eines Vanadium und Phosphor enthaltenden Systems handelt, gezogen werden.

Bezüglich der Intensitätsverhältnisse P/V und P/O können  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> und (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nicht unterschieden werden und sind damit als gleich zu bewerten.

Diese Verbindungen und deren Kombination mit TiO<sub>2</sub> werden uns später wieder als Referenzverbindungen begegnen.

## 4.8 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

### 4.8.1 Blick in die Literatur

Aufgrund seiner großen Bedeutung ist das System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> intensiv untersucht worden. Davon zeugt die europäische Forschungskoooperation „EUROCAT-Oxide“, bei der ein Satz von verschiedenen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>-Proben in mehreren europäischen Labors untersucht wurde<sup>66</sup>.

Als Gründe, warum gerade TiO<sub>2</sub> (Anatas) als Träger für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> einen so effizienten Katalysator für die Oxidation von o-Xylol zu PSA darstellt, kommen mehrere Eigenschaften des TiO<sub>2</sub> in Frage. Zum einen ist V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ein in Basen leicht lösliches Pulver<sup>58</sup>. Da TiO<sub>2</sub> stärker basisch ist als SiO<sub>2</sub><sup>54</sup>, kann davon ausgegangen werden, dass V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine höhere Affinität zu TiO<sub>2</sub> als zu SiO<sub>2</sub> zeigt. Das bedeutet, dass es zu einer besseren Verteilung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche im Vergleich zu SiO<sub>2</sub> kommt. Zum anderen besteht eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen den (001)- und den (010)-Kristallflächen des Anatas und der (010)-Ebene des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dies bewirkt besonders gute Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten und damit eine stabile Anlagerung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an TiO<sub>2</sub><sup>67</sup>. Damit sind zwei Grundvoraussetzungen für gute, heterogene Katalysatoren erfüllt, nämlich



eine gewisse aber nicht zu starke Affinität zwischen Aktivkomponente und Träger und räumliche Übereinstimmungen der Kristallstrukturen.

Für kleine Belegungen an  $V_2O_5$  bilden sich  $VO_x$ -Oberflächenspezies. Bei einer Belegung bis zu etwa 10 % der Oberfläche sind isolierte  $VO_x$ -Monomere (Orthovanadat) auf der  $TiO_2$ -Oberfläche vorhanden. Ab etwa 20 % Belegung bilden sich  $VO_x$ -Polymere (Polyvanadat), in denen Vanadium oktaedrisch oder quadratisch pyramidal von Sauerstoff umgeben ist. Erst für höhere Beladungen als Monobelegung kann  $V_2O_5$  in amorpher oder kristalliner Form beobachtet werden<sup>36</sup>.

Es bildet sich also bei niedriger  $V_2O_5$ -Belegung erst eine Monoschicht aus. Diese Monoschicht ist von entscheidender Bedeutung für die Funktionsfähigkeit des Katalysators. In der Monoschicht liegt die Oberflächen-Vanadylspezies  $V=O$  vor, der die selektiven Oxidationseigenschaften zugeordnet werden. Für höhere Belegungen kommt es zur Partikelbildung. Diese Partikel bestehen aus amorphem oder kristallinem  $V_2O_5$ . Für die XPS sind zwei ähnliche Modelle<sup>40,42,45,68,69</sup> relevant (Abbildung 4–11):

1.  $VO_x$  deckt zuerst die  $TiO_2$ -Oberfläche gänzlich mit einer Monoschicht ab, bevor sich „Türme“ von  $V_2O_5$  bilden.
2.  $VO_x$  deckt die  $TiO_2$ -Oberfläche zuerst bis zu einer bestimmten Belegungsmenge aber nicht vollkommen mit einer Monoschicht ab. Anschließend wachsen die „ $V_2O_5$ -Türme“ auf der partiellen  $VO_x$ -Monoschicht auf. Es bleibt also ein gewisser Teil an  $TiO_2$  unbedeckt.

Liegt  $TiO_2$  ganz oder teilweise als Rutil vor, so können  $V^{4+}$ -Ionen ins Rutilgitter inkorporiert werden. Es bildet sich eine feste Lösung, die sowohl gegen Oxidation als auch gegen Reduktion stabil ist. Ferner entstehen auch  $V_2O_4$ -Inseln auf den Rutilphasen<sup>70,71</sup>. Deshalb ist die Anatasmodifikation von  $TiO_2$  als Träger eindeutig zu favorisieren. Es ist jedoch zu beachten, dass sich bei Anwesenheit von  $V_2O_5$  an der Oberfläche von Anatas bei etwa 600 °C das thermodynamisch stabile Rutil bildet<sup>72</sup>.

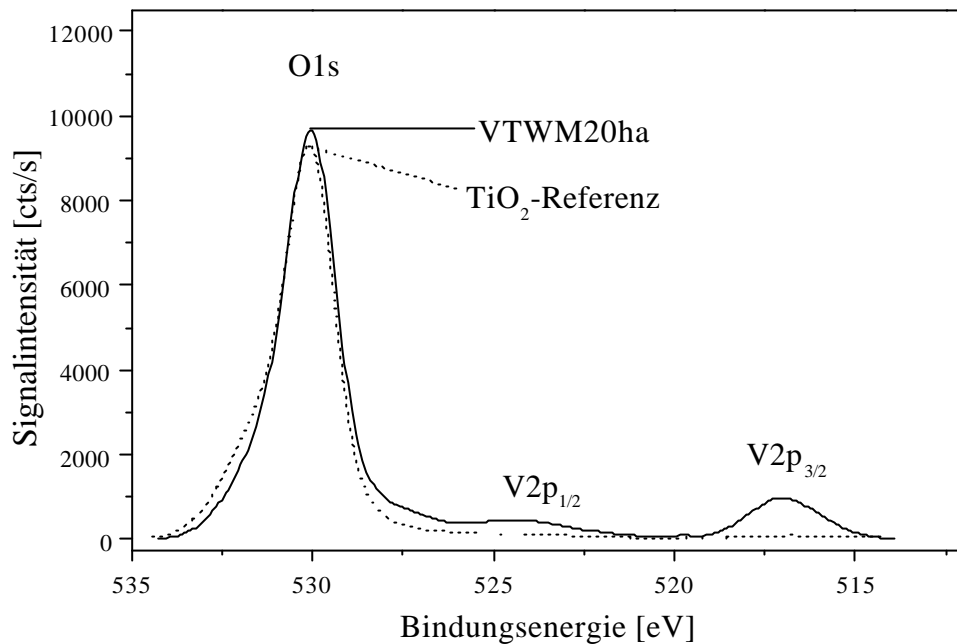
## 4.8.2 Ergebnisse und Diskussion

### 4.8.2.1 Die Bindungsenergie

Um Aussagen über Bindungsenergie und Oxidationszustände treffen zu können, muss eine Referenz gefunden werden. So lassen sich Veränderungen bezüglich der Bindungsenergie zwischen den unterschiedlichen Proben leicht erkennen.

Die allgemein gängige Methode, Spektren auf das C1s-Signal zu kalibrieren, führte zu einem uneinheitlichen Bild und barg deshalb Probleme. Eine Lösung bot die Kalibrierung der Spektren auf das  $Ti2p_{3/2}$ -Signal. Neben dem O1s-Signal ist das  $Ti2p_{3/2}$ -Signal ein oft verwendetes Referenzsignal<sup>42,45,73,74,75</sup>. In diesem Abschnitt gezeigte Spektren sind deshalb, wenn nicht anders vermerkt, auf das  $Ti2p_{3/2}$ -Signal mit der Bindungsenergie 458.8 eV bezogen<sup>52</sup>.

Vergleicht man die VTWM20ha-Probe, die repräsentativ für alle mit einer Monolagen-Menge belegten  $V_2O_5/TiO_2$ -Proben steht, mit der  $TiO_2$ -Referenzprobe (Abbildung 4–7), so ist bezüglich des Maximums der O1s-Bindungsenergie keine Verschiebung festzustellen. Dies gilt allgemein für alle VT-Proben unabhängig von der Präparationsart.



**Abbildung 4–7: XPS-O1s-Signale der  $TiO_2$ -Referenzprobe im Vergleich mit der VTWM20ha-Probe**

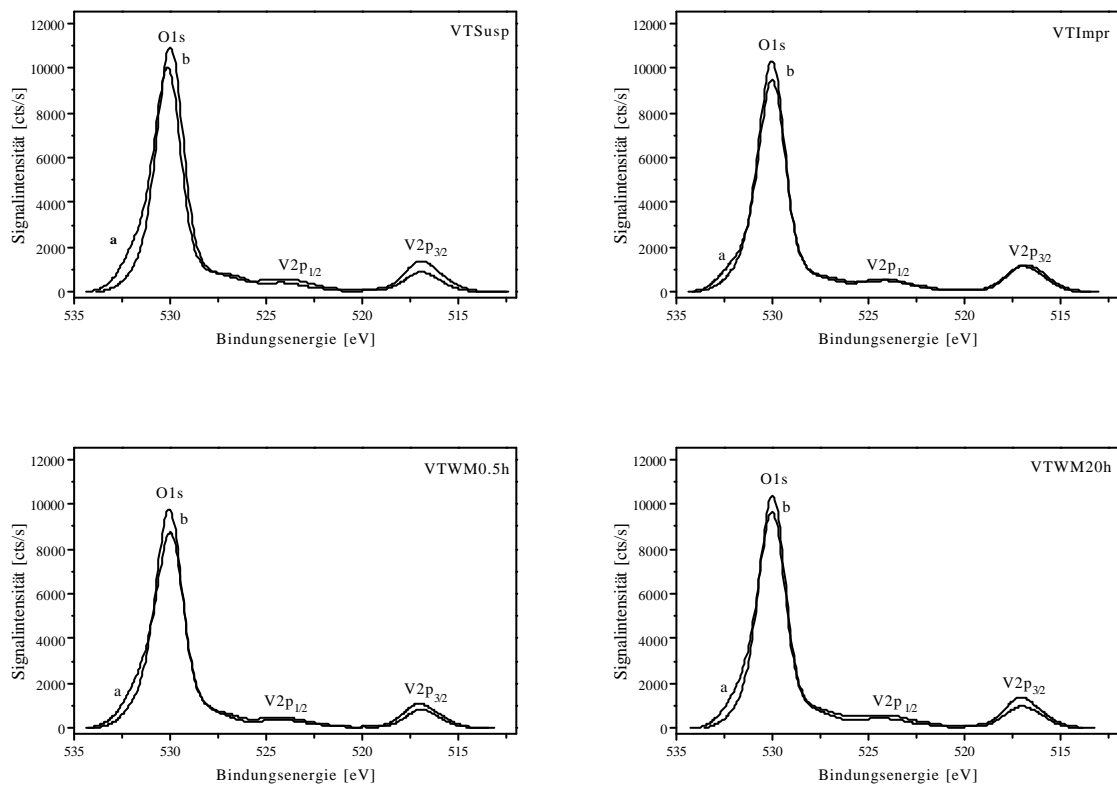
#### 4.8.2.1.1 Einfluss der Kalzinierung

In Abbildung 4–8 werden unkalzinierte (a) mit kalzinierten (b) Proben anhand ihrer O1s- und V2p-Signale verglichen. Alle Proben (Herstellung aus Suspension, durch Imprägnierung und durch Mahlung unterschiedlicher Dauer) zeigen ein sehr einheitliches Bild.

Bei den unkalzinierten Proben (a) ist im O1s-Signal eine Schulter bei höheren Bindungsenergien zu beobachten. Diese wird von Hydroxylgruppen erzeugt, die nach der Kalzinierung teilweise verschwunden sind. Die O1s-Bindungsenergie liegt für alle Proben vor und nach dem Kalzinieren bei für das System  $V_2O_5/TiO_2$  charakteristischen Werten von etwa 530 eV<sup>76,77</sup>.

Ferner zeigen alle Proben eine einheitliche Bindungsenergie für das V2p<sub>3/2</sub>-Signal von 517.0 eV ± 0.1. Referenzdaten für dieses Signal von fünfwertigem Vanadium liegen im Bereich von 516.6 bis 517.9 eV<sup>74,77,78</sup>. Die Halbwertsbreiten der V2p<sub>3/2</sub>-Signale liegt mit 2.3 bis 2.6 eV deutlich über der für reines  $V_2O_5$  gefundenen Halbwertsbreite von 1.7 eV (vgl. Abschnitt 4.5.2). Einen

realistischeren Vergleich der Halbwertsbreiten hingegen liefert eine physikalische Mischung aus  $V_2O_5$  und  $TiO_2$  (unkalziniert und kalziniert), die in ihrer Zusammensetzung mit den Proben aus Abbildung 4–8 übereinstimmt. Die Halbwertsbreiten für die physikalische Mischung liegen bei 2.6 bzw. 2.3 eV im unkalzinierten bzw. kalzinierten Zustand. Es kann also davon ausgegangen werden, dass Vanadium hauptsächlich in fünfwertiger Form vorliegt. Die Präsenz von reduzierten Vanadiumspezies kann anhand dieser Beobachtungen aber nicht ausgeschlossen werden. Lapina et al.<sup>79</sup> dokumentieren für gemahlene  $V_2O_5/TiO_2$ -Systeme je nach Präparationsweise und Kalzinierdauer Anteile an reduzierten Spezies ( $V^{4+}$  und  $V^{3+}$ ) zwischen 5 und 26 %. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass ein Teil des Vanadiums reduziert in Form von  $V^{4+}$  und/oder  $V^{3+}$  vorliegt.



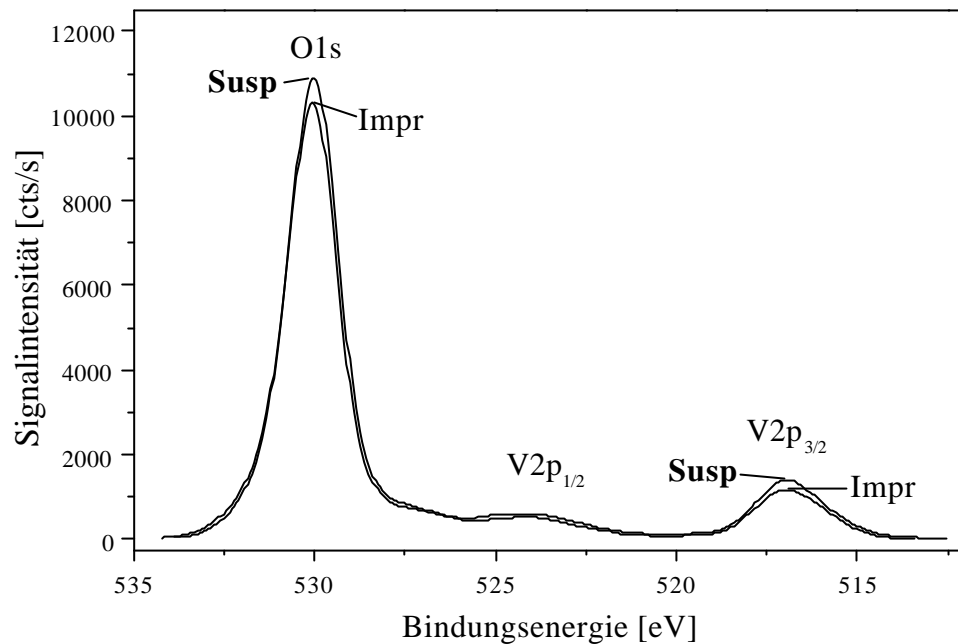
**Abbildung 4–8: XPS-O1s- und -V2p-Signale von  $V_2O_5/TiO_2$ , nach verschiedenen Präparationsmethoden hergestellt; a: unkalziniert, b: kalziniert**

Außerdem ist zu erwähnen, dass die Signalintensitäten der  $V2p_{3/2}$ -Signale für alle Proben mit Ausnahme der durch Imprägnierung hergestellten Probe bei Kalzinierung zunehmen. Da die Spektren nicht normiert sind, ist dies nur eine grob genäherte Aussage. In Abschnitt 4.8.2.2 wird dazu noch Stellung genommen.

Die durch Imprägnierung hergestellte Probe bildet eine Ausnahme, da durch die Präparationsroute (vgl. Abschnitt 4.2.4) bei der unkalzinierten Probe auch teilweise  $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2]$  vorliegen kann<sup>47</sup>, worin sich Vanadium in der Oxidationsstufe +4 befindet. Bei genauem Vergleich des  $V2p_{3/2}$ -Signals der unkalzinierten und der kalzinierten durch Imprägnierung hergestellten Probe (Abbildung 4–8) fällt eine geringe Verschiebung der Bindungsenergie zu höheren Werten mit der Kalzinierung auf. Diese Verschiebung kann von einer Oxidation von noch vorhandenem  $V^{4+}$  zu  $V^{5+}$  herrühren.

#### 4.8.2.1.2 Einfluss der Präparationsmethode

Gängige Präparationsmethoden für  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysatoren sind die Suspensionsmethode und die Imprägnierung (vgl. Abschnitte 4.2.3 und 4.2.4) mit anschließender Kalzinierung. Abbildung 4–9 zeigt einen Vergleich der  $O1s$ - und der  $V2p$ -Signale zwischen Proben, die nach diesen beiden Präparationsmethoden hergestellt worden sind.

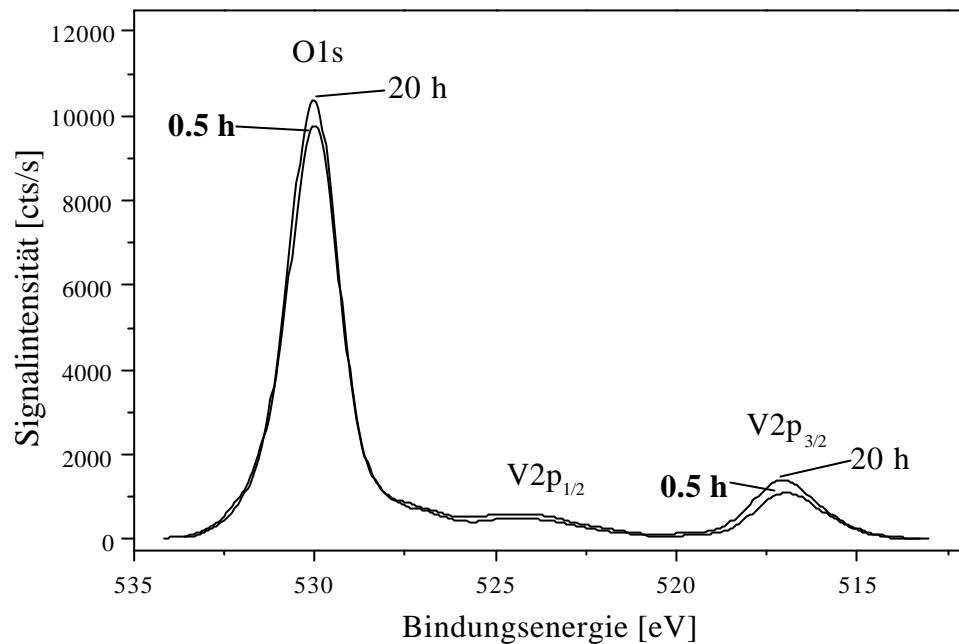


**Abbildung 4–9: XPS-O1s- und -V2p-Signale von  $V_2O_5/TiO_2$ , nach verschiedenen Präparationsmethoden hergestellt; Susp: aus Suspension, Impr: durch Imprägnierung, jeweils kalziniert**

Deutliche Unterschiede in den beiden Spektren sind nicht auszumachen. Die Bindungsenergien der O1s- sowie der V2p-Signale sind identisch. Lediglich die Signalintensität des V2p<sub>3/2</sub>-Signals der durch Imprägnierung gewonnenen Probe kann als ein wenig geringer beobachtet werden als die der Suspensionsprobe. Diesem geringfügigen Unterschied sollte aber kein allzu großes Gewicht beigemessen werden. Zu beachten ist hierbei, dass die Spektren nicht normiert sind. Mehr Informationen hierzu sind in Abschnitt 4.8.2.2 ausgehend von den Signalintensitätsverhältnissen dokumentiert.

Die Proben, die aus Suspension und durch Imprägnierung hergestellt wurden, zeigen nahezu identische Signale (Abbildung 4–9). Eine Unterscheidung ist damit auf diesem Wege nicht möglich.

Nun soll die alternative Präparationsmethode, nämlich Mahlen in Kombination mit Kalzinieren, untersucht werden. Abbildung 4–10 zeigt die O1s- und V2p-Signale der 0.5 h und der 20 h gemahlene  $V_2O_5/TiO_2$ -Probe. Die Bindungsenergien (O1s und V2p) stimmen überein.



**Abbildung 4–10: XPS-O1s- und -V2p-Signale von  $V_2O_5/TiO_2$ , präpariert mit unterschiedlichen Mahldauern und anschließender Kalzinierung; 0.5 h gemahlen, 20 h gemahlen**

Obwohl die Spektren nicht normiert sind, lässt sich eine leicht Zunahme der Signalintensität bei  $V2p_{3/2}$  mit längerer Mahldauer erkennen. D.h. ein länger andauerndes Mahlen der Probe erhöht die Verteilung von  $V_2O_5$  auf der  $TiO_2$ -Oberfläche ohne den Oxidationszustand wesentlich zu verändern.

#### 4.8.2.2 Die Signalintensitäten

Es wurde bereits in Kapitel 3.1.5.2 angesprochen, wie die Spektren bearbeitet wurden und welche Informationen man aus ihnen gewinnen kann. Hier soll das System  $V_2O_5/TiO_2$  in Abhängigkeit von der Präparationsart und/oder Kalzinierungsdauer auf seine Oberflächenzusammensetzung und Dispersion hin beleuchtet werden.

Ein wichtiger Bestandteil für die Auswertung der Signalintensitäten ist die spezifische Oberfläche der Proben. Ausgehend von reinem  $TiO_2$  (Anatas) mit einer spezifischen Oberfläche von  $55 \text{ m}^2/\text{g}$  zeigt die Oberfläche für alle untersuchten Proben nur geringe Abweichungen. Diese Abweichungen lagen

bei maximal 10 % und werden deshalb nicht in die Auswertungen mit einbezogen, da sie als konstant angesehen werden können.

In Tabelle 4–4 sind die Intensitätsverhältnisse V/Ti, V/O und Ti/O der unterschiedlich präparierten Proben aufgeführt. Die Verhältnisse sind jeweils für die unkalzinierte (a) und die kalzinierte (b) Probe angegeben.

**Tabelle 4–4: XPS-Intensitätsverhältnisse der unterschiedlich präparierten Proben mit  $V/Ti: I(V2p_{3/2})/I(Ti2p_{3/2+1/2})$ ,  $V/O: I(V2p_{3/2})/I(O1s)$ ,  $Ti/O: I(Ti2p_{3/2+1/2})/I(O1s)$ , a: unkalziniert, b: kalziniert**

	PhysMisch		Susp		Impr		0.5 h		20 h	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
V/Ti	0.068	0.047	0.118	0.190	0.199	0.165	0.110	0.158	0.118	0.200
V/O	0.064	0.044	0.105	0.168	0.172	0.146	0.099	0.144	0.102	0.175
Ti/O	0.940	0.934	0.889	0.888	0.865	0.888	0.905	0.912	0.871	0.878

Um eine größere Übersichtlichkeit zu erreichen, ist in Tabelle 4–5 die Veränderung des Intensitätsverhältnisses hervorgerufen durch Kalzinierung in Form von Pfeilen symbolisiert. Der Fehler wurde in diesem Zusammenhang mit 15 % sehr konservativ geschätzt. Der Mess- und Auswertungsfehler wird in der Regel zwischen 10 und 15 % angegeben.



**Tabelle 4–5: Veränderungstendenz der Intensitätsverhältnisse hervorgerufen durch Kalzinierung; Intensitätsverhältnis  $\zeta$ : steigt,  $\frac{1}{2}$ : sinkt,  $\frac{1}{4}$ : bleibt gleich,  $\acute{U}$ : sinkt in der Größenordnung des Fehlers von 15 %**

	PhysMisch		Susp		Impr		0.5 h		20 h	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
V/Ti	$\frac{1}{2}$		$\zeta$		$\acute{U}$		$\zeta$		$\zeta$	
V/O	$\frac{1}{2}$		$\zeta$		$\acute{U}$		$\zeta$		$\zeta$	
Ti/O	$\frac{1}{4}$		$\frac{1}{4}$		$\frac{1}{4}$		$\frac{1}{4}$		$\frac{1}{4}$	

Bei der physikalischen Mischung (PhysMisch) ist die Verteilung von Vanadium auf der  $TiO_2$ -Oberfläche erwartungsgemäß bei weitem am niedrigsten (V/Ti). Bei den anderen Präparationsmethoden scheint die größte Dispersion für den unkalzinierten Zustand (a) bei der durch Imprägnierung hergestellten Probe (Impr) erreicht zu werden. Doch bedenkt man, dass auf der unkalzinierten Probe noch  $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2]$  oder vielmehr Vanadyloxalat vorliegt, so wird deutlich, dass das hohe V/Ti- und V/O-Verhältnis von der Abdeckung des  $TiO_2$  durch Oxalat verursacht wird. Es ist deshalb auch nicht erstaunlich, dass das Intensitätsverhältnis V/Ti bei dieser Probe durch Kalzinierung um 17 % abfällt. Bei Kalzinierungstemperaturen von 450 °C zersetzt sich das Vanadyloxalat in Kohlendioxid und Vanadiumoxid, welches auf der Oberfläche zurückbleibt. Die Suspensionsprobe (Susp) und die gemahlten Proben (0.5 h und 20 h) haben im unkalzinierten Zustand vergleichbare V/Ti-Intensitätsverhältnisse zwischen 0.11 und 0.12. Durch Kalzinieren erhöht sich V/Ti bei der Suspensionsprobe und bei der 20 h gemahlten Probe um 60 bis 70 % und erreicht die höchsten V/Ti-Intensitätsverhältnisse aller Proben im kalzinierten Zustand, wohingegen der Anstieg bei der 0.5 h gemahlten Probe nur bei 45 % liegt. Vor diesem Hintergrund bedarf die Abnahme des V/Ti-Verhältnisses der physikalischen Mischung besonderer Aufmerksamkeit. Da im Gegensatz zur imprägnierten Probe (Oxalat) bei der physikalischen Mischung nur Vanadiumoxid und Titanoxid beteiligt sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Kalzinierung eine Agglomeration von Vanadiumoxid hervorruft.

Das V/O-Intensitätsverhältnis verhält sich bei allen untersuchten Proben analog zum V/Ti-Intensitätsverhältnis. Das erscheint realistisch. Denn in gleichem Maße, in dem relativ zum  $TiO_2$ -Träger weniger Vanadium auf der Oberfläche sichtbar ist (PhysMisch und Impr), wird der Sauerstoff des  $TiO_2$ -Trägers mehr sichtbar und trägt dazu bei, dass sich die O-Intensität nicht stark verändert. Hieraus resultieren niedrigere V/O-Intensitätsverhältnisse. Bei den Suspensionsproben und bei den gemahlten Proben ist der gleiche Effekt in umgekehrter Richtung zu beobachten.

Die Ti/O-Werte stehen in Korrelation mit den V/Ti-Werten. Ist der Wert von V/Ti niedrig und damit die Verteilung des Vanadiums auf der Oberfläche gering, so wird ein hoher Wert für das Verhältnis Ti/O erhalten. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass zum einen Vanadium, welches in oxidischer Form vorliegt, in der PhysMisch-Probe weniger Ti abdeckt. Damit erhöht sich das Ti-Signal und mit ihm Ti/O. Zum anderen trägt der Sauerstoff des Oberflächen-Vanadiumoxids nun weniger zum O-Signal bei, was sich ebenfalls in höheren Werten des Ti/O-Intensitätsverhältnisses bemerkbar macht. Von der Kalzinierung erscheint das Ti/O-Intensitätsverhältnis unbeeinflusst

Um diese Tendenzen in vorstellbare Größen umzuwandeln, soll nun die Bedeckung der  $TiO_2$ -Oberfläche durch  $V_2O_5$ , also die Dispersion von  $V_2O_5$ , berechnet werden. Mit der Kenntnis von physikalischen Kenngrößen der Einzelkomponenten kann unter Annahme von Modellen (vgl. Abschnitte 3.1.5.2 und 4.8.1) auf die Dispersion und damit auf den prozentualen Bedeckungsgrad des  $TiO_2$  durch  $V_2O_5$  geschlossen werden.

Gemäß Gleichung 8 und Gleichung 9 (Abschnitt 3.1.5.2) können mit Hilfe der Dichten  $\rho$  und der Molmassen  $M$  der beiden Einzelkomponenten die mittleren freien Weglängen  $\lambda$  der Elektronen mit den entsprechenden kinetischen Energien in Vanadiumoxid kalkuliert werden. Ferner können die Signalintensitäten der reinen Einzelkomponenten ( $I_{V2p_{3/2}}^\infty$  und  $I_{Ti2p}^\infty$ ) bzw. deren Intensitätsverhältnis ( $R_{V2p_{3/2}/Ti2p}^\infty$ ) berechnet werden<sup>80,81</sup>. Dazu muss die Transmissionsfunktion  $T$  des Spektrometers bekannt sein. Diese als proportional zu  $1/E_{kin}$  angegeben<sup>22</sup>.

Ein anderer Weg ist die Bestimmung der Intensitäten auf experimentellem Wege mit Referenzproben.

- Dichten<sup>82</sup>:  $\rho(V_2O_5) = 3.36 \text{ g/cm}^3$   
 $\rho(TiO_2) = 3.84 \text{ g/cm}^3$
- Molmassen:  $M(V_2O_5) = 181.9 \text{ g/mol}$   
 $M(TiO_2) = 79.9 \text{ g/mol}$

Es ergeben sich die folgenden Werte:

- Mittlere freie Weglängen:  $I_{V_{2p_{3/2}}} \text{ (in } V_2O_5) = 19.4 \text{ \AA}$   
 $I_{Ti_{2p}} \text{ (in } V_2O_5) = 20.0 \text{ \AA}$
- Intensitäten der reinen Einzelkomponenten:
  - berechnete Intensitäten (Gleichung 6):  $I_{V_{2p_{3/2}}}^\infty = 3.64 \cdot \text{const}$   
 $I_{Ti_{2p}}^\infty = 4.85 \cdot \text{const}$   
 $R_{V_{2p_{3/2}}/Ti_{2p}}^\infty = 0.75$
  - experimentell bestimmte Intensitäten:  $I_{V_{2p_{3/2}}}^\infty = 10.62$   
 $I_{Ti_{2p}}^\infty = 18.41$   
 $R_{V_{2p_{3/2}}/Ti_{2p}}^\infty = 0.58$

Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  gibt die Tiefe an, bei der die aus dem Festkörper emittierten Elektronen nur noch einen Anteil von 36.8 % (e-ter Teil) zum gesamten XP-Signal beigetragen. Ist die Dicke der Schicht  $d$ , welche die Elektronen passieren müssen, bekannt, so kann die Abschwächung des resultierenden Signals berechnet werden. Die Abschwächung verhält sich analog dem Lambertschen Absorptionsgesetz, also gemäß einer Exponentialfunktion. Für die Schichtdicke einer Monolage  $VO_x$  wurde ein Wert von  $d = 4.3 \text{ \AA}$  angenommen. Dieser Wert liegt zwischen den in der Literatur angegebenen Werten von  $2.4 \text{ \AA}$ <sup>83</sup>,  $3$  bis  $4 \text{ \AA}$ <sup>42</sup> und  $5 \text{ \AA}$ <sup>45</sup>. Der V-O-Abstand variiert in  $V_2O_5$  zwischen  $1.54$  und  $2.81 \text{ \AA}$ <sup>58</sup>. Geht man vom doppelten V-O-Abstand, den Elektronen bei einer Monoschicht durchqueren müssen, aus, so ergeben sich Werte zwischen  $3.08$  und  $5.62 \text{ \AA}$  für die Schichtdicke.

Für die nachfolgenden Kalkulationen wurden die berechneten Intensitäten der reinen Einzelkomponenten (3.64 und 4.58) verwendet. Diese erschienen verlässlicher, da die experimentell bestimmten Werte eine sehr hohe Reproduzierbarkeit von absoluten Signalintensitäten verlangen. Diese kann nicht über mehrere aufeinanderfolgende Messungen voll gewährleistet werden, da die in Gleichung 5 (Abschnitt 3.1.5.2) als konstant angenommenen Faktoren genau genommen bei verschiedenen Proben, die nacheinander gemessen werden, variieren können. Erwähnt sei hier nur die räumliche Positionierung der Probe in der Messkammer und deren Reproduzierbarkeit. Es ist offensichtlich, dass eine veränderte Probenposition relativ zur Messgeometrie Veränderungen bezüglich der Anzahl der Röntgenquanten pro Flächeneinheit und Zeit oder des Winkelkorrekturfaktors hervorrufen kann.

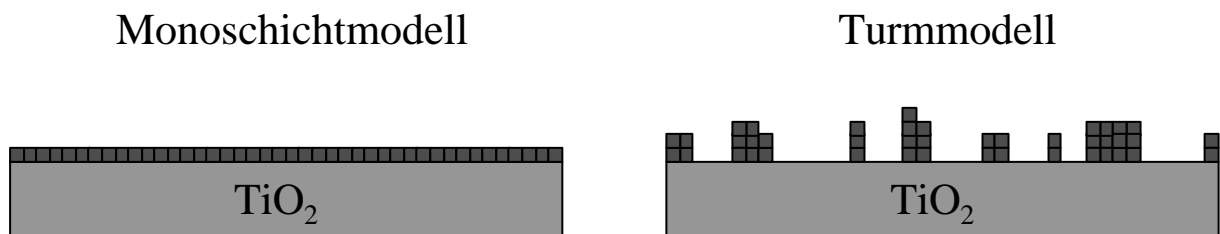
Die  $V_2O_5/TiO_2$ -Proben sind so präpariert worden, dass die Menge an  $V_2O_5$  einer theoretischen Monolage entspricht. Gemäß Abschnitt 4.5.1 stehen zwei weitgehend anerkannte Modelle zur Verfügung:

#### 1. Monoschichtmodell

$VO_x$  deckt zuerst die  $TiO_2$ -Oberfläche gänzlich mit einer Monoschicht ab, bevor sich „Türme“ von  $V_2O_5$  bilden.

#### 2. Turmmodell

$VO_x$  deckt die  $TiO_2$ -Oberfläche zuerst bis zu einer bestimmten Belegungsmenge aber nicht vollkommen mit einer Monoschicht ab. Anschließend wachsen die „ $V_2O_5$ -Türme“ auf der partiellen  $VO_x$ -Monoschicht auf. Es bleibt also ein gewisser Teil an  $TiO_2$  unbedeckt.



**Abbildung 4–11: Modelle zur Beschreibung der  $V_2O_5$ -Verteilung auf der  $TiO_2$ -Oberfläche**

Zur mathematischen Beschreibung des Modells kann in Anlehnung an H.P.C.E. Kuipers et al.<sup>80,81</sup> Gleichung 14 formuliert werden.

**Gleichung 14**

$$\frac{I_{V2p_{3/2}}}{I_{Ti2p}} = \frac{f \cdot I_{V2p_{3/2}}^{\infty} \cdot (1 - e^{-\frac{n \cdot d}{I_{V2p_{3/2}} \cdot \cos q}})}{(1 - f) \cdot I_{Ti2p}^{\infty} + f \cdot I_{Ti2p}^{\infty} \cdot e^{-\frac{n \cdot d}{I_{Ti2p} \cdot \cos q}}}$$

- mit:  $\frac{I_{V2p_{3/2}}}{I_{Ti2p}}$  : gemessenes Intensitätsverhältnis (von Probe zu Probe unterschiedlich)
- $f$  : Bedeckung der  $TiO_2$ -Oberfläche (Werte zwischen 0 und 1)
- $I_{V2p_{3/2}}^{\infty}$  : berechnete, absolute Intensität von  $V_2O_5$  (3.30)
- $I_{Ti2p}^{\infty}$  : berechnete, absolute Intensität von  $TiO_2$  (4.62)
- $n$  : Anzahl der  $VO_x$ -Schichten
- $I_{V2p_{3/2}}$  : mittlere freie Weglänge von  $V2p_{3/2}$ -Elektronen in  $V_2O_5$  (19.4 Å)
- $I_{Ti2p}$  : mittlere freie Weglänge von  $Ti2p$ -Elektronen in  $V_2O_5$  (20.0 Å)
- $d$  : Dicke der  $VO_x$ -Schicht (4.3 Å)
- $q$  : Abweichungswinkel der Detektion von der Oberflächennormalen (20 °)
- und:  $n = \frac{1}{f}$

Da für alle Proben die theoretische Monolagenmenge an  $V_2O_5$  auf  $TiO_2$  präpariert wurde, kann für das Monoschichtmodell (Abbildung 4–11)  $f = 1$  und  $n = 1$  gesetzt werden. Gleichung 14 kann dann vereinfacht als

**Gleichung 15**

$$\frac{I_{V2p_{3/2}}}{I_{Ti2p}} = \frac{I_{V2p_{3/2}}^{\infty} \cdot (1 - e^{-\frac{d}{I_{V2p_{3/2}} \cdot \cos q}})}{I_{Ti2p}^{\infty} \cdot e^{-\frac{d}{I_{Ti2p} \cdot \cos q}}}$$

geschrieben werden. Der Wert von  $\frac{I_{V_2P_{3/2}}}{I_{Ti_2p}}$  ist dann 0.198 und entspricht in erster Näherung dem höchsten Wert von 0.200 (Tabelle 4–4) für die 20 h gemahlene und anschließend kalzinierte Probe VTWM20hb. Dies bedeutet, dass in erster Näherung bei dieser Probe ideale Dispersion von Vanadiumoxid auf dem Träger  $TiO_2$  herrscht.

Für das Turmmodell (Abbildung 4–11) gilt Gleichung 14. Es ergeben sich die Werte für den Bedeckungsgrad  $f$  und die durchschnittliche Schichtenzahl  $n$ , die in Tabelle 4–6 in Abhängigkeit von der Präparationsmethode und/oder Kalzinierung dargestellt sind.

**Tabelle 4–6: Abdeckung von  $TiO_2$  durch  $V_2O_5$  für alle  $V_2O_5/TiO_2$ -Proben; a: unkalziniert, b: kalziniert; \*: teilweise Vanadyloxalat vorhanden**

	PhysMisch		Susp		Impr		0.5 h		20 h	
	a	b	a	b	a*	b	a	b	a	b
Bedeckungsgrad $f$	0.09	0.06	0.19	0.75	-	0.42	0.17	0.37	0.19	1.0
durchschnittliche Schichtenzahl $n$	11.1	16.7	5.3	1.3	-	2.4	5.9	2.7	5.3	1.0

Es werden natürlich die gleichen Tendenzen für die Belegung von  $TiO_2$  mit  $V_2O_5$  festgestellt wie schon bei der qualitativen Behandlung des Problems. Es wird nun aber besonders deutlich, dass die unterschiedlichen Präparationsmethoden zu gänzlich unterschiedlichen Dispersionsgraden führen. Bei der einfachen physikalischen Mischung im kalzinierten Zustand bedecken die  $VO_x$ -Schichten gerade einmal 6 % des Titandioxids. Dies entspricht im Durchschnitt etwa 17  $VO_x$ -Schichten mit einer Gesamtdicke von ca. 70 Å. Das andere Extrem bildet die 20 h gemahlene und anschließend kalzinierte Probe. Mit einer vollen Bedeckung des  $TiO_2$  mit Vanadiumoxid kann auf Monoschichtbelegung geschlossen werden.

Um eine möglichst hohe Dispersion von Vanadiumoxid auf Titandioxid zu erhalten ist es also ratsam, die tribochemische oder die Suspensionspräparation, bei der in kalzinierter Form eine Abdeckung von 75 % erreicht wird, zu wählen.

### 4.8.3 Zusammenfassung

Zu sehr zufriedenstellenden Ergebnissen führte die Kalibrierung der Spektren mit Hilfe des  $Ti2p_{3/2}$ -Signals bei 458.8 eV.

Alle  $V_2O_5/TiO_2$ -Proben zeigen unabhängig von der Präparationsart einheitliche Bindungsenergien. Auch Kalzinierung rief hierbei keine Veränderung hervor. Vanadium liegt vornehmlich als  $V^{5+}$  vor. Zusätzlich sollte die Präsenz von reduzierten Vanadiumspezies angenommen werden. Anhand des Sauerstoffsignals konnte festgestellt werden, dass sich durch Kalzinierung die Zahl der Hydroxylgruppen auf der Probenoberfläche reduziert.

Die Oberflächenzusammensetzung der Proben konnte sowohl qualitativ als auch quantitativ charakterisiert werden. Prinzipiell kann durch Herstellung des Systems  $V_2O_5/TiO_2$  aus Suspension, durch Imprägnierung oder Mahlung mit anschließender Kalzinierung eine hohe Dispersion von Vanadiumoxid auf Titanoxid erreicht werden. Das Kalzinieren spielt dabei eine wichtige Rolle. Durch die thermische Behandlung konnten starke Dispersionserhöhungen gefunden werden. Durch die Quantifizierung der Ergebnisse mit Hilfe des Turmmodells (Abbildung 4–11) konnten Zahlenwerte für die prozentuale Abdeckung von  $TiO_2$  durch Vanadiumoxid ermittelt werden. Diese reichen von sehr niedrigen Werten um 6% (physikalische Mischung, kalzinert) bis zu idealer Dispersion von 100 % für die 20 h gemahlene und anschließend kalzinierte  $V_2O_5/TiO_2$ -Probe.

## 4.9 $P_2O_5/TiO_2$

Es ist bekannt, dass der Katalysatorträger einen großen Einfluss auf das gesamte Katalysatorsystem nimmt. Im System  $V_2O_5/TiO_2$  ist für Titanoxid der Modifikation Anatas eine große Verbesserung der Aktivität und der Selektivität im Vergleich zu Rutil festzustellen<sup>67,84</sup>. Ein weiterer Einflussfaktor sind Verunreinigungen oder gezielt zugesetzte Spuren von Fremdelementen, die sich sehr positiv auf die katalytischen Eigenschaften des Katalysatorgesamt-systems auswirken können<sup>40</sup>.

Eine solches Fremdelement ist Phosphor, der in industriellen Katalysatoren als Zusatz zu  $V_2O_5/TiO_2$  verwendet wird<sup>85</sup>.

Es soll im nun folgenden Abschnitt der Einfluss von Phosphor auf den Träger TiO<sub>2</sub> untersucht und diskutiert werden.

#### **4.9.1 Blick in die Literatur**

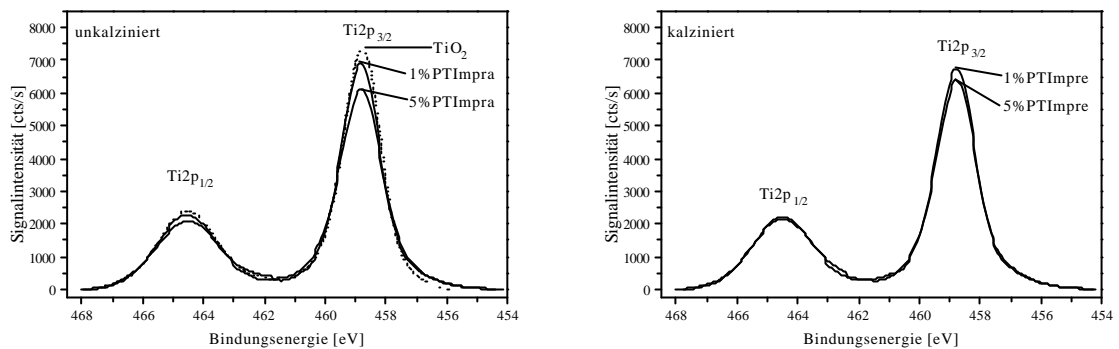
In der Literatur werden Veränderungen beschrieben, die TiO<sub>2</sub> in Form von Anatas durch den Zusatz von Phosphor erfährt.

Phosphationen werden über die auf Titandioxid vorhandenen Hydroxylgruppen auf der Oberfläche verankert<sup>86,87</sup>. Die Phosphationen sind stark an die Anatas-Oberfläche gebunden. Sie sind sogar so stabil, dass sie selbst bei der Umwandlungstemperatur von Anatas in Rutil von über 600 °C vorhanden bleiben. Die Oberflächenphosphationen sind gegen Wasser und verdünnte Säuren resistent, können aber mit Basen gelöst werden.

#### **4.9.2 Ergebnisse und Diskussion**

Wie bereits in Abschnitt 4.8.2.1 angesprochen, bilden die C1s-Signale keine gute Grundlage, um die Spektren daran auszurichten. Der Grund hierfür sind unterschiedliche Kohlenstoffspezies in unterschiedlichen Mengen, die von Probe zu Probe variieren. Deshalb wurde wiederum das Ti2p<sub>3/2</sub>-Signal zur Kalibrierung der Spektren verwendet. Die Bindungsenergie wurde auf 458.8 eV für das Ti2p<sub>3/2</sub>-Signal festgelegt (Abschnitt 4.8.2.1). Die Halbwertsbreiten der Ti-Signale bleiben bei allen Proben gleich (Tabelle 4–7). Abbildung 4–12 zeigt die Ti2p<sub>3/2</sub>-Signale von reinem und von mit 1 bzw. 5 Gew.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> belegtem TiO<sub>2</sub>. Die Spektren lassen abgesehen von einer durch die Phosphorbelegung bedingten Intensitätsabschwächung keine Unterschiede bezüglich ihrer Form erkennen.



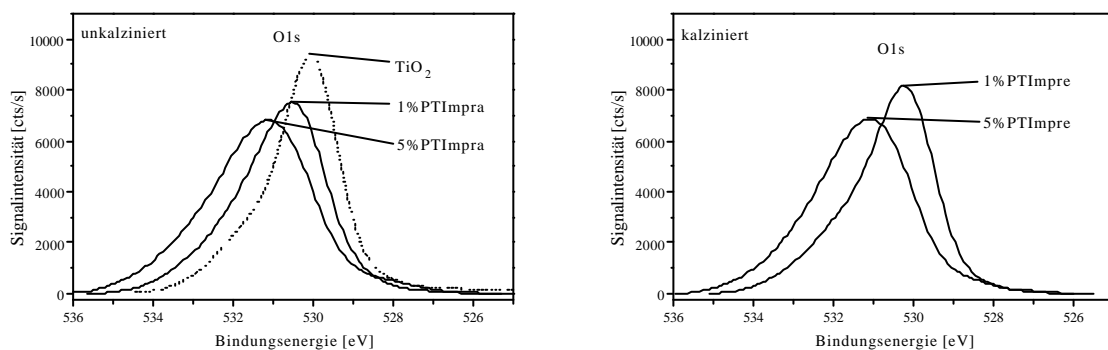


**Abbildung 4-12: XPS-Ti2p-Signale von  $TiO_2$ : Anatas-Referenz, 1%PTImpra:**

**1 Gew. %  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  unkalziniert, 5%PTImpra: 5 Gew. %  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  unkalziniert, 1%PTImpra: 1 Gew. %  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  1 h bei 450 °C kalziniert, 5%PTImpra: 5 Gew. %  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  1 h bei 450 °C kalziniert**

Das bedeutet, dass sich das  $Ti2p_{3/2}$ -Signal sehr gut als Referenz eignet.

Betrachtet man hingegen die  $O1s$ -Signale der verschiedenen Proben (Abbildung 4-13), so sind sehr wohl Unterschiede festzustellen.



**Abbildung 4-13: XPS-O1s-Signale von  $TiO_2$ : Anatas-Referenz, 1%PTImpra:**

**1 Gew. %  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  unkalziniert, 5%PTImpra: 5 Gew. %  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  unkalziniert, 1%PTImpra: 1 Gew. %  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  1 h bei 450 °C kalziniert, 5%PTImpra: 5 Gew. %  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  1 h bei 450 °C kalziniert**

Ausgehend von reinem  $TiO_2$  mit einer O1s-Bindungsenergie von 530.1 eV verschiebt sich das Maximum des O1s-Signals mit zunehmender Phosphor-Belegung bei den unkalzinierten (a) Proben zu höheren Werten. Die O1s-Bindungsenergie für 1%PTImpra liegt bei 530.5 eV und die für 5%PTImpra liegt bei 531.2 eV (Tabelle 4–7). Auch die Halbwertsbreite ändert sich dramatisch. Sie steigt von 2.0 eV für die  $TiO_2$ -Referenz über 2.6 eV für die mit 1 Gew.% Phosphor belegte Probe bis auf 3.1 eV für die 5 Gew.%-Probe an. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien und die Verbreiterung der Signale lässt auf zusätzliche Sauerstoffspezies schließen. Es ist einsichtig, dass Sauerstoff in unmittelbarer Nachbarschaft von Phosphor eine höhere Bindungsenergie anzeigt als Titandioxid-Sauerstoff, da die Elektronegativität des Phosphors (2.06) höher ist als die des Titans (etwa 1.5)<sup>88,89</sup>. Es liegt zwischen Phosphor und Sauerstoff eine kovalente Bindung (Phosphationen) vor, wohingegen die Bindung von Titan und Sauerstoff stark ionischen Charakter aufweist. Die Anwesenheit von teilweise protonierten Phosphatgruppen als Hydrogenphosphat ist sehr wahrscheinlich. Protonierte Sauerstoffionen zeigen gegenüber unprotonierten eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, was dem gemessenen Trend entspricht.

Die O1s-Spektren der kalzinierten (e) Proben (Abbildung 4–13) zeigen die gleiche Tendenz wie die unkalzinierten Proben. Sowohl die Verschiebung der Bindungsenergie als auch die Erhöhung der Halbwertsbreite mit zunehmender Phosphorbelegung sind etwas schwächer ausgeprägt als bei den unkalzinierten Proben (Tabelle 4–7). Die O1s-Bindungsenergie liegt hier für die 1 Gew.%-Phosphor-Probe bei 530.2 eV und für die 5 Gew.%-Phosphor-Probe bei knappen 531.1 eV. Damit geht die abgeschwächte Erhöhung der Halbwertsbreite (1 Gew.%-Probe: 2.5 eV und 5 Gew.%-Probe: 2.9 eV) einher. Bei den kalzinierten Proben ist der Anteil der protonierten Sauerstoffionen kleiner als bei den unkalzinierten Proben. Damit verringert sich für die kalzinierten Proben der Anteil an Phosphatsauerstoffspezies, die zu höheren Bindungsenergien verschoben.

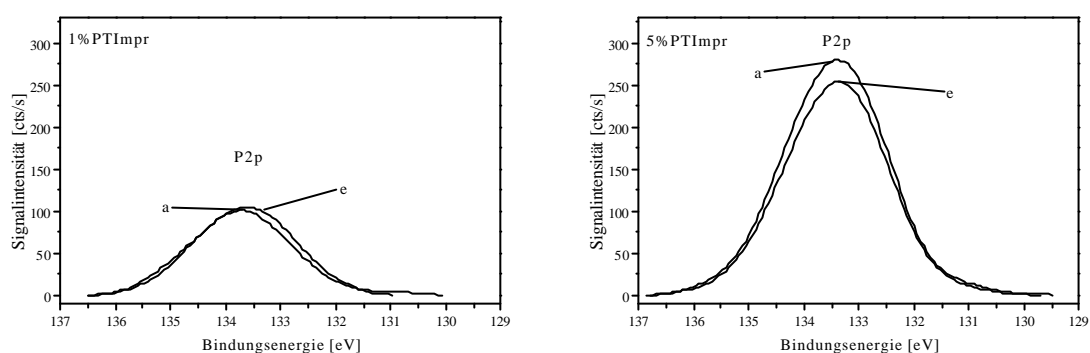
**Tabelle 4–7: Bindungsenergie (BE) und Halbwertsbreiten (HWB) verschiedener  $P_2O_5/TiO_2$ -Proben im Vergleich zu reinem  $TiO_2$  ( $TiO_2$ : Anatas-Referenz, 1%PTImpra: 1 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  unkalziniert, 5%PTImpra: 5 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  unkalziniert, 1%PTImpre: 1 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  1 h bei 450 °C kalziniert, 5%PTImpre: 5 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  1 h bei 450 °C kalziniert)**

	O1s		P2p		Ti2p <sub>3/2</sub>	
	BE [eV]	HWB [eV]	BE [eV]	HWB [eV]	BE [eV]	HWB [eV]
$TiO_2$	530.1	2.0			458.8	1.6
1%PTImpra	530.5	2.6	133.7	2.2	458.8	1.6
1%PTImpre	530.2	2.5	133.6	2.2	458.8	1.6
5%PTImpra	531.2	3.1	133.4	2.3	458.8	1.7
5%PTImpre	531.1	2.9	133.4	2.3	458.8	1.7

Abbildung 4–14 zeigt die P2p-Spektren von 1%PTImpr und von 5%PTImpr sowohl in der unkalzinierten als auch in der kalzinierten Form. Da der Abstand des Dubletts P2p<sub>3/2</sub>-P2p<sub>1/2</sub> 0.8 eV beträgt, die Halbwertsbreiten für Pulverproben aber bei etwa 2eV liegt, kann das Dublett nicht aufgelöst werden. Wie zu erwarten, ist die Signalintensität der 5Gew.-%-Probe größer als die der 1 Gew.-%-Probe. Da die Spektren nicht normiert sind, können Aussagen über die Intensitäten erst etwas weiter unten mit Hilfe der Intensitätsverhältnisse gemacht werden.

Die P2p-Bindungsenergien der 1 Gew.-%-Proben liegen bei 133.6 eV (unkalziniert) und 133.7 eV (kalziniert), die der 5 Gew.-%-Proben bei 133.4 eV (unkalziniert und kalziniert). Das entspricht keiner großen Verschiebung, sollte aber auf alle Fälle berücksichtigt werden. Die Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie kann mit der Stärke der Lewis-aziden Zentren ( $Ti^{4+}$ ), die von den Phosphationen besetzt werden in Verbindung stehen. Während bei kleiner Phosphorbelegung (1 Gew.-%-Probe) nur die starken Lewis-Zentren besetzt werden, ist bei Phosphorüberschuss auch mit der Belegung von schwächeren Zentren zu rechnen. Dies äußert sich

in einer Veränderung der Bindungsenergie für den Phosphor. Da nämlich koordinativ stark ungesättigtes Titan das Phosphation bei niedrigen Belegungen stärker oder gar über zwei Sauerstoffatome bindet, was zu positiviertem Phosphor im entsprechenden Phosphation führen kann, ist für diese stark gebundene Phosphatspezies eine höhere P2p-Bindungsenergie zu erwarten. Im Gegensatz dazu ist für schwächer gebundene Phosphationen, wie sie wahrscheinlich bei höheren Phosphorbelegungen überwiegend vorliegen, eine etwas niedrigere P2p-Bindungsenergie zu erwarten.



**Abbildung 4–14: XPS-P2p-Signale von 1%PTImpr: 1 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  und 5%PTImpr: 5 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$ , a (unkalzinert) und e (kalzinert)**

Kalzinierung beeinflusst die P2p-Signale nicht. Sowohl die Bindungsenergien als auch die Halbwertsbreiten bleiben konstant. Ein messbarer Einfluss der Protonierung des Phosphations auf den Phosphor kann somit nicht festgestellt werden.

Hadjiivanov et al.<sup>86</sup> geben an, dass sich das Atomzahlenverhältnis für Phosphor zu Titan für die Gesamtzusammensetzung der Proben sehr stark von der mit XPS detektierbaren Zusammensetzung unterscheidet. Die Oberfläche zeigt ein viel höheres P/Ti-Verhältnis, was auf eine Lokalisierung des Phosphors auf der Oberfläche hinweist. Da mit Hilfe von XRD keine Phosphat- oder Phosphorpentoxid-Linien und damit keine dreidimensionale Phosphatstruktur beobachtet werden konnte, muss davon ausgegangen werden, dass die Phosphationen in Monolagen auf der Oberfläche vorliegen. Hadjiivanov et al.<sup>86</sup> machten diese Beobachtungen bei Oberflächenkonzentrationen von 3.4 und 4.5 Phosphationen pro  $nm^2$ .

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben liegen die rechnerischen Oberflächenkonzentrationen bei 1.5 Phosphationen pro  $nm^2$  für das System 1%PTImpr und bei 7.7 Phosphationen pro  $nm^2$  für das System 5%PTImpr.

**Tabelle 4–8: XPS-Intensitätsverhältnisse der PTImpr-Systeme mit P: P2p, Ti: Ti2p und O: O1s**

	1%PTImpr		5%PTImpr	
	a (unkalziniert)	e (kalziniert)	a (unkalziniert)	e (kalziniert)
P/Ti	0.013	0.013	0.037	0.033
P/O	0.012	0.012	0.032	0.029

Busca et al.<sup>90</sup> schlagen einen Platzbedarf von  $24 \text{ \AA}^2$  pro  $PO_4$ -Einheit auf einer Trägeroberfläche vor. Berechnet man den Platzbedarf  $S_A$  einer  $PO_4$ -Einheit nach der von Emmett und Brunauer<sup>49</sup> angegebenen Berechnungsformel

**Gleichung 16**

$$S_A = 4 \cdot 0.866 \cdot \left( \frac{M}{\sqrt{2} \cdot 4 \cdot A \cdot \rho} \right)^{\frac{2}{3}}$$

mit M: Molekulargewicht des Phosphations (94.97 g/mol)

A: Avogadrozahl ( $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$\rho$ : Dichte von Orthophosphorsäure ( $1.87 \text{ g/cm}^3$ )<sup>82</sup>,

so ergibt sich ein Wert von  $21 \text{ \AA}^2$  pro  $PO_4$ -Einheit. Daraus lässt sich die Abdeckung durch theoretische Monolagen berechnen. Die spezifische Oberfläche wurde zu  $55 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt. Mit einer Belegung von 5 Gew.% bezogen auf  $V_2O_5$  ergibt sich eine Bedeckung mit 1.6 Monolagen. Für die 1 Gew.%-Proben ergibt sich ein Wert von 0.3 Monolagen.

Geht man von idealer Dispersion aus, so ist bei der 5 Gew.%-Probe 40 % mit einer Lage an  $PO_4$  und 60 % mit 2 Lagen an  $PO_4$  bedeckt. Bei der 1 Gew.%-Probe sind 30 % der Oberfläche mit

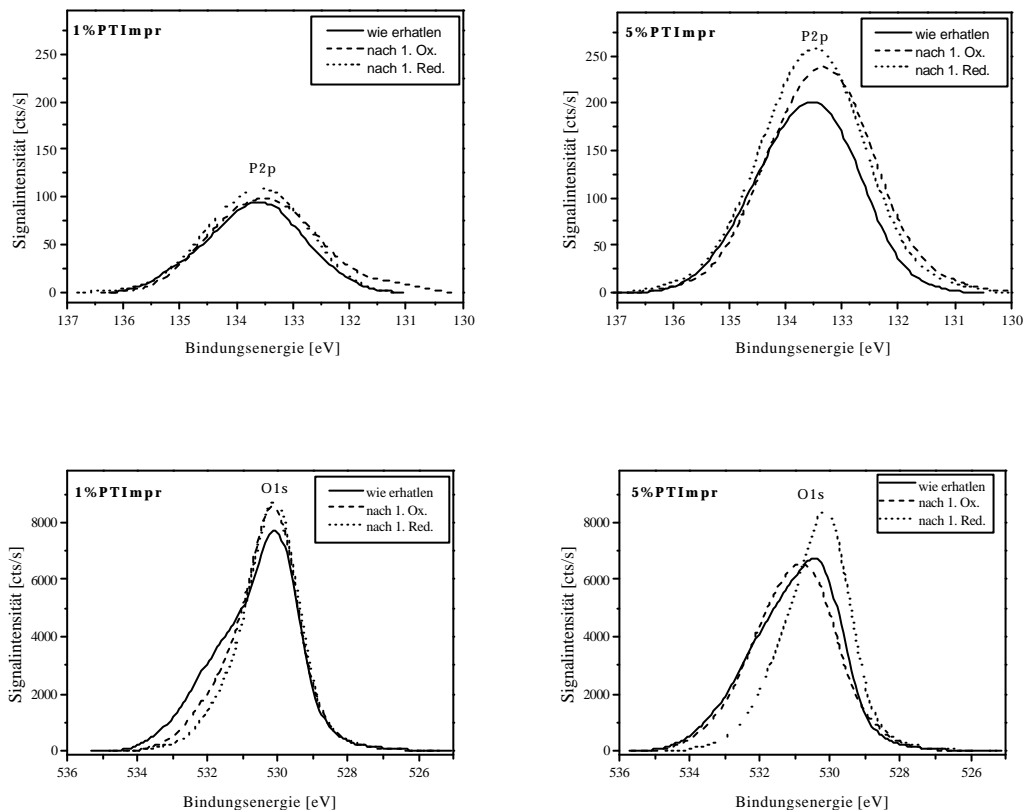
einer Monolage bedeckt, der Rest der Oberfläche liegt unbedeckt vor. Berechnet man hierfür die Intensitätsverhältnisse  $\frac{I_{P2p}}{I_{Ti2p}}$  analog zu Gleichung 14 und Gleichung 15 in Abschnitt 4.8.2.2 nach dem Monolagen- bzw. Turmmodell, so erhält man sowohl für die 1% $P_2O_5/TiO_2$ - also auch für die 5% $P_2O_5/TiO_2$ -Probe Werte, die unterhalb der gemessenen Werte (Tabelle 4–8) liegen. Für eine gefaltete oder aus Halbkugeln bestehende, vollständig bedeckte  $TiO_2$ -Oberfläche (vgl. Abbildung 3–2) werden nur für die 5%-Probe Werte berechnet, die über denjenigen der Messung liegen. Das deutet unter Berücksichtigung der Grenzen der Genauigkeit der angewendeten Modelle, dass sowohl bei der 1%- als auch bei der 5%-Probe Phosphor hoch dispergiert vorliegt, wobei die 1%-Probe der idealen Dispersion näher kommt als die 5%-Probe. Dies steht im Einklang mit den Aussagen von Hadjiivanov et al.<sup>86</sup>. Dort wird von Phosphatmonoschichten ausgegangen, da keine Phosphatlinien im XRD beobachtet wurden.

Das Intensitätsverhältnis von Phosphor zu Sauerstoff verhält sich analog dem Verhältnis P/Ti. Es nimmt mit zunehmender Phosphorbelegung wie erwartet zu (Tabelle 4–8).

Um den Einfluss von oxidativer und reduktiver thermischer Behandlung auf das System  $P_2O_5/TiO_2$  zu studieren, ohne es mit Luft und damit Feuchtigkeit nach der Behandlung in Kontakt zu bringen, wurden quasi-in-situ Experimente analog zu denen in Abschnitt 4.11 beschriebenen durchgeführt. Dazu wurden zwei Proben herangezogen. Zum einen 1%PTImpre (1 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  durch Imprägnierung hergestellt und anschließend eine Stunde bei 450 °C kalziniert) und zum anderen 5%PTImpre. Es wurde zuerst die Probe „wie erhalten“, anschließend „nach der 1. Oxidation“ und schließlich „nach der 1. Reduktion“ gemessen.

Abbildung 4–15 zeigt die P2p- und die O1s-Signale der beiden Systeme 1% $P_2O_5/TiO_2$  und 5% $P_2O_5/TiO_2$  in Abhängigkeit von ihrer Vorbehandlung. Wie zu erwarten nimmt die Intensität des P2p-Signales bei der 5 %-Probe im Vergleich zur 1 %-Probe zu. Ein quantitativer Vergleich erfolgt weiter unten mit Hilfe der Intensitätsverhältnisse. Gemäß Tabelle 4–7 ändert sich bei der 1 %-Probe die Bindungsenergie in Abhängigkeit von der Vorbehandlung nicht. Auch bei der 5 %-Probe sind die Veränderungen der Bindungsenergie sehr gering. So ist dennoch eine niedrigere Bindungsenergie für die oxidierte und eine höhere Bindungsenergie für die reduzierte Probe, die wiederum der „wie erhalten“-Probe entspricht, zu beobachten. Die Halbwertsbreiten sind in etwa konstant mit Werten um 2.2 eV. Das spricht dafür, dass Phosphor keine Veränderung in der Oxidationsstufe

erfährt, sondern eher eine Veränderung der Umgebung des Phosphors, also eine Umorganisation der Oberflächenelemente stattfindet (vgl. dazu auch Abschnitt 4.11.2.2). Eine vergleichbare Tendenz wurde in den Abschnitten 4.7.2 und 4.7.3 an den Referenzsystemen Vanadylphosphat und Vanadylpyrophosphat beobachtet.



**Abbildung 4–15: XPS-P2p- und -O1s-Signale von 1%PTImpr: 1 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  und 5%PTImpr: 5 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$ , jeweils kalziniert; Vergleich der unterschiedlichen Vorbehandlungen**

Das O1s-Signal von 1%PTImpr zeigt ein Verhalten, welches sich mit dem des reinen Trägers  $TiO_2$  vergleichen lässt (vgl. 4.11.2.1, Abbildung 4–25). Die Anzahl der Hydroxylgruppen, die vornehmlich auf Titandioxid zurückzuführen sind, verringert sich durch thermische Behandlung. Dennoch sind OH-Gruppen, die von Hydrogenphosphat-Spezies herrühren können, sowohl bei der “wie erhalten“-Probe als auch bei den thermisch behandelten Proben nicht auszuschließen. Tabelle 4–9 kann diese Beobachtungen durch die Bindungsenergien und Halbwertsbreiten bestätigen. Die

Bindungsenergien liegen unabhängig von der Vorbehandlung bei einem für  $TiO_2$  typischen Wert von 530.1 eV. Die Halbwertsbreite verringert sich von 2.8 eV bei der "wie erhalten"-Probe über 2.0 eV bei der Probe "nach 1. Ox." Bis auf 1.9 eV nach der ersten Reduktion.

**Tabelle 4-9: Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der Signale von 1%PTImpr: 1 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  und 5%PTImpr: 5 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$ , jeweils kalziniert; Vergleich der unterschiedlichen Vorbehandlungen**

1%PTImpr						
	wie erhalten		nach 1. Ox.		nach 1. Red.	
	BE [eV]	HWB [eV]	BE [eV]	HWB [eV]	BE [eV]	HWB [eV]
P2p	133.6	2.0	133.6	2.3	133.6	2.2
O1s	530.1	2.8	530.1	2.0	530.1	1.9
5%PTImpr						
	wie erhalten		nach 1. Ox.		nach 1. Red.	
	BE [eV]	HWB [eV]	BE [eV]	HWB [eV]	BE [eV]	HWB [eV]
P2p	133.6	2.2	133.3	2.3	133.5	2.2
O1s	530.5	3.1	530.8	2.8	530.2	2.2

Die 5 %-Probe zeigt ein davon abweichendes Verhalten. Es ist zu beobachten, dass die Schulter auf der höherenergetischen Seite im Vergleich zur 1 %-Probe stark zugenommen hat und deshalb das Maximum des Signals bei 530.5 eV liegt. Die dadurch bedingte große Halbwertsbreite von 3.1 eV bei der "wie erhalten"-Probe verringert sich um nur 0.3 eV auf 2.8 eV bei der oxidierten Probe. Erst die nochmalige thermische Behandlung, diesmal reduktiv, führt zu einem Signal, welches mit dem der 1 %-Probe vergleichbar ist. Die Bindungsenergie liegt bei 530.2 eV. Die Halbwertsbreite hat einen Wert von 2.2 eV. Es liegt der Schluss nahe, dass die 5 %-Probe eine größere Zahl an OH-Gruppen



hat, die erst nach intensiver, thermischer Behandlung vorzugsweise unter reduktiven Bedingungen entfernt werden können.

Bei den Intensitätsverhältnissen werden keine dramatischen Veränderungen durch oxidative oder reduktive thermische Behandlung beobachtet (Tabelle 4–10). Auch im Vergleich mit den nicht „in-situ“ gemessenen Proben in Tabelle 4–8 sind keine entscheidenden Unterschiede festzustellen. Lediglich bei der 5%-Probe erkennt man ein leichtes Ansteigen des P/Ti-Intensitätsverhältnisses von 0.029 auf 0.034 nach oxidativer und reduktiver thermischer Behandlung. Auf eine leicht erhöhte Dispersion von Phosphor kann daraus geschlossen werden. Das erhärtet die oben erwähnte Vermutung, dass bei einer Belegung von 1 % in erster Näherung ideale Dispersion vorliegt, wohingegen bei 5 % Belegung noch Dispersionserhöhung durch thermisches Behandeln auftritt.

**Tabelle 4–10: XPS-Intensitätsverhältnisse von 1%PTImpr: 1 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$  und 5%PTImpr: 5 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$ , jeweils kalziniert; Vergleich der unterschiedlichen Vorbehandlungen; mit P: P2p, Ti: Ti2p und O: O1s**

1%PTImpr			
	wie erhalten	nach 1. Ox.	nach 1. Red.
P/Ti	0.012	0.013	0.013
P/O	0.010	0.013	0.013
5%PTImpr			
	wie erhalten	nach 1. Ox.	nach 1. Red.
P/Ti	0.029	0.032	0.034
P/O	0.023	0.029	0.031

Schwefel, der zur Stabilisierung des Trägermaterials  $TiO_2$  in der Anatasmodifikation zugesetzt ist, konnte in sulfatischer Form detektiert werden. Bei der 1%-Probe nimmt das Intensitätsverhältnis S/Ti (S steht für die integrale Intensität des S2p-Signals) von 0.042 bei der „wie erhalten“-Probe auf einen Wert von 0.013 bei der reduzierten Probe ab. Es ist also selbst nach aufeinanderfolgender

oxidativer und reduktiver thermischer Behandlung noch Sulfat auf der Oberfläche vorhanden. Bei der 5%-Probe liegt der S/Ti-Wert bei der „wie erhalten“-Probe bei 0.032. Nach der Reduktion war das S2p-Signal so schwach, dass eine Quantifizierung keinen Sinn mehr macht.

### 4.9.3 Zusammenfassung

Das Ziel dieses Abschnitts war es, den Einfluss von Phosphor auf das Trägermaterial  $TiO_2$  zu untersuchen. Für die Kalibrierung der Spektren wurde, wie schon in vorigen Kapiteln, das  $Ti2p_{3/2}$ -Signal verwendet.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Phosphor die Tendenz besitzt, die Oberfläche von Titandioxid in Form von Phosphatmonoschichten zu belegen. Mit zunehmender Phosphorbelegung erfahren die O1s-Signale der untersuchten PTImpr-Proben eine starke Veränderung. So verschiebt sich das Maximum des Signals mit zunehmender P-Belegung von 0 Gew.% auf 5 Gew.% um etwa 1 eV. Auch die Halbwertsbreite erfährt eine Erhöhung um etwa 1 eV. Es handelt sich dabei um Phosphatsauerstoff, der mit zunehmender Phosphorbelegung einen entsprechend größeren Einfluss auf das Gesamtsignal nimmt. Kalzinierung hat einen relativ kleinen Einfluss auf das O1s-Signal. So ist dennoch davon auszugehen, dass im kalzinierten Zustand eine geringere Protonierung des Oberflächenphosphats als im unkalzinierten Zustand vorliegt. Mit Hilfe der P2p-Signale konnte auf unterschiedliche Koordination von Phosphat an mehr oder weniger Lewis-säuren  $Ti^{4+}$  geschlossen werden. Die von Hadjiivanov et al.<sup>86</sup> dokumentierte Aussage über die Monoschichtbelegung konnte für geringe Belegungen (1 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$ ) bestätigt werden, denn die 1 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$ -Probe weist eine sehr hohe Phosphordispersion auf. Eine veränderte Oberflächenverteilung, also eine erhöhte Dispersion des Phosphors, hervorgerufen durch thermische Behandlung ist in sehr geringem Ausmaß nur bei der 5% $P_2O_5/TiO_2$ -Probe zu beobachten. Ganz allgemein ist die Dispersion von Phosphor bei der 5% $P_2O_5/TiO_2$ -Probe niedriger als bei der 1% $P_2O_5/TiO_2$ -Probe. Für hohe Phosphorbelegungen muss demnach eine Kondensation der Oberflächen-Phosphoroxidphase angenommen werden.

## 4.10 $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$

### 4.10.1 Blick in die Literatur

Van Hengstum et al.<sup>91</sup> betonen, dass Verunreinigungen des Trägermaterials  $TiO_2$  wie z.B. Phosphor oder Kalium einen großen Einfluss auf die Eigenschaften von Oberflächenvanadiumoxid in  $V_2O_5/TiO_2$ -Systemen haben. Entfernt man diese Verunreinigungen so weit wie möglich, so verändern sich die katalytischen Eigenschaften des gesamten Systems. So findet die Oxidation von o-Xylol ohne Anwesenheit von Phosphor schon bei niedrigen Vanadiumbelegungen optimale Reaktionsbedingungen vor. Dagegen herrschen mit Phosphorverunreinigungen erst für höhere Belegungen mit Vanadium oberhalb der Monolagenbelegung optimale katalytische Bedingungen für die Oxidation von o-Xylol zu PSA.

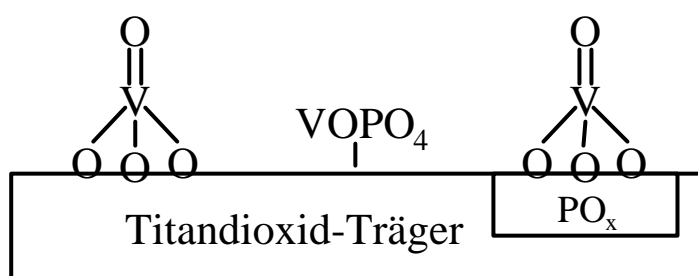
Ferner bewirkt die Anwesenheit von Phosphor eine Veränderung der Produktverteilung. Phosphor beeinflusst die Oberflächenazidität<sup>92,93,94</sup> und damit das Adsorptions-Desorptions-Verhalten von Reaktanden und Produkten. Mit einer Erhöhung der Oberflächenazidität kann z.B. der Phenylring von o-Xylol stärker adsorbiert werden. Damit hat das Molekül eine längere Verweilzeit auf der Oberfläche. Dies hat eine weiterführende Oxidation zur Folge. Es kann bis zur Totaloxidation und damit einer niedrigeren Selektivität kommen. Die erhöhte Oberflächenazidität durch Zugabe von Phosphor kann aber auch dazu führen, dass die Totaloxidation von PSA unterdrückt wird<sup>91</sup>. Allgemein ist der Einfluss von Phosphor auf das Katalysatorsystem  $V_2O_5/TiO_2$  von der katalysierten Reaktion abhängig.

Soria et al.<sup>95</sup> untersuchten den Einfluss der Zugabe von Phosphorsäure zum System  $V_2O_5/TiO_2$ . P wurde vornehmlich in den äußeren Bereichen der Katalysatorpartikel gefunden. Außerdem wird die Bildung von Titanphosphaten wie z.B.  $\beta-Ti(HPO_4)_2$  und von Vanadylphosphaten wie z.B.  $\beta-VOPO_4$  beschrieben. Es wird ein Modell vorgeschlagen, bei dem  $TiO_2$ -Partikel von einer sehr dünnen Vanadiumschicht (vielleicht sogar eine Monoschicht) umgeben sind. Diese wiederum sind mit einer dickeren Schicht aus Titanphosphaten bedeckt, auf welcher wiederum Vanadium dispergiert ist.

Zhu et al.<sup>96</sup> sprechen von hoch dispergiertem Phosphor auf einer Monolagenstruktur von Vanadium auf  $TiO_2$  bis zu P/V-Atomzahlenverhältnissen von 1. Bei höheren Werten für P/V wird von einer Agglomeration von Phosphor-Vanadium-Sauerstoff-Phasen gesprochen. Auch die Bildung von

Vanadiumphosphaten wird erwähnt. Für höhere Phosphorbelegungen, also für P/V-Werte über 1, wurde Vanadium in der Oxidationsstufe +4 detektiert.

Nach Deo und Wachs<sup>97</sup>, die Untersuchungen für niedrige  $V_2O_5$ -Belegungen von etwa 1 Gew.% durchführten, sprechen von nicht wechselwirkenden Additiven wie z.B.  $WO_3$ ,  $Nb_2O_5$  oder  $SiO_2$  und von wechselwirkenden Additiven wie  $P_2O_5$  und  $K_2O$ . Letztere haben einen ausgeprägten Effekt auf die Struktur und die Reaktivität der Oberflächenvanadiumoxidphase. Dieser ist abhängig von der Imprägnierungsreihenfolge. Wird Phosphor auf vorher präpariertes  $V_2O_5/TiO_2$  aufgebracht, so wird bei höheren Phosphorbeladungen Vanadiumphosphat gebildet. Wird hingegen Vanadium auf vorher hergestelltes  $P_2O_5/TiO_2$  aufgebracht, so wird keine Vanadiumphosphatbildung beobachtet. Hierzu entwerfen Deo und Wachs ein Oberflächenmodell (Abbildung 4–16).



**Abbildung 4–16: Modell nach Deo und Wachs<sup>97</sup>**

Satsuma et al.<sup>98</sup> fanden bei P/V-Atomzahlenverhältnissen kleiner 1 eine hohe Konzentration an Vanadylgruppen, welchen die Redox-Funktion im System  $V_2O_5/TiO_2$  zukommt. Mit zunehmender Belegung steigt auch die Oberflächenkonzentration von POH-Gruppen, also von Brönsted-aziden Zentren. Die Menge an  $\beta$ - $VOPO_4$  und an  $V^{4+}$ -Ionen wird als wichtigster Einflussfaktor für selektive Oxidationsreaktionen genannt<sup>99</sup>.

Eine allgemeingültige Regel für die Rolle von Phosphor konnte bisher aber noch nicht aufgestellt werden. Deshalb soll in diesem Abschnitt der Einfluss von Phosphorzusätzen auf die Oberflächenzusammensetzung des Systems  $V_2O_5/TiO_2$  untersucht werden.

## 4.10.2 Ergebnisse und Diskussion

### 4.10.2.1 Die Bindungsenergie

Die Energiekalibrierung der Spektren erfolgte wie in den vorangegangenen Kapiteln über das  $Ti2p_{3/2}$ -Signal mit der Bindungsenergie 458.8 eV.

In Abschnitt 4.8.2.1 wurden die  $O1s$ -Signale von  $TiO_2$  und  $V_2O_5/TiO_2$  verglichen. Es wurde bezüglich der Lage des Maximums keine Veränderung festgestellt. Lediglich ein Teil der  $OH$ -Gruppen verschwand wahrscheinlich durch Kalzinierungseffekte. Ebenso wurden die  $O1s$ -Signale von  $TiO_2$  und  $P_2O_5/TiO_2$  (Abschnitt 4.9.2) verglichen. Hier konnten große Veränderungen bezüglich der Bindungsenergiemaxima beobachtet werden. Mit zunehmender Phosphorbelegung (bis 5 Gew.%  $P_2O_5$ ) wurde eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien und eine Erhöhung der Halbwertsbreite jeweils um etwa 1 eV gemessen. Diese Verschiebung und Verbreiterung wird durch die Nähe des elektronegativen Phosphors zu Teilen der Oberflächensauerstoffs hervorgerufen.

An dieser Stelle soll nun dokumentiert und diskutiert werden, inwieweit auf der einen Seite die Präparationsmethode und auf der anderen Seite die Kalzinierung Einfluss auf Lage und Breite der verschiedenen  $XP$ -Signale nimmt.

Um einen möglichst repräsentativen Vergleich der Präparationsmethoden und deren Einfluss auf die Röntgenphotoelektronenspektren anstellen zu können, werden diejenigen Katalysatoren herangezogen, die den höchsten Zuschlag an Phosphor besitzen. Es werden also die 5%PVT-Proben näher untersucht. Tabelle 4–11 gibt die Bindungsenergien der unterschiedlichen  $XP$ -Signale der unkalzinierten und Tabelle 4–12 die der kalzinierten Proben wieder.

**Tabelle 4–11: Bindungsenergien von O1s, V2p<sub>3/2</sub> und P2p für das System****5%PVT, a (unkalziniert)**

5%PVT, a (unkalziniert)					
	PhysMisch	Susp	Impr	0.5 h gem.	20 h gem.
O1s [eV]	529.9	529.9	-	530.1	530.0
V2p <sub>3/2</sub> [eV]	516.8	516.7	-	517.4	517.0
P2p [eV]	133.7	133.5	-	133.2	133.5

Das O1s-Signal erscheint unabhängig von der Präparationsmethode. Lediglich Kalzinierung führt zu einer sehr leichten Erhöhung (etwa 0.2 eV) der Bindungsenergie. Beim V2p<sub>3/2</sub>-Signal sind deutlichere Unterschiede festzustellen. Sowohl die physikalische Mischung als auch die aus Suspension hergestellte Probe liegen mit dem Vanadiumsignal unter 517 eV wohingegen die gemahlten Proben bei 517 eV und darüber liegen. Eine höhere Bindungsenergie bedeutet eine höhere Oxidationsstufe und/oder eine andere chemische Umgebung, die das Element in einem positivierten Oxidationszustand erscheinen läßt. Thermische Behandlung führt abgesehen von der physikalischen Mischung zu einer leichten Erhöhung der Bindungsenergie (Tabelle 4–11 und Tabelle 4–12).

**Tabelle 4–12: Bindungsenergien von O1s, V2p<sub>3/2</sub> und P2p für das System****5%PVT, b (kalziniert)**

5%PVT, b (kalziniert)					
	PhysMisch	Susp	Impr	0.5 h gem.	20 h gem.
O1s [eV]	530.2	530.2	530.3	530.2	530.0
V2p <sub>3/2</sub> [eV]	516.7	517.2	517.2	517.6	517.1
P2p [eV]	133.2	133.3	133.3	133.1	133.5

Beim P2p-Signal ist für die physikalische Mischung, die Suspensions- und die Imprägnierungsprobe eine Abnahme der Bindungsenergie durch Kalzinieren zu erwähnen, wie dies schon in vorangegangenen Kapiteln der Fall war (vgl. Abschnitt 4.7.2 und 4.9.2). Bei sämtlichen, erwähnten Tendenzen bildet die 20 h gemahlene Probe eine Ausnahme. Sie verhält sich zwar nicht gegen die erwähnten Trends, so zeigt sie doch durch Kalzinierung kaum Veränderungen der Bindungsenergien. Es liegt der Schluss nahe, dass die 5%PVTWM20h-Probe durch Kalzinierung nicht oder nur wenig verändert wird. Vergleicht man jedoch die P2p-Bindungsenergien nur der durch Mahlung hergestellten Proben, so fällt sehr deutlich auf, dass sowohl im unkalzinierten als auch im kalzinierten Zustand die P2p-Werte mit der Mahldauer leicht ansteigen.

Weitere wichtige Informationen bergen auch die Halbwertsbreiten der XP-Signale. Diese liegen für  $V2p_{3/2}$  im Bereich zwischen 2.3 eV für 5%PVTWM20hb und 2.9 eV für die unkalzinierte physikalische Mischung. Diese Werte entsprechen in etwa den Halbwertsbreiten der phosphorfreen Proben (2.3 bis 2.6 eV, vgl. Abschnitt 4.8.2.1.1). Die niedrigere Bindungsenergie (516.8 eV) von 5%PVTPhysMischa (im Vergleich dazu 5%PVTWM20h: 517.1 eV) spricht dafür, dass neben der Hauptkomponente  $V^{5+}$  auch in höherem Maße Vanadium in reduzierter Form vorliegt. Allgemein nehmen die Halbwertsbreiten durch thermische Behandlung ab. Dies spricht für eine teilweise oder vollständige Oxidation von reduzierten Vanadiumspezies beim Kalzinieren.

Eine aussagekräftige Methode, den Oxidationszustand von Vanadium zu bestimmen, ist es, die Differenz der Maxima von O1s- und  $V2p_{3/2}$ -Signal ( $\Delta E_{bin}(O1s-V2p_{3/2})$ ) zu berechnen. In Tabelle 4–13 sind die  $\Delta E_{bin}$ -Werte der Katalysatoren und verschiedener Referenzproben aufgelistet. Als Extremwerte können diejenigen von  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> und (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> herangezogen werden. In Vanadylphosphat, welches durch  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> repräsentiert wird, liegt Vanadium in fünfwertiger Form vor (13.0 eV), in Vanadylpyrophosphat (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hingegen in der Oxidationsstufe +4 (14.2 eV).

**Tabelle 4–13: Differenz der Bindungsenergien von O1s- und V2p3/2-Signalen**

$\Delta E_{\text{bin}}(\text{O1s-V2p}_{3/2})$ [eV]			
Katalysatoren (5%PVT)		Referenzproben	
PhysMisch, a (unkalz.)	13.2	$\beta$ -VOPO <sub>4</sub> , a (V <sup>5+</sup> )	13.0
PhysMisch, b (kalz.)	13.7	PhysMisch: $\beta$ -VOPO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> , a	13.1
Susp, a	13.4	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , a (V <sup>4+</sup> )	14.2
Susp, b	13.1	PhysMisch: (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /TiO <sub>2</sub> , a	13.9
Impr, b	13.1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12.9
20 h gem., a	13.1	PhysMisch V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> , b	13.7
20 h gem., b	13.0		

Somit liegt der  $\Delta E_{\text{bin}}$ -Wert für V<sup>5+</sup> bei 13.0 eV und derjenige für V<sup>4+</sup> bei 14.2 eV in ungeträgerten Systemen. Sind aber geträgerte Systeme Gegenstand der Untersuchung, sollten auch ähnliche Proben als Referenz herangezogen werden. Dazu wurden physikalische Mischungen einerseits von  $\beta$ -Vanadylphosphat mit TiO<sub>2</sub> und andererseits von Vanadylpyrophosphat mit TiO<sub>2</sub> hergestellt. Die  $\Delta E_{\text{bin}}$ -Werte betragen hier 13.1 bzw. 13.9 eV. Es ist zwar offensichtlich, dass Vanadium in definiertem  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> oder (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> auch in physikalischer Mischung mit TiO<sub>2</sub> eine andere chemische Umgebung hat als die durch verschiedene Präparationsarten hergestellten Katalysatorproben und dass der Hauptanteil des O1s-Signals von TiO<sub>2</sub> herrührt, doch können die  $\Delta E_{\text{bin}}$ -Werte durchaus als Indikatorzahlen für den Oxidationszustand des Vanadiums herangezogen werden.

Bei der unkalzinierten, physikalischen Mischung liegt der Wert bei 13.2 eV. Das ist leicht verständlich, da Phosphorsäure, Vanadiumpentoxid und Titandioxid einfach gemischt wurden. Vanadium sollte hier auch in der Oxidationsstufe +5 vorliegen (vgl. mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 12.9 eV). Nach der Kalzinierung findet man jedoch einen Wert von 13.7 eV, was bedeutet, dass eine Veränderung am Vanadium stattgefunden hat. Der Oxidationszustand liegt hierbei zwischen +4 und +5. Der



$\Delta E_{\text{bin}}$ -Wert ist identisch mit dem der Referenzprobe „PhysMisch  $V_2O_5/TiO_2$ , b“. Das heißt, dass sich die physikalischen Mischungen mit und ohne Phosphorzusatz bezüglich des Oxidationszustands des Vanadiums identisch verhalten. Dies legt den Schluss nahe, dass sich Vanadium und Phosphor in der physikalischen Mischung unabhängig voneinander verhalten. Weshalb sich allerdings der Bindungsenergieunterschied bei Kalzinierung von 13.2 auf 13.7 eV erhöht, was gemäß der angeführten Argumentation einer niedrigeren Oxidationsstufe von Vanadium gleichkommt, ist nicht trivial. Es ist denkbar, dass Teilchengrößeneffekte (vgl. Abschnitt 3.1.1) eine Rolle spielen. In Abschnitt 4.8.2.2, Tabelle 4–4 wurde für das V/Ti-Intensitätsverhältnis bei der physikalischen Mischung von  $V_2O_5/TiO_2$  eine Abnahme durch Kalzinierung dokumentiert. Diese niedrigere Dispersität von Vanadium und die damit verbundene Bildung von größeren  $V_2O_5$ -Partikeln bei der kalzinierten Probe kann den oben erwähnten Teilchengrößeneffekt bedingen. Bei der Kalzinierung sinkt die P2p-Bindungsenergie von 133.7 auf 133.2 eV bei der 5%PVTPhysMisch-Probe (Tabelle 4–11 und Tabelle 4–12), was charakteristisch für die oxidative Beeinflussung des Phosphors ist (vgl. Abschnitt 4.7.2 und 4.9.2).

Die Präparationen aus Suspension, durch Imprägnierung und durch Mahlung ergeben Proben mit relativ niedrigen  $\Delta E_{\text{bin}}$ -Werten um 13.0 eV. Das sind Werte, die mit denjenigen von Vanadylphosphat bzw. Vanadylphosphat gemischt mit Titandioxid übereinstimmen. Das legt den Schluss nahe, dass bei diesen Proben ein inniger Kontakt der beiden Oberflächenkomponenten  $V_2O_5$  und  $P_2O_5$  besteht. Es kann, unterstützt durch thermische Behandlung, zur Ausbildung einer VPO-Phase (Vanadium-Phosphor-Oxid-Phase) kommen. In VPO-Phasen sind die Vanadiumionen teilweise von Phosphationen umgeben. Das Vanadiumion hat darin als übernächsten Nachbar weniger Vanadium aber mehr elektronegativen Phosphor. Das äußert sich in höheren Werten für die Bindungsenergie von Vanadium und damit niedrigeren  $\Delta E_{\text{bin}}$ -Werten.

Bei zunehmender Phosphorbelegung verhalten sich die O1s- und die  $V2p_{3/2}$ -Signale unauffällig, d.h. sowohl bei den Bindungsenergien als auch bei den Halbwertsbreiten sind nur sehr geringe Unterschiede und damit keine einheitlichen Tendenzen zu erkennen. Einen Eindruck davon, wie sich die Bindungsenergie des P2p-Signals mit der Phosphorbelegung bei den verschiedenen Präparationsmethoden verhält, gibt Tabelle 4–14.

**Tabelle 4–14: P2p-Bindungsenergien in Abhängigkeit von der Phosphorbelegung**

P2p-Bindungsenergien [eV]						
	Susp		0.5 h gem.		20 h gem.	
	a	b	a	b	a	b
0.5 %	133.7	133.9	133.5	133.4	133.5	133.6
3 %	133.6	133.4	133.4	133.3	133.6	133.6
5 %	133.5	133.3	133.2	133.1	133.5	133.5

Mit zunehmender Phosphor-Belegung nimmt die Bindungsenergie sowohl für die unkalzinierten als auch für die kalzinierten Proben leicht ab. Diese relativ schwach ausgeprägte Tendenz ist auch bei den in Tabelle 4–15 aufgeführten Referenzproben 1%PTImpr und 5%PTImpr zu finden. Die schwache Abnahme der Bindungsenergie im P2p-Signal sollte also rein auf die Phosphorbelegung zurückzuführen sein. Eine Abhängigkeit von der Vanadiumpräsenz ist demnach nicht gegeben.

**Tabelle 4–15: P2p-Bindungsenergien von Referenzproben**

P2p-Bindungsenergien [eV]	
PhysMisch: $\beta$ -VOPO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> , a	133.3
PhysMisch: (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /TiO <sub>2</sub> , a	133.9
1%PTImpra	133.7
1%PTImpre	133.6
5%PTImpra	133.4
5%PTImpre	133.4

Ferner kann auch eine Zuordnung der bei den Katalysatoren vorliegenden Oberflächenphase mit Hilfe der Referenzen  $\beta\text{-VOPO}_4/TiO_2$  und  $(VO)_2P_2O_7/TiO_2$  (Tabelle 4–15) nicht durchgeführt werden, da die Werte der Katalysatoren zwischen den Referenzwerten liegen. Eine eindeutige Zuordnung des P2p-Signals zu einer der beiden Referenzphasen ist deshalb nicht möglich.

In diesem Zusammenhang ist es auch wichtig, Proben, die durch eine variierte Präparationsmethode hergestellt wurden, zu untersuchen. Es handelt sich dabei um Katalysatoren, die durch Imprägnierung hergestellt wurden. Die Reihenfolge des Aufbringens der beiden Oberflächenkomponenten  $V_2O_5$  und  $P_2O_5$  wurde variiert (vgl. Abschnitt 4.2.4). In einem Fall wurde zuerst eine Monolagenmenge  $V_2O_5$  auf  $TiO_2$  aufgebracht, eine Stunde bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  kalziniert und anschließend mit der entsprechenden Menge (1 Gew.% oder 5 Gew.%) Phosphor in Form von Phosphorsäure imprägniert. Dies ist die gängige Präparationsmethode, nach der im Prinzip alle Proben hergestellt wurden. Diese heißen x%PVT. Im anderen Fall wurde zuerst die entsprechende Menge Phosphor aufgebracht, eine Stunde bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  kalziniert und anschließend mit der Monolagen-Menge  $V_2O_5$  imprägniert. Diese Proben werden mit x%VPT bezeichnet (vgl. Tabelle 4–2 in Abschnitt 4.2.5). Beide Präparationsvarianten wurden mit einer fünfständigen, thermischen Behandlung bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Tabelle 4–16 zeigt die Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der verschiedenen XP-Signale der beschriebenen Katalysatoren.

Wie in Abschnitt 4.9.2 beschrieben, erhöht sich bei den  $P_2O_5/TiO_2$ -Proben die Bindungsenergie des O1s-Signals mit zunehmender Phosphor-Belegung. Eine vergleichbare Erhöhung ist hier nicht zu beobachten. Das bedeutet, dass der Zusatz von  $V_2O_5$  die Einflussnahme von Phosphor auf das Sauerstoffsignal dergestalt beeinflusst, dass die Verschiebung der Bindungsenergie zu höheren Werten stark abgeschwächt wird oder gar nicht stattfindet. Die Halbwertsbreiten verhalten sich in abgeschwächter Form analog zu den  $P_2O_5/TiO_2$ -Proben. Die vanadiumhaltigen Proben zeigen eine nur geringe Erhöhung von 1.7 auf ca. 2.1 eV. Es ist denkbar, dass Vanadiumoxid eine enge Wechselwirkung mit Phosphor, wie dies bei verschiedenen VPO-Phasen der Fall ist, eingeht. Phosphatsauerstoff hat in diesen VPO-Phasen nun nicht mehr nur den elektronegativen Phosphor, sondern auch Vanadium als Nachbarn. Das führt zu weniger stark ansteigenden Bindungsenergien im O1s-Signal bei zunehmender Phosphor-Belegung. Ferner sind abgesehen von einer leichten

Verbreiterung des  $V2p_{3/2}$ -Signals von 2.4 auf 2.6 eV bei den  $V2p_{3/2}$ - und bei den P2p-Signalen aufgrund nur geringer Veränderungen keine einheitlichen Tendenzen zu erkennen.

**Tabelle 4–16: O1s-,  $V2p_{3/2}$ - und P2p-Bindungsenergien von Proben, deren Oberflächenkomponenten in unterschiedlicher Reihenfolge präpariert wurden**

Bindungsenergien (BE) und Halbwertsbreiten (HWB) [eV]						
	O1s		$V2p_{3/2}$		P2p	
	BE	HWB	BE	HWB	BE	HWB
VTImprb	530.0	1.7	516.9	2.4	-	-
1%PVTImprb	530.1	1.8	517.1	2.4	133.6	2.2
1%VPTImprb	530.2	1.9	517.0	2.5	133.5	2.2
5%PVTImprb	530.3	2.2	517.2	2.7	133.3	2.4
5%VPTImprb	530.2	2.1	517.0	2.5	133.4	2.3

#### 4.10.2.2 Die Signalintensitäten

##### 4.10.2.2.1 Kalzinierdauer

Anhand des Systems  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  soll an erster Stelle mit Hilfe der Signalintensitäten und deren Verhältnissen untersucht werden, inwieweit eine Variation der Kalzinierdauer Einfluss auf die Oberflächenzusammensetzung nimmt. Tabelle 4–17 zeigt die Intensitätsverhältnisse von 5%PVTWM-Proben mit unterschiedlicher Kalzinierdauer (5 und 20 h) bei zwei verschiedenen Mahldauern (0.5 und 20 h).

Im Rahmen eines Fehlers von 10 % (konservativ: 15 %) ist kein Einfluss hervorgerufen durch Veränderung der Kalzinierdauer festzustellen. Damit kann gefolgert werden, dass eine thermische Behandlung, die über 5 Stunden hinaus geht, keine Veränderung an den Katalysatoren mehr bewirkt.

**Tabelle 4–17: XPS-Intensitätsverhältnisse unterschiedlich lang kalzinierter Proben mit  $P/V: I(P2p)/I(V2p_{3/2})$   $P/Ti: I(P2p)/I(Ti2p)$ ,  $V/Ti: I(V2p_{3/2})/I(Ti2p_{3/2+1/2})$ ,  $O/Ti: I(O1s)/I(Ti2p_{3/2+1/2})$ , b: 5 h bei 450 °C kalziniert, d: 20 h bei 450 °C kalziniert**

XPS-Intensitätsverhältnisse der 5%PVTWM-Proben				
	0.5hb	0.5hd	20hb	20hd
P/V	0.28	0.25	0.19	0.20
P/Ti	0.064	0.058	0.033	0.036
V/Ti	0.23	0.24	0.18	0.18
O/Ti	1.53	1.50	1.32	1.34

Vergleicht man zusätzlich die Bindungsenergien, so sind auch hier keine Veränderungen, die durch variierte Kalzinierdauer hervorgerufen werden, festzustellen (Tabelle 4–18).

**Tabelle 4–18:  $O1s$ -  $V2p_{3/2}$ - und  $P2p$ -Bindungsenergien unterschiedlich lang kalzinierter Proben**

XPS-Bindungsenergien der 5%PVTWM-Proben [eV]				
	0.5hb	0.5hd	20hb	20hd
$O1s$	530.3	530.1	530.1	530.1
$V2p_{3/2}$	517.6	517.4	517.1	517.1
$P2p$	133.1	133.2	133.5	133.5

Selbst die Halbwertsbreiten, die u.a. ein Indiz für Veränderungen der Oxidationsstufe und/oder der chemischen Umgebung sind, bleiben konstant (nicht aufgeführt).

5 Stunden sind also ein guter Zeitraum, um eine Stabilisierung der Oberflächenreorganisation zu bewirken. Das System kann anschließend als thermisch stabil angesehen werden.

Nichtsdestoweniger sind durch die Mahldauer hervorgerufene Veränderungen festzustellen. Dieser Effekt wird noch tiefergehend in Abschnitt 4.10.2.2.3 besprochen.

#### 4.10.2.2.2 Die Präparationsmethode Suspension

Errechnet man aus den gemessenen Signalintensitäten für die aus Suspension hergestellten Katalysatoren die Intensitätsverhältnisse, so kann man die Veränderungen, die zum einen durch die veränderte Belegungsmenge an Phosphor und zum anderen durch Kalzinierung hervorgerufen werden, sichtbar machen. In Tabelle 4–19 werden sowohl die absoluten Zahlenwerte als auch die prozentualen Veränderungen aufgezeigt.

Wie zu erwarten, steigen die P/V-, P/Ti- und P/O-Intensitätsverhältnisse mit zunehmender Phosphorbelegung an. Dies gilt sowohl für die unkalzinierten (a) als auch für die kalzinierten (b) Proben. Im gleichen Zug nehmen die Verhältnisse V/Ti und V/O ab. Diese Beobachtung wird für die unkalzinierten und in abgeschwächter Form auch für die kalzinierten Proben gemacht. Das kann dadurch erklärt werden, dass Vanadium und Titan bei größerer Phosphorbelegung eine erhöhte Abdeckung durch Phosphor erfahren. Das bedeutet, dass sich Phosphor vornehmlich an der Oberfläche der Probenpartikel findet.

Die Veränderungen, welche durch Kalzinierung hervorgerufen werden, können wie folgt beschrieben werden. P/V nimmt als einziges Intensitätsverhältnis durch Kalzinierung ab. Die Intensitätsverhältnisse von P/Ti und von P/O nehmen dagegen zu. Das scheint auf den ersten Blick ein Widerspruch zu sein, denn es wurde bereits in Abschnitt 4.9.2 festgestellt, dass im binären System  $P_2O_5/TiO_2$  thermische Behandlung keinen Dispersionseffekt zur Folge hat. Hingegen bei  $V_2O_5/TiO_2$  wurde in Abschnitt 4.8.2.2 eine starke Zunahme der Vanadium-Oberflächenverteilung durch Kalzinierung beschrieben. Würden diese beiden Effekte kombiniert werden, so müsste P/V sinken, P/Ti leicht ansteigen (Titan würde teilweise vom nun stärker dispergierten Vanadium abgedeckt werden.) und P/O in etwa gleich bleiben. Tatsächlich steigt aber das P/O-Verhältnis durch thermische Behandlung an. Dieser

scheinbare Widerspruch kommt dadurch zustande, dass Vanadium und Phosphor jeweils als Einzelkomponenten in binären Systemen analysiert wurden. Doch dürfen Vanadium und Phosphor im ternären System nicht unabhängig voneinander betrachtet werden.

**Tabelle 4–19: Intensitätsverhältnisse der aus Suspension hergestellten Proben**  
*x%PVTSusp, a: unkalziniert, b: kalziniert, Veränderung durch Kalzinierung;*  
*P/V:  $I(P_{2p})/I(V_{2p_{3/2}})$ , V/Ti:  $I(V_{2p_{3/2}})/I(Ti_{2p})$ , P/Ti:  $I(P_{2p})/I(Ti_{2p})$ , V/O:  $I(V_{2p_{3/2}})/I(O_{1s})$ ,*  
*P/O:  $I(P_{2p})/I(O_{1s})$ , Mult.: Multiplikator, kleine Prozentzahl: Veränderung im Vergleich zur nächstniedrigen Belegung*

Intensitätsverhältnisse von x%PVTSusp						
		0 %	0.5 %	3 % <sub>+500 %</sub>	5 % <sub>+67 %</sub>	Mult.
P/V	a, unkalziniert	-	0.038	0.196 <sub>+416 %</sub>	0.340 <sub>+73 %</sub>	(· 1)
	b, kalziniert	-	0.029	0.115 <sub>+297 %</sub>	0.216 <sub>+88 %</sub>	
	Veränderung d. Kalz.	-	-25 %	-41 %	-36 %	
V/Ti	a, unkalziniert	0.118	0.110 <sub>-7 %</sub>	0.080 <sub>-27 %</sub>	0.064 <sub>-20 %</sub>	(· 1)
	b, kalziniert	0.190	0.172 <sub>-9 %</sub>	0.179 <sub>+4 %</sub>	0.158 <sub>-12 %</sub>	
	Veränderung d. Kalz.	+61 %	+57 %	+124 %	+147 %	
P/Ti	a, unkalziniert	-	4.18	15.61 <sub>+273 %</sub>	21.70 <sub>+39 %</sub>	(· 10 <sup>-3</sup> )
	b, kalziniert	-	4.89	20.52 <sub>+320 %</sub>	34.08 <sub>+66 %</sub>	
	Veränderung d. Kalz.	-	+17 %	+31 %	+57 %	
V/O	a, unkalziniert	0.105	0.095 <sub>-10 %</sub>	0.066 <sub>-31 %</sub>	0.051 <sub>-23 %</sub>	(· 1)
	b, kalziniert	0.168	0.151 <sub>-10 %</sub>	0.144 <sub>-5 %</sub>	0.119 <sub>-17 %</sub>	
	Veränderung d. Kalz.	+61 %	+59 %	+117 %	+133 %	
P/O	a, unkalziniert	-	3.61	12.97 <sub>+259 %</sub>	17.40 <sub>+34 %</sub>	(· 10 <sup>-3</sup> )
	b, kalziniert	-	4.30	16.51 <sub>+284 %</sub>	25.80 <sub>+56 %</sub>	
	Veränderung d. Kalz.	-	+19 %	+27 %	+48 %	



Als Erklärung gibt es drei mögliche Szenarien.

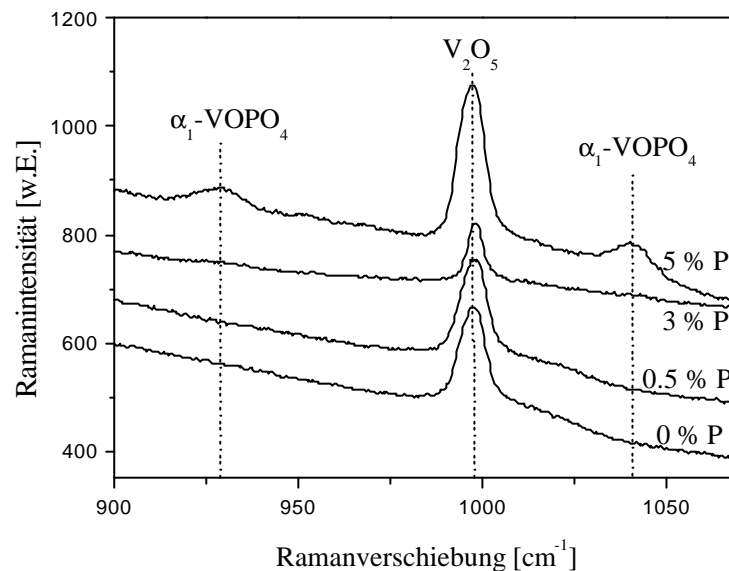
1. Vanadium spreitet unter thermischer Behandlung mehr als Phosphor. P/V sinkt dadurch. Es wird mehr Titan abgedeckt, so dass P/Ti steigt. Aber auch Phosphor erlangt eine etwas höhere Dispersion, was zu einer Vergrößerung des P/O-Verhältnisses führt.
2. Vanadium und Phosphor bilden bei der Kalzinierung eine Mischphase (VPO-Phase), so dass mehr Vanadium und weniger Phosphor an der Oberfläche erscheint (P/V sinkt). Eine bessere Oberflächenverteilung dieser Mischphase führt sowohl zu einem höheren P/Ti als auch zu einem höheren P/O.
3. Vanadium wandert unter thermischer Behandlung und bedeckt das Phosphoroxid teilweise oder ganz. P/V, P/Ti und P/O sinken.

Szenario 1 und 2 geben die Beobachtungen gut wider. Betrachtet man zusätzlich noch Tabelle 4–20, in der Intensitätsverhältnisse von Referenzproben aufgeführt sind, so fällt im Vergleich mit Tabelle 4–19 auf, dass bei der 5%-Probe in unkalzinierter Form das P/V-Verhältnis über, im kalzinierten Zustand aber unter den Werten für die VPO-Mischphasen repräsentiert durch  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> und (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> liegt. Das spricht in erster Näherung dafür, dass sich eine reine Mischphase nicht oder zumindest nur teilweise ausbildet. Sonst würde ein ähnliches P/V-Verhältnis wie bei  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> und (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bei 0.28 bis 0.29 gefunden werden. Szenario 3 hingegen kann die steigenden Verhältnisse P/Ti und P/O nicht berücksichtigen. Wahrscheinlich tritt eine Mischform der Szenarien 1 und 2 auf.

**Tabelle 4–20: Intensitätsverhältnisse von ausgewählten Referenzproben, P/V:  $I(P2p)/I(V2p_{3/2})$ , P/O:  $I(P2p)/I(O1s)$ , Mult.: Multiplikator**

Intensitätsverhältnisse von ausgewählten Referenzproben			
	$\beta$ -VOPO <sub>4</sub>	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Mult
P/V	0.28	0.29	(· 1)
P/O	103.6	112.5	(· 10 <sup>-3</sup> )

Ramanmessungen, die an diesen Proben durchgeführt wurden, bestätigen diese Ergebnisse<sup>100</sup>. Abbildung 4–17 zeigt den Spektrenausschnitt von 900 bis 1070  $cm^{-1}$ , da man in diesem Bereich ungestört von den charakteristischen Anatasbanden, die unterhalb von 800  $cm^{-1}$  zu finden sind, Veränderungen in Abhängigkeit von der Phosphorbelegung beobachten kann. Es sei vorausgeschickt, dass die Spektren nicht normiert sind. Auf eine mengenmäßige Zunahme von  $V_2O_5$  bei der 5% $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ -Probe im Vergleich zur 3% $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ -Probe kann nicht geschlossen werden, denn auch die charakteristische Anatasbande bei 641  $cm^{-1}$  (nicht abgebildet) zeigt bei der 5%-Probe eine höhere Intensität als bei der 3%-Probe.



**Abbildung 4–17: Ramanspektren der Proben  $x\%PVTSusp$ , kalziniert**

Bei phosphorfremem  $V_2O_5/TiO_2$  bis hin zu  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  mit 5 % Phosphorgehalt ist die Bande bei 997  $cm^{-1}$  zu sehen, welche die V=O-Schwingung repräsentiert und für  $V_2O_5$  charakteristisch ist. Das bedeutet, dass  $V_2O_5$  unabhängig von Phosphorgehalt immer vorhanden ist. Bei der 5 %-Probe und in Ansätzen schon bei der 3%-Probe erkennt man Banden bei etwa 930 und 1040  $cm^{-1}$ . Neben weiteren Banden, die aber durch Anatasbanden überlagert werden, werden Verschiebungen von 928 und 1038  $cm^{-1}$  als charakteristisch für  $\alpha_1$ -Vanadylphosphat beschrieben<sup>101</sup>. Bei höheren Phosphoranteilen (3 und 5 %) liegt demnach mikrokristallines  $\alpha_1$ -Vanadylphosphat auf den Proben vor, das aber mit XRD nicht detektierbar, also röntgenamorph ist. Es muss davon ausgegangen

werden, dass auch schon bei Phosphorbelegungen unterhalb 3 % VPO-Spezies vorliegen, die allerdings amorphe Phasen bilden.

Diese Erkenntnisse stärken die weiter oben diskutierten Modellszenarien 1 und 2. Demnach koexistieren  $V_2O_5$ ,  $PO_x$  und VPO-Spezies auf der  $TiO_2$ -Oberfläche.

#### 4.10.2.2.3 Die Präparationsmethode Mahlen

Auf die durch die alternative Präparationsmethode Mahlen hergestellten Proben soll in diesem Abschnitt detailliert eingegangen werden. Hierbei sind diejenigen Proben, die der kürzesten und diejenigen, die der höchsten Mahldauer unterworfen waren, nämlich 0.5 h bzw. 20 h, von besonderem Interesse, da sie Extremwerte der Präparation verkörpern.

In Tabelle 4–21 sind die XP-Signalintensitätsverhältnisse für die PVTWM0.5h-Proben zu sehen. Ähnlich wie bei den im vorigen Abschnitt besprochenen, aus Suspension hergestellten Proben, nehmen auch hier die Intensitätsverhältnisse P/V, P/Ti und P/O mit der Phosphorbelegung erwartungsgemäß zu. Allerdings sind die Zahlenwerte dieser Intensitätsverhältnisse höher als die der entsprechenden, aus Suspension hergestellten Proben. Das bedeutet in erster Näherung, dass sowohl vor als auch nach der Kalzinierung Phosphor auf der Oberfläche der gemahlten Proben besser dispergiert ist als bei den Suspensionsproben. Bezüglich der V/Ti- und der V/O-Intensitätsverhältnisse hingegen zeigen die gemahlten Proben mit zunehmendem Phosphorzusatz kaum Veränderung. Bei den Suspensions-Proben lässt sich dagegen eine starke Abnahme der Werte beobachten.

Der Einfluss der Kalzinierung ist bei den gemahlten Proben vergleichbar mit dem bei den Suspensionsproben.

**Tabelle 4–21: XPS-Intensitätsverhältnisse der durch 0.5 h Mahlung hergestellten Proben  $x\%PVTWM0.5h$ , a: unkalziniert, b: kalziniert, Veränderung durch Kalzinierung;  $P/V: I(P2p)/I(V2p_{3/2})$ ,  $V/Ti: I(V2p_{3/2})/I(Ti2p)$ ,  $P/Ti: I(P2p)/I(Ti2p)$ ,  $V/O: I(V2p_{3/2})/I(O1s)$ ,  $P/O: I(P2p)/I(O1s)$ , Mult.: Multiplikator, kleine Prozentzahl: Veränderung im Vergleich zur nächstniedrigen Belegung**

Intensitätsverhältnisse von $x\%PVTWM0.5h$						
		0 %	0.5 %	3 % <sup>+500 %</sup>	5 % <sup>+67 %</sup>	Mult.
P/V	a, unkalziniert	-	0.034	0.206 <sup>+506 %</sup>	0.294 <sup>+41 %</sup>	(· 1)
	b, kalziniert	-	0.028	0.157 <sup>+461 %</sup>	0.239 <sup>+52 %</sup>	
	Veränderung d. Kalz.	-	-18 %	-24 %	-19 %	
V/Ti	a, unkalziniert	0.110	0.121 <sup>+10 %</sup>	0.098 <sup>-19 %</sup>	0.107 <sup>+9 %</sup>	(· 1)
	b, kalziniert	0.158	0.167 <sup>+6 %</sup>	0.166 <sup>-1 %</sup>	0.182 <sup>+10 %</sup>	
	Veränderung d. Kalz.	+44 %	+38 %	+69 %	+70 %	
P/Ti	a, unkalziniert	-	4.12	19.97 <sup>+385 %</sup>	31.51 <sup>+58 %</sup>	(· 10 <sup>3</sup> )
	b, kalziniert	-	4.63	26.09 <sup>+463 %</sup>	48.79 <sup>+87 %</sup>	
	Veränderung d. Kalz.	-	+12 %	+31 %	+55 %	
V/O	a, unkalziniert	0.099	0.101 <sup>+2 %</sup>	0.080 <sup>-21 %</sup>	0.078 <sup>-3 %</sup>	(· 1)
	b, kalziniert	0.144	0.145 <sup>+1 %</sup>	0.130 <sup>-10 %</sup>	0.128 <sup>-2 %</sup>	
	Veränderung d. Kalz.	+45 %	+44 %	+63 %	+64 %	
P/O	a, unkalziniert	-	3.43	16.49 <sup>+381 %</sup>	23.04 <sup>+40 %</sup>	(· 10 <sup>3</sup> )
	b, kalziniert	-	4.02	20.36 <sup>+406 %</sup>	34.33 <sup>+69 %</sup>	
	Veränderung d. Kalz.	-	+17 %	+23 %	+49 %	

Analog zu den Suspensions- und den 0.5 h gemahlene Proben nehmen die Intensitätsverhältnisse P/V, P/Ti und P/O mit der Phosphorbelegung erwartungsgemäß auch bei den 20 h gemahlene Proben zu (Tabelle 4–22).

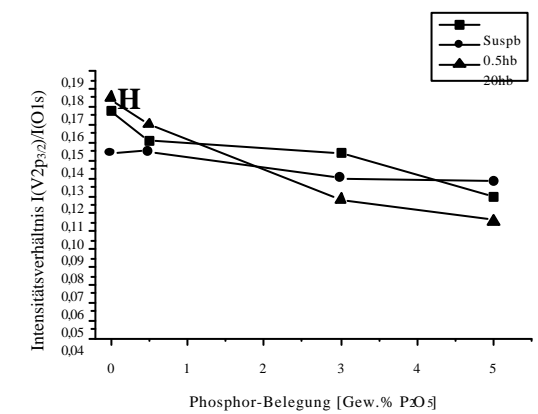
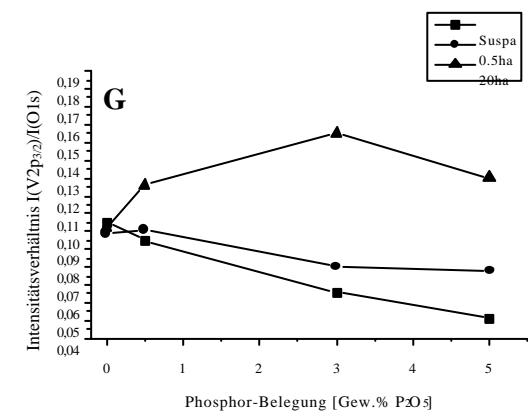
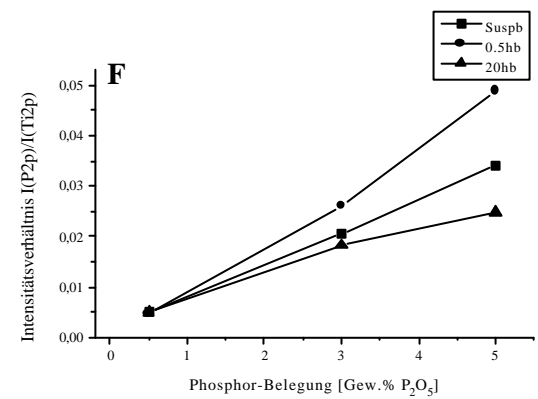
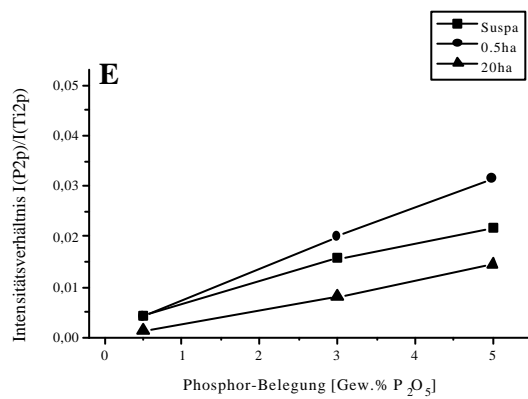
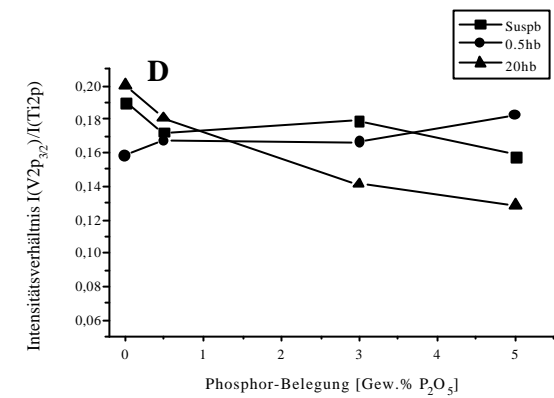
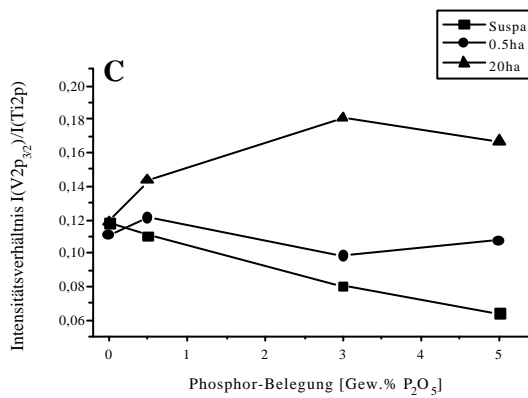
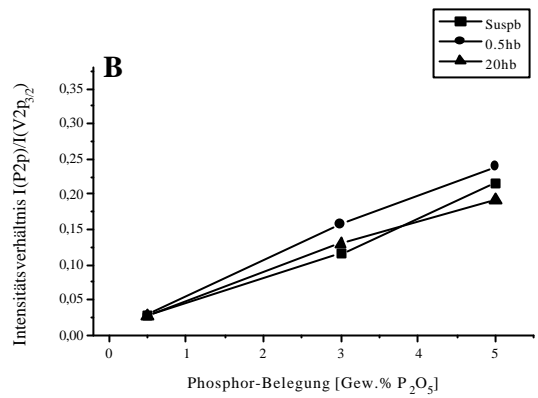
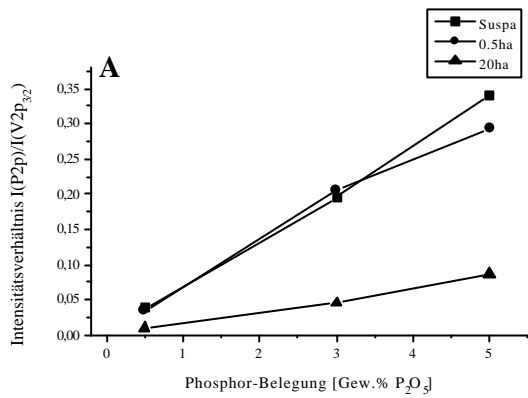
**Tabelle 4–22: XPS-Intensitätsverhältnisse der durch 20 h Mahlung hergestellten Proben  $x\%PVTWM20h$ , a: unkalziniert, b: kalziniert, Veränderung durch Kalzinierung;  $P/V: I(P2p)/I(V2p_{3/2})$ ,  $V/Ti: I(V2p_{3/2})/I(Ti2p)$ ,  $P/Ti: I(P2p)/I(Ti2p)$ ,  $V/O: I(V2p_{3/2})/I(O1s)$ ,  $P/O: I(P2p)/I(O1s)$ , Mult.: Multiplikator, kleine Prozentzahl: Veränderung im Vergleich zur nächstniedrigen Belegung**

Intensitätsverhältnisse von $x\%PVTWM20h$						
		0 %	0.5 %	3 % <sub>+500 %</sub>	5 % <sub>+67 %</sub>	Mult.
P/V	a, unkalziniert	-	0.010	0.045 <sub>+350 %</sub>	0.087 <sub>+93 %</sub>	(· 1)
	b, kalziniert	-	0.027	0.130 <sub>+381 %</sub>	0.192 <sub>+48 %</sub>	
	Veränderung d. Kalz.	-	+170 %	+189 %	+121 %	
V/Ti	a, unkalziniert	0.118	0.143 <sub>+21 %</sub>	0.181 <sub>+27 %</sub>	0.167 <sub>-8 %</sub>	(· 1)
	b, kalziniert	0.200	0.181 <sub>-10 %</sub>	0.141 <sub>-22 %</sub>	0.129 <sub>-9 %</sub>	
	Veränderung d. Kalz.	+69 %	+27 %	-22 %	-23 %	
P/Ti	a, unkalziniert	-	1.36	8.14 <sub>+499 %</sub>	14.60 <sub>+79 %</sub>	(· 10 <sup>3</sup> )
	b, kalziniert	-	4.82	18.23 <sub>+278 %</sub>	24.73 <sub>+36 %</sub>	
	Veränderung d. Kalz.	-	+25 %	+124 %	+69 %	
V/O	a, unkalziniert	0.102	0.126 <sub>+24 %</sub>	0.155 <sub>+23 %</sub>	0.130 <sub>-16 %</sub>	(· 1)
	b, kalziniert	0.175	0.160 <sub>-9 %</sub>	0.118 <sub>-26 %</sub>	0.106 <sub>-10 %</sub>	
	Veränderung d. Kalz.	+72 %	+27 %	-24 %	-18 %	
P/O	a, unkalziniert	-	1.19	6.94 <sub>+483 %</sub>	11.31 <sub>+63 %</sub>	(· 10 <sup>3</sup> )
	b, kalziniert	-	4.24	15.30 <sub>+261 %</sub>	20.47 <sub>+34 %</sub>	
	Veränderung d. Kalz.	-	+26 %	+120 %	+81 %	

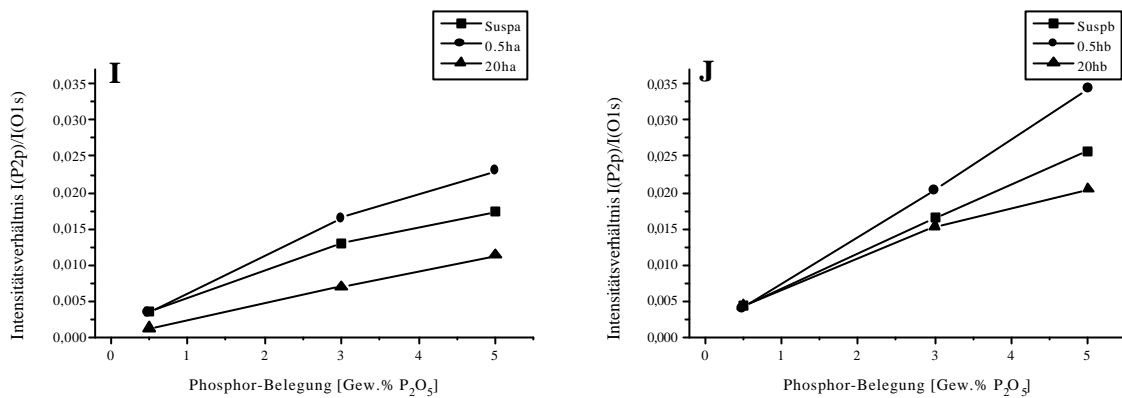
Die V/Ti- und V/O-Verhältnisse zeigen in unkalziniert Form deutlich höhere Werte als die vergleichbaren 0.5 Stunden gemahlene und die aus Suspension hergestellten Proben. Das spricht für

eine gute Dispersion von Vanadium und auch Phosphor hervorgerufen durch die Mahlbehandlung vor der Kalzinierung. Die kalzinierten Proben untereinander zeigen ein uneinheitliches Bild, so dass die Unterschiede, die durch Kalzinierung erzeugt werden, im folgenden herausgearbeitet werden. Während kurz gemahlene Proben bei der thermischen Behandlung einen Rückgang der P/V-Intensität verzeichnen, ist bei den lang gemahlene Proben ein immenser Anstieg dieses Verhältnisses zu erkennen. Analog verhalten sich die P/Ti- und die P/O-Verhältnisse, nämlich mit höheren Zunahmen als die der entsprechenden, kurz gemahlene Proben. Die Mahldauer muss also einen Einfluss auf die thermische Stabilität der Oberflächenkomponenten oder gar der ganzen Probe haben. Eine ausführliche Diskussion findet sich weiter unten, wenn unterschiedliche Mahldauern verglichen werden.

Um die Werte in Tabelle 4–20 bis Tabelle 4–22 zu illustrieren, sollen an dieser Stelle einige Grafiken die oben angesprochenen Tendenzen verdeutlichen (Abbildung 4–18). Es ist deutlich zu sehen, dass sich das P/V-Verhältnis der 20 Stunden gemahlene, unkalzinierte Probe (A) deutlich von den beiden anderen Proben unterscheidet, wohingegen die kalzinierten Proben (B) in etwa gleiche Werte über alle Belegungen zeigen. Der niedrigere Wert für die unkalzinierte, 20 h gemahlene Probe könnte von einer schon sehr starken Vermengung von Phosphor und Vanadium herrühren, so dass Effekte, die bei den anderen Proben erst durch thermische Behandlung auftreten, hier schon durch den Energieeintrag bei der Mahlung stattfinden. Dabei ist an die Bildung einer VPO-Phase zu denken. Die P/V-, P/Ti und P/O-Intensitätsverhältnisse der 20 h gemahlene, unkalzinierte Probe (Abbildung 4–18: A, E und I) zeigen die niedrigsten Werte. Das bedeutet, dass Phosphor nach 20 h Mahldauer entweder schlechter dispergiert vorliegt oder partiell durch Vanadium abgedeckt wird. Eine schlechtere Dispersion ist nicht zu erwarten, da die kalzinierten Proben (sowohl durch Mahlung als auch aus Suspension hergestellt) wieder vergleichbare Intensitätsverhältnisse zeigen (Abbildung 4–18: B, F und J). Eher ist an eine partielle Abdeckung des Phosphors und/oder an die Bildung einer VPO-Phase zu denken, die den beschriebenen Effekt hervorrufen würde. Bei den V/Ti- und den V/O-Intensitätsverhältnissen zeigt die 20 Stunden gemahlene, nicht kalzinierte Probe (Abbildung 4–18: C und G) hohe Werte. Diese bestätigen die Annahme, dass es zur partiellen Abdeckung von Phosphor durch Vanadium und/oder zur Bildung einer oder mehrerer VPO-Phasen kommt.







**Abbildung 4–18: Intensitätsverhältnisse gegen Phosphorbelegung der PVT-Proben:**

**Susp:** aus Suspension hergestellt, **0.5h:** 0.5 h gemahlen, **20h:** 20 h gemahlen,

**a:** unkalziniert, **b:** kalziniert

Es können weitere, wichtige Aussagen getroffen werden, wenn man die Proben in Abhängigkeit von der Mahldauer betrachtet. Es bietet sich hierzu ein Vergleich der mit 5 Gew.%  $V_2O_5$  beladenen Proben an, da mögliche Veränderungen bei großen Belegungen besser beobachtet werden können als bei kleinen. In Tabelle 4–23 sind die Intensitätsverhältnisse der gemahlene 5% PVTWM-Proben dargestellt.

**Tabelle 4–23: Intensitätsverhältnisse der durch Mahlung hergestellten****5%PVTWM-Proben, a: unkalziniert, b: kalziniert, Veränderung durch Kalzinierung;** **$P/V: I(P2p)/I(V2p_{3/2})$ ,  $V/Ti: I(V2p_{3/2})/I(Ti2p)$ ,  $P/Ti: I(P2p)/I(Ti2p)$ ,  $V/O: I(V2p_{3/2})/I(O1s)$ ,** **$P/O: I(P2p)/I(O1s)$ , Mult.: Multiplikator**

Intensitätsverhältnisse von 5%PVTWM						
		PhysMisch	0.5 h gem.	5 h gem.	20 h gem.	Mult.
P/V	a, unkalziniert	0.791	0.294	0.123	0.087	(· 1)
	b, kalziniert	0.704	0.269	0.126	0.192	
	Veränderung d. Kalz.	-11 %	-9 %	+3 %	+121 %	
V/Ti	a, unkalziniert	0.039	0.107	0.118	0.167	(· 1)
	b, kalziniert	0.051	0.182	0.181	0.129	
	Veränderung d. Kalz.	+32 %	+69 %	+53 %	-23 %	
P/Ti	a, unkalziniert	30.44	31.51	14.48	14.60	(· 10 <sup>-3</sup> )
	b, kalziniert	35.82	48.79	22.85	24.73	
	Veränderung d. Kalz.	+18 %	+55 %	+58 %	+69 %	
V/O	a, unkalziniert	0.030	0.078	0.101	0.130	(· 1)
	b, kalziniert	0.041	0.128	0.144	0.106	
	Veränderung d. Kalz.	+37 %	+63 %	+43 %	-18 %	
P/O	a, unkalziniert	23.70	23.04	12.38	11.31	(· 10 <sup>-3</sup> )
	b, kalziniert	28.95	34.33	18.18	20.47	
	Veränderung d. Kalz.	+22 %	+49 %	+47 %	+81 %	

Dieses Zahlenmaterial kann sehr leicht überschaubar in Form einer Tabelle mit Pfeiltendenzen dargestellt werden.

Dies soll aber zuerst an  $V_2O_5/TiO_2$  ohne Phosphorzusatz (vgl. Abschnitt 4.8.2.2) veranschaulicht werden (Tabelle 4–24). Die physikalische Mischung ohne Mahlung zeigt bei thermischer Behandlung eine Abnahme der Oberflächenvanadiumverteilung, welche mit einer niedrigeren Dispersität von Vanadiumoxid gleichgesetzt werden kann. Die gemahlene Proben dagegen verzeichnen eine Zunahme der Vanadiumdispersion durch thermische Behandlung. Das bedeutet, dass die starke Vermischung und der Energieeintrag beim Mahlen einen direkten Einfluss auf das Verhalten bei der Kalzinierung der Proben nimmt. Die Oberflächendispersion von Vanadiumoxid auf Titanoxid nimmt generell mit der Mahldauer zu.

**Tabelle 4–24: Veränderungstendenzen der Intensitätsverhältnisse der durch Mahlung hergestellten VTWM-Proben, a: unkalziniert, b: kalziniert, Veränderung durch Kalzinierung; V/Ti:  $I(V2p_{3/2})/I(Ti2p)$ , V/O:  $I(V2p_{3/2})/I(O1s)$ ,  $\dot{z}$ : Zunahme > 20 %,  $\ddot{U}$ : 20 % > Zunahme > 10 %,  $\frac{1}{4}$ : Zunahme/Abnahme  $\approx$  10 %,  $\ddot{U}$ : 20 % > Abnahme > 10 %,  $\frac{1}{2}$ : Abnahme > 20 %**

Intensitätsverhältnisse von VTWM					
		PhysMisch	0.5 h gem.	5 h gem.	20 h gem.
V/Ti	a, unkalziniert	-	$\dot{z}$	-	$\frac{1}{4}$
	b, kalziniert	-	$\dot{z}$	-	$\dot{z}$
	Veränderung d. Kalz.	$\frac{1}{2}$	$\dot{z}$	-	$\dot{z}$
V/O	a, unkalziniert	-	$\dot{z}$	-	$\dot{z}$
	b, kalziniert	-	$\dot{z}$	-	$\dot{z}$
	Veränderung d. Kalz.	$\frac{1}{2}$	$\dot{z}$	-	$\dot{z}$

Weiterhin ist noch wichtig, wie sich Phosphoroxid auf der Titandioxidoberfläche verhält. In Tabelle 4–8 ist zu sehen, dass Kalzinierung bei durch Imprägnierung präparierte Proben keine Veränderung in der Oberflächenverteilung von Phosphor erzeugt. Phosphor erfährt also im binären, imprägnierten

System keine weitere thermische Spreitung. Ein höheres P/Ti- oder P/O-Verhältnis wird lediglich durch höhere Phosphorbelegung erzeugt.

Betrachtet man nun Tabelle 4–25, so fallen Unterschiede zu den binären Systemen  $V_2O_5/TiO_2$  und  $P_2O_5/TiO_2$  auf. Es ist bei der Interpretation der Daten große Vorsicht geboten, da sich in einem ternären System generell alle Komponenten gegenseitig und die beiden Oberflächenkomponenten insbesondere beeinflussen.

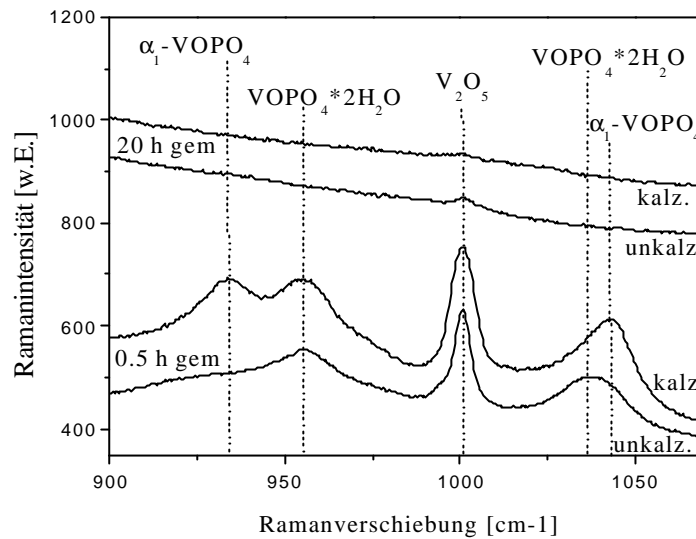
**Tabelle 4–25: Veränderungstendenzen der Intensitätsverhältnisse der durch Mahlung hergestellten 5%PVTWM-Proben, a: unkalziniert, b: kalziniert, Veränderung durch Kalzinierung; P/V:  $I(P_{2p})/I(V_{2p_{3/2}})$ , V/Ti:  $I(V_{2p_{3/2}})/I(Ti_{2p})$ , P/Ti:  $I(P_{2p})/I(Ti_{2p})$ , V/O:  $I(V_{2p_{3/2}})/I(O_{1s})$ , P/O:  $I(P_{2p})/I(O_{1s})$ ,  $\dot{z}$ : Zunahme > 20 %,  $\ddot{U}$ : 20 % > Zunahme > 10 %,  $\frac{1}{4}$ : Zunahme/Abnahme  $\approx$  10 %,  $\ddot{U}$ : 20 % > Abnahme > 10 %,  $\frac{1}{2}$ : Abnahme > 20 %**

Intensitätsverhältnisse von 5%PVTWM					
		PhysMisch	0.5 h gem.	5 h gem.	20 h gem.
P/V	a, unkalziniert	-	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
	b, kalziniert	-	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\dot{z}$
	Veränderung d. Kalz.	$\ddot{U}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\dot{z}$
V/Ti	a, unkalziniert	-	$\dot{z}$	$\ddot{U}$	$\dot{z}$
	b, kalziniert	-	$\dot{z}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
	Veränderung d. Kalz.	$\dot{z}$	$\dot{z}$	$\dot{z}$	$\frac{1}{2}$
P/Ti	a, unkalziniert	-	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
	b, kalziniert	-	$\dot{z}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
	Veränderung d. Kalz.	$\ddot{U}$	$\dot{z}$	$\dot{z}$	$\dot{z}$
V/O	a, unkalziniert	-	$\dot{z}$	$\dot{z}$	$\dot{z}$
	b, kalziniert	-	$\dot{z}$	$\ddot{U}$	$\frac{1}{2}$
	Veränderung d. Kalz.	$\dot{z}$	$\dot{z}$	$\dot{z}$	$\ddot{U}$
P/O	a, unkalziniert	-	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
	b, kalziniert	-	$\ddot{U}$	$\frac{1}{2}$	$\ddot{U}$
	Veränderung d. Kalz.	$\dot{z}$	$\dot{z}$	$\dot{z}$	$\dot{z}$

Dabei ist eine weitere, wichtige Beobachtung mit in Betracht zu ziehen. Präpariert man zuerst  $P_2O_5$  auf einen Titandioxidträger, kalzinert für eine Stunde bei  $450\text{ °C}$  und bringt dann Vanadiumoxid durch Imprägnierung auf, so erhält man nach 5 Stunden thermischer Behandlung bei  $450\text{ °C}$  Proben, die sich bezüglich ihrer Intensitätsverhältnisse P/V, V/Ti, P/Ti, V/O und P/O nicht unterscheiden. Somit sollte auch die Oberflächenzusammensetzung der konventionell und der in einer alternativen Reihenfolge präparierten Proben jeweils die gleiche sein.

Die Intensitätsverhältnisse in Tabelle 4–25 zeigen für die physikalische Mischung bei der Kalzinierung eine eindeutige Zunahme des Vanadiumanteils an der Oberfläche. Zwar ist eine Abnahme von Phosphor bezüglich des Vanadiums, aber eine Zunahme bezüglich des Trägermaterials (P/Ti und P/O) zu verzeichnen. Das legt den Schluss nahe, dass sich sowohl Vanadiumoxid als auch Phosphoroxid als Einzelkomponenten analog zu den binären Systemen bei der physikalischen Mischung weitgehend unabhängig voneinander verhalten. Die thermische Behandlung führt bei Vanadium zu einer größeren Dispersion, wohingegen die Phosphordispersion weitgehend unverändert bleibt. Abbildung 4–20 zeigt modellhaft die Veränderungen in der Oberflächenzusammensetzung, die aus den Veränderungen der Intensitätsverhältnisse durch Mahlung und durch Kalzinierung geschlossen werden können.

Raman-Messungen deuten darauf hin, dass bei der 0.5 h gemahlene Probe (0.5 h gemahlene physikalische Mischung) neben  $V_2O_5$  auch VPO-Phasen in Form von  $\alpha_1$ -Vanadylphosphat und Vanadylphosphatdihydrat auftreten<sup>101</sup>. Die Ramanspektren in Abbildung 4–19 zeigen diese drei Phasen sowohl in der unkalzinierten als auch in der kalzinierten Form. Die 20 h gemahlene Proben hingegen zeigen nur noch eine äußerst kleine Bande für  $V_2O_5$ . Es muss davon ausgegangen werden, dass durch den hohen Energieeintrag der Mahlung sämtliche Phasen, die noch bei 0.5 h gemahlene Proben detektiert werden können, nach 20 h amorphisiert sind. Im Vergleich zu phosphorfreien Proben, bei denen auch nach 20 h Mahlung noch eine deutliche Bande von  $V_2O_5$  beobachtet wird, scheint der Phosphor Einfluss auf die Kristallinität der verschiedenen Phasen und damit auf die Detektierbarkeit mit Hilfe der Ramanspektroskopie haben.  $P_2O_5$  oder allgemeiner P-O-Schwingungen können mit Hilfe der Ramanspektroskopie nicht detektiert werden. Es muss aber davon ausgegangen werden, dass Phosphatspezies vorliegen.



**Abbildung 4–19: Raman-Spektren von 5%PVTWM0.5h und 5%PVTWM20h, jeweils unkalziniert und kalziniert**

Das P/V-Verhältnis in Tabelle 4–25 sinkt von der physikalischen Mischung zur 0.5 h gemahlene Probe, wohingegen das V/Ti- bzw. das V/O-Verhältnis ansteigt. Dies zeigt eine starke Zunahme des Vanadiumanteils an der Oberfläche an. Der Phosphoranteil bleibt dagegen weitgehend unverändert, da sich P/Ti und P/O nicht ändern. Es ist also auf eine höhere Vanadiumoxiddispersion und auf die Bildung einer VPO-Phase zu schließen. Kalziniert man diese 0.5 h gemahlene Probe, so nimmt P/V weiter ab, V/Ti und V/O weiter zu, und auch P/Ti und P/O verzeichnen einen positiven Trend. Das Ramanspektrum in Abbildung 4–19 verdeutlicht, dass bei der Mahlung gebildete VPO-Phasen durch Kalzinierung nicht zerstört werden und somit vorhanden bleibt. Es ist lediglich ein Wasserverlust anzunehmen, der sich in einem veränderten Verhältnis von  $\alpha_1$ -Vanadylphosphat zu Vanadylphosphatdihydrat äußert. Es ist damit von einer weiteren Dispersion sowohl der Vanadiumoxid- als auch der VPO-Phase auszugehen, womit geringfügig mehr Phosphor und deutlich mehr Vanadium den Oberflächenanteil bestimmen.

Ausgehend von der unkalzinierten Probe wird mit zunehmender Mahldauer eine weitere Abnahme des P/V-Verhältnisses beobachtet. Im Gegensatz dazu nimmt V/Ti und V/O zu. Aus Abbildung 4–19 ist nicht zu folgern, dass auch bei längerem Mahlen VPO vorhanden ist, denn alle Banden verschwinden nahezu vollständig. Nimmt allerdings die Bandenintensität für eine Spezies ab, so

bedeutet das nicht notwendigerweise, dass die Menge dieser Spezies abnimmt. Es kann auch zu einer hohen Dispersion der Spezies kommen, so dass die Phase nahezu amorph ist und von der Ramanspektroskopie nicht detektiert werden kann. Das bedeutet, dass zusätzlich gebildetes VPO-Material nicht unbedingt spektroskopiert werden kann, aber trotzdem zu einer Erhöhung des P/Ti- und P/O-Verhältnisses führen könnte. Tatsächlich aber verhalten sich P/Ti und P/O neutral. Dies könnte dadurch hervorgerufen werden, dass eine  $VO_x$ -Spezies das Phosphoroxid teilweise oder ganz abdeckt. Damit wäre die Phosphorzunahme in der vermehrt auftretenden VPO-Phase durch Abdeckung des verbleibenden Phosphoroxids kompensiert. Gleichzeitig kann die Zunahme bei V/Ti und V/O erklärt werden. Wird nach 20 h Mahlen kalziniert, so wird eine Zunahme des Phosphors (P/V, P/Ti und P/O nehmen zu) detektiert. Gleichzeitig nimmt der Vanadiumanteil an der Oberflächenzusammensetzung ab (V/Ti und V/O sinken). Das kann durch eine partielle Agglomeration der  $VO_x$ -Spezies und/oder eine Bildung von weiterem VPO erklärt werden.

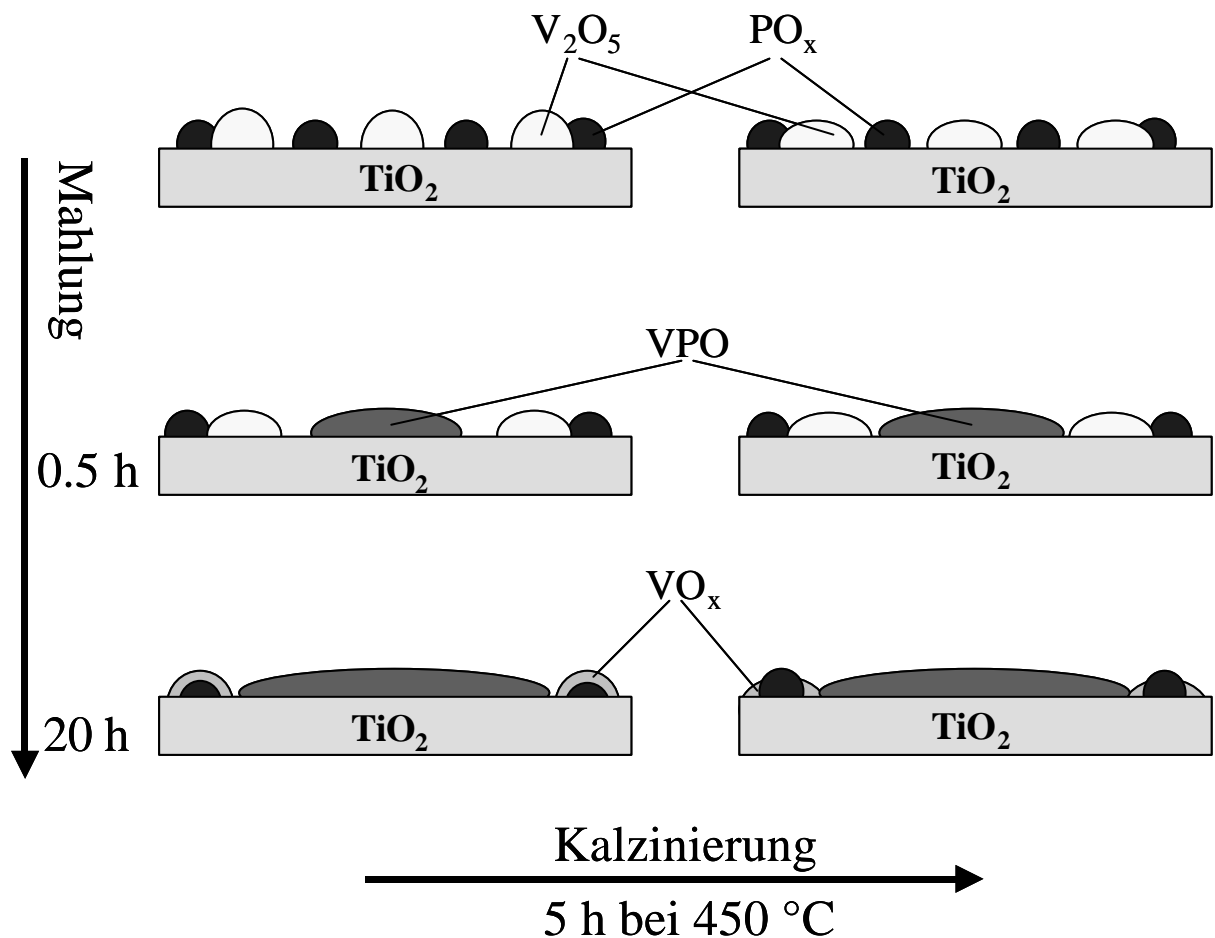


Abbildung 4–20: Modell der Oberflächenzusammensetzung der 5%PVTWM-Proben in Abhängigkeit von Mahldauer und Kalzinierung



Das Modell in Abbildung 4–20 zeigt anschaulich, was bisher diskutiert und gefolgert wurde.

Im Vergleich hierzu wird bei VTWM-Proben ohne Phosphorzusatz selbst bei der 20 h gemahlene Probe noch  $V_2O_5$  festgestellt<sup>100</sup>, was bei Phosphorzusatz nicht der Fall ist. Das bedeutet, dass der Zusatz von Phosphor dabei hilft, kristallines  $V_2O_5$  „abzubauen“ und VPO-Phasen zu bilden. Es kommt zur Bildung von hoch dispersem VPO und  $VO_x$ . Es ist anzunehmen, dass ein Teil des Phosphors in Form von Phosphoroxid auf der Oberfläche bestehen bleibt.

#### 4.10.3 Zusammenfassung

Da noch keine allgemeingültige Regel für die Rolle von Phosphor im System  $V_2O_5/TiO_2$  existiert, war es Ziel dieses Abschnitts, den Einfluss von Phosphorzusätzen auf die Oberflächenzusammensetzung des Systems  $V_2O_5/TiO_2$  zu untersuchen.

Die Kalibrierung der Spektren erfolgte wie schon in den vorangegangenen Kapiteln auf das  $Ti2p_{3/2}$ -Signal bei 458.8 eV.

Für die physikalische Mischung von  $TiO_2$  mit  $V_2O_5$  und  $H_3PO_4$  wurde festgestellt, dass sich die beiden Komponenten Vanadium und Phosphor weitgehend unabhängig voneinander verhalten. Bei den aus Suspension, durch Imprägnierung und durch Mahlung hergestellten Proben treten durch den innigen Kontakt Wechselwirkungen der beiden Komponenten  $V_2O_5$  und  $P_2O_5$  miteinander auf.

Betrachtet man nur Phosphor auf  $TiO_2$ , so erhöht sich die Bindungsenergie des  $O1s$ -Signals um etwa 1 eV. Um eben diesen Betrag verbreitert sich auch das  $O1s$ -Signal. Beim ternären System  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  hingegen verhalten sich die  $O1s$ -Signale nahezu neutral. Dies legt wiederum den Schluss nahe, dass Vanadium und Phosphor in Wechselwirkung treten.

Thermische Behandlung bei 450 °C über 5 Stunden hinaus bewirkt keine weitere Veränderung an den Katalysatorproben. 5 Stunden ist also ein guter Zeitraum, um thermisch stabile  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ -Systeme zu erzeugen.

Bei den aus Suspension hergestellten  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ -Proben kristallisierten sich zwei Szenarien heraus, nach denen sich die Oberflächen bei der Kalzinierung arrangieren. Zum einen spreitet Vanadium unabhängig vom vorhandenen Phosphor. Die Spreitung von Vanadium ist dabei viel stärker als die des Phosphors. Phosphor erfährt dennoch eine leicht erhöhte Dispersion, welche im binären System  $P_2O_5/TiO_2$  nicht auftritt. Zum anderen bilden Vanadium und Phosphor

VPO-Mischphasen. Es liegen also  $V_2O_5$ ,  $PO_x$ - und VPO-Spezies nebeneinander auf der Oberfläche vor.

Beim Vergleich von Suspensions- und 0.5 h gemahlene Proben wurde beobachtet, dass sowohl vor als auch nach der Kalzinierung Phosphor bei den gemahlene Proben höher dispergiert vorliegt. Bei den 20 h gemahlene Proben liegt selbst unkalziniert schon eine sehr hohe Dispersion von Vanadium und auch Phosphor vor. Es muss davon ausgegangen werden, dass durch die langandauernde Mahlung von 20 h eine sehr starke Vermengung von Vanadium und Phosphor erzeugt wird. Effekte, wie sie erst durch Kalzinierung hervorgerufen werden, können also schon durch den Energieeintrag langanhaltender Mahlung bewirkt werden. Das heißt, dass auch ohne Kalzinierung allein durch Mahlen VPO-Phasen entstehen können.

Während im binären System  $V_2O_5/TiO_2$  Vanadium schon durch Mahlung eine starke Oberflächenverteilung erfährt, zeigt Phosphor in  $P_2O_5/TiO_2$  selbst bei Kalzinierung keine veränderte Dispersion. Im ternären System  $B_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  beeinflussen sich alle Komponenten gegenseitig und die beiden Oberflächenkomponenten  $P_2O_5$  und  $V_2O_5$  insbesondere, denn hier beobachtet man zusätzlich zur erhöhten Dispersion von Vanadium auch bei Phosphor höhere Dispersion.

Der Zusatz von Phosphor hilft dabei, kristallines  $V_2O_5$  „abzubauen“ und VPO-Phasen zu bilden. Es kommt zur Bildung von hoch dispersem VPO und  $VO_x$ . Dennoch bleibt ein Teil des Phosphors in Form von Phosphoroxid auf der Oberfläche bestehen.

#### 4.11 quasi-in-situ Experimente

Bisher wurden Katalysatoren besprochen, die entweder frisch präpariert und getrocknet oder anschließend zusätzlich kalziniert wurden. In jedem Falle waren sie mehr oder weniger lange der Luft und damit auch Feuchtigkeit ausgesetzt, bevor sie vermessen wurden. Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen diese Katalysatoren betreffend beziehen sich somit auf deren Ausgangssituation, also auf einen Zustand, der vor der eigentlichen Reaktion vorherrscht. Will man Informationen erhalten, die den aktiven Katalysator während der eigentlichen Reaktion betreffen, so bieten sich sogenannte in-situ Messungen an. Dabei wird das System idealer Weise unter Reaktionsbedingungen spektroskopiert. Sehr viele in-situ Daten sind aber für das System  $B_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  noch nicht vorhanden. Das liegt u.a. auch daran, dass sich nicht jede Methode für die in-situ Spektroskopie eignet. Auch für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie sind Einschränkungen zu machen, da die

Messungen UHV-Bedingungen erfordern, die logischerweise sehr stark von den eigentlichen Reaktionsbedingungen abweichen. Dennoch ist es möglich, sich möglichst stark an die Reaktionsbedingungen anzunähern. Deswegen wurden die hier besprochenen quasi-in-situ Experimente entworfen.

Es wurden mit den unterschiedlichen Katalysatorproben jeweils Redoxzyklen gefahren, wobei vor und nach jeder Reduktions- bzw. Oxidationsbehandlung spektroskopiert wurde.

Diese Messungen sollen einen Einblick in die Redoxeigenschaften der Systeme gewähren. Der spezielle Fokus ist dabei auf Vanadium bezüglich seiner Oxidationszustände und seiner Oberflächenverteilung gerichtet. Die zentrale Frage, ob und wie Phosphor Einfluss auf das System  $V_2O_5/TiO_2$  nimmt, wird uns im folgenden beschäftigen.

#### 4.11.1 Experimentelles

Da die realen Reaktionsbedingungen in der verwendeten Behandlungsapparatur nur sehr schwer nachzustellen sind, da das Katalysatorpulver nicht im Durchstrom wie im Festbettreaktor, sondern nur oberflächlich behandelt werden kann, wurde nicht das eigentliche Reaktionsgasgemisch *o*-Xylol/Sauerstoff verwendet. Stattdessen wurde für die Reduktion Formiergas der Zusammensetzung  $N_2/H_2$  im Volumenverhältnis 95/5 und für die Oxidation reiner, getrockneter Sauerstoff verwendet. Sind diese Bedingungen auch extremer als die tatsächlichen Reaktionsbedingungen (Abschnitt 4.11.1.3), so kann doch in erster Näherung von ähnlicher Einflussnahme auf die Katalysatorproben ausgegangen werden, denn für die Oxidation von *o*-Xylol zu PSA werden Redoxprozesse an der Katalysatoroberfläche angenommen<sup>40,70</sup>.

Nach Papageorgiou et al.<sup>102,103</sup> gibt es zwei Arten von Zentren, die an der Oxidation von *o*-Xylol zu PSA maßgeblich beteiligt sind. Zum einen sind dies reduzierte und zum anderen oxidierte Zentren. Die oxidierten Zentren, die gemäß van Hengstum et al.<sup>104</sup> durch V=O Gruppen repräsentiert werden, bewerkstelligen die Wasserstoffabstraktion und die Sauerstoffinsertion. Die daraus resultierenden reduzierten Zentren werden entweder durch Gasphasensauerstoff oder durch Wanderung von Gittersauerstoff reoxidiert. Es findet also ein Wechsel von Oxidation und Reduktion an der Oberfläche statt. Dieser soll durch die Verwendung von  $N_2/H_2$  und  $O_2$  simuliert werden.

#### 4.11.1.1 Proben

Die Experimente wurden an vier verschiedenen Proben durchgeführt (vgl. Tabelle 4–1).

1.  $TiO_2$
2.  $V_2O_5/TiO_2$
3.  $5\%P_2O_5/TiO_2$
4.  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$

Das bedeutet, dass die Redoxeigenschaften sowohl vom reinen Trägermaterial  $TiO_2$  (vgl. Abschnitt 4.2) als auch von den binären Systemen  $V_2O_5/TiO_2$  und  $P_2O_5/TiO_2$  untersucht wurden. Diese können mit denjenigen von  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  verglichen werden.

Industriell eingesetzte Systeme enthalten bis zu 1 Gew.%  $P_2O_5$ . Die hier untersuchten Proben haben einen sehr viel höheren Gehalt an Phosphor. Der Grund hierfür liegt in der Detektierbarkeit. Mengen von 0.5 oder 1 Gew.%  $P_2O_5$  sind zwar detektierbar, doch Unterschiede bezüglich des Oxidations- und Dispersionsverhaltens sind aufgrund des geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses schwer zu detektieren und zu interpretieren. Deshalb wurde auf eine höhere Belegung (5 Gew.%) ausgewichen, anhand derer die Effekte studiert werden können. Die Ergebnisse werden auf kleinere Konzentrationen extrapoliert.

Ausgehend von  $TiO_2$  wurden die Katalysatoren aus Suspension hergestellt und anschließend bei 450 °C kalziniert.

#### 4.11.1.2 quasi-in-situ Zelle<sup>105</sup>

Es bestand die Möglichkeit, die gewünschten Gase bzw. Gasgemische (Sauerstoff und Formiergas) durch die Behandlungszelle strömen zu lassen. Dabei konnte die darin enthaltene Probe bis auf 500 °C geheizt werden. Die wichtigste Eigenschaft der Behandlungszelle ist jedoch, dass die behandelte Probe ohne Atmosphärenkontakt ins XPS-Vakuum eingebracht werden konnte. Dazu wird die transportable Zelle mit der XPS-Apparatur verbunden und die Probe unter Inertgasatmosphäre übergeben.

### 4.11.1.3 Messungen

Vor der Durchführung der eigentlichen Experimente musste abgeklärt werden, ob bei der maximalen Zelltemperatur von 500 °C auch tatsächlich Reduktion bzw. Oxidation der Katalysatorproben stattfindet. Zu diesem Zweck wurde temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) mit Wasserstoff am binären System  $V_2O_5/TiO_2$  und am ternären System  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  durchgeführt. Die TPR-Signale in Abbildung 4–21 zeigen einen großen Unterschied des Maximums der Reduktionsrate.

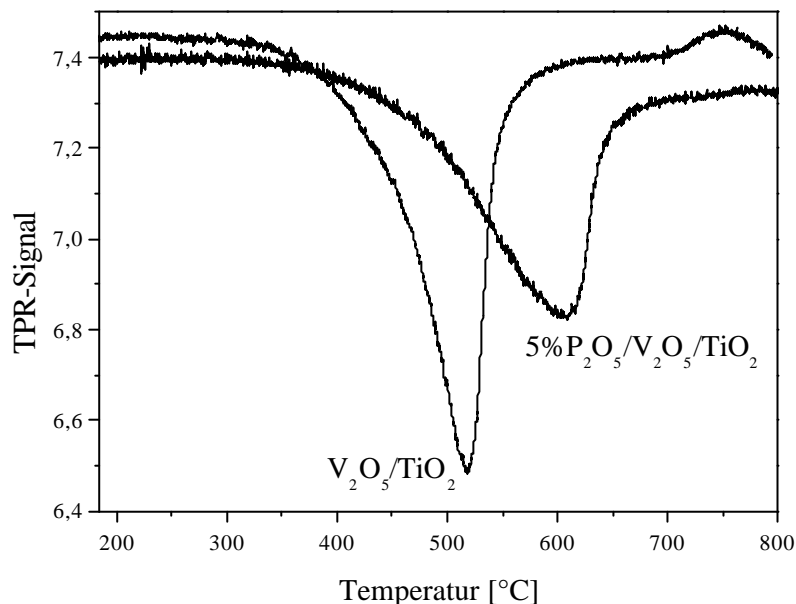
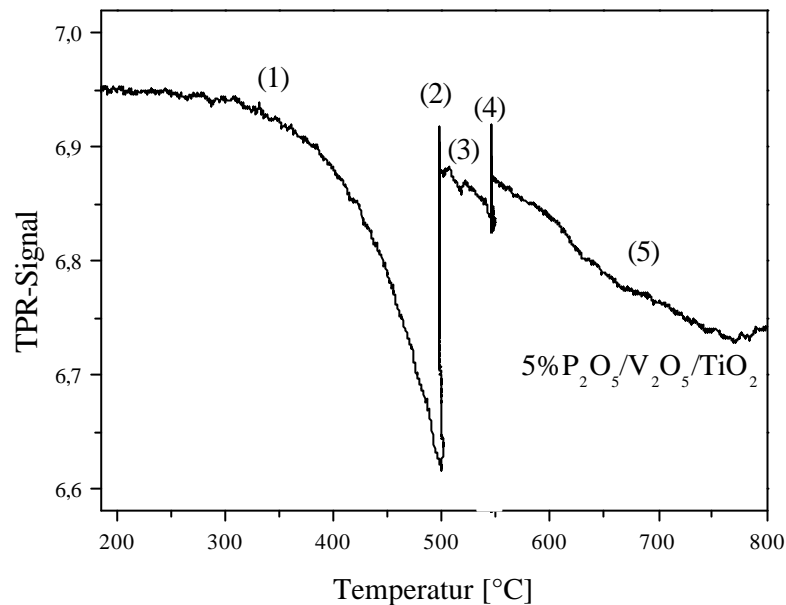


Abbildung 4–21: TPR von  $V_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ; Heizrate: 25 °C/min

Während das binäre System seine maximale Reduktionsrate bereits bei etwa 520 °C durchläuft, liegt diese beim ternären System  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  bei etwa 620 °C also 100 °C höher. Man kann aber deutlich erkennen, dass nicht nur beim binären, sondern auch beim ternären System bereits bei 500 °C Reduktion stattfindet. Inwieweit diese größtenteils oder nur in geringen Anteilen abläuft, soll Abbildung 4–22 illustrieren. Es ist deutlich zu sehen, dass sehr wohl eine Reduktion von  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  schon bei Temperaturen unterhalb 500 °C auftritt (1). Wird die Temperatur 2 Stunden bei 500 °C unter reduktiven Bedingungen gehalten (2), so ist bei erneuter

Temperaturerhöhung nur noch ein geringes Reduktionssignal zu beobachten (3). Auch weiteres Erhöhen der Reduktionstemperatur nach 2 Stunden bei 545 °C (4) führt zu keiner erheblichen Reduktion des Systems mehr (5). Das bedeutet, dass der Großteil der Reduktion des Systems  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  bereits nach 2 Stunden bei 500 °C abgelaufen sein sollte.



**Abbildung 4–22: TPR von  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ; (1): bis 500 °C mit 25 °C/min, (2): 2h bei 500 °C, (3): bis 545 °C mit 25 °C/min, (4): 2h bei 545 °C, (5): bis 800 °C mit 25 °C/min**

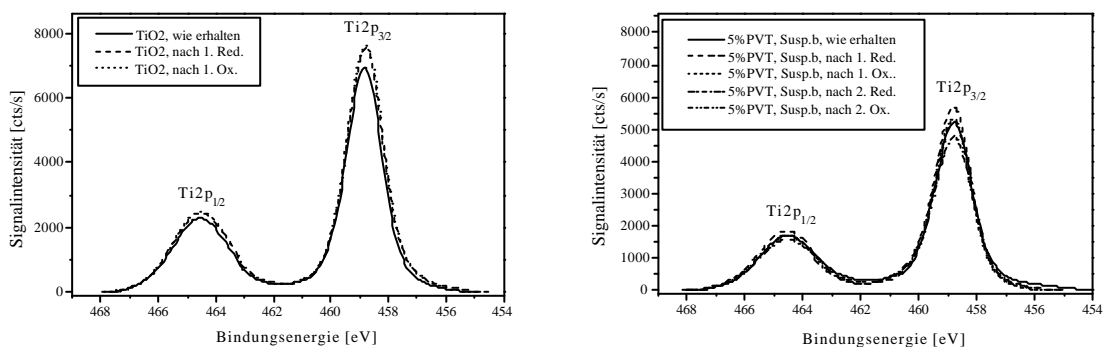
Sämtliche Proben ( $TiO_2$ ,  $V_2O_5/TiO_2$ ,  $5\%P_2O_5/TiO_2$ ,  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ) wurden zuerst ohne Vorbehandlung, also wie erhalten, gemessen. Danach wurden sie in der Zelle folgender Reduktionsprozedur jeweils ohne Atmosphärenkontakt bei entsprechenden reduktiven ( $N_2/H_2$ ) Bedingungen unterzogen.

RT  $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$  500 °C (2 h)  $\xrightarrow{\text{Abkühlen}}$  RT  $\xrightarrow{\text{Transfer}}$  Messung

Nach der Messung wurde dieselbe Probe unter den gleichen Temperaturbedingungen im Sauerstoffstrom oxidiert und wiederum vermessen. So wurden mit allen Proben, abgesehen von reinem  $TiO_2$ , bei welchem nur ein Zyklus gemessen wurde, zwei vollständige Redoxzyklen durchlaufen. Dementsprechend heißen die Proben gemäß der Chronologie ihrer Vorbehandlung und Messung „wie erhalten“, „nach 1. Reduktion“, „nach 1. Oxidation“, „nach 2. Reduktion“ und „nach 2. Oxidation“.

#### 4.11.2 Ergebnisse und Diskussion

Um die Spektren sinnvoll analysieren zu können, muss wie schon in den vorangegangenen Abschnitten eine eindeutige Kalibrierung der Spektren bezüglich der Bindungsenergie vorgenommen werden. Dazu bietet sich wiederum das  $Ti2p_{3/2}$ -Signal mit einer Bindungsenergie von 458.8 eV an. Wie in Abbildung 4–23 zu sehen ist, ergibt sich bezüglich der Form und der Halbwertsbreiten bei 5%  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  keine Veränderung im Vergleich mit dem Träger  $TiO_2$ . Die Halbwertsbreiten betragen 1.6 und 2.4 eV für  $Ti2p_{3/2}$  bzw.  $Ti2p_{1/2}$ . Lediglich die Intensitäten scheinen sich zu verändern. Darauf wird aber später noch eingegangen.



**Abbildung 4–23: XPS-Spektren der  $Ti2p$ -Signale von  $TiO_2$  und 5% $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  im Vergleich**

##### 4.11.2.1 $TiO_2$

An erster Stelle soll der reine Träger  $TiO_2$  behandelt werden. In Abbildung 4–24 sind die  $O1s$ -Signale des Trägers  $TiO_2$  „wie erhalten“, „nach der ersten Reduktion“ und „nach der ersten

Oxidation“ dargestellt. Die reduzierte und die oxidierte Probe zeigen keinen wesentlichen Unterschied zueinander. Das Signal der unbehandelten Probe zeigt demgegenüber eine Schulter auf der höherenergetischen Seite. Diese Schulter rührt von Hydroxylgruppen her, die sich hervorgerufen durch Luftfeuchtigkeit gebildet haben. Doch auch nach reduktiver und oxidativer, thermischer Behandlung bleibt eine Asymmetrie des Signals bestehen. Die nun kleinere Verbreiterung ist darauf zurückzuführen, dass selbst nach Entfernung molekular adsorbierten Wassers Hydroxylgruppen auf der Titandioxidoberfläche bestehen bleiben<sup>57</sup>.

Ferner liegt gemäß Abschnitt 4.11.2.4 bei der „wie erhalten“-Probe in höherem Maße Sulfat auf der Oberfläche vor, dessen Menge durch thermische Behandlung (reduktiv und oxidativ) abnimmt. Auch der Sulfatsauerstoff trägt zur Abnahme der Schulter bei einer Bindungsenergie um 532 eV bei.

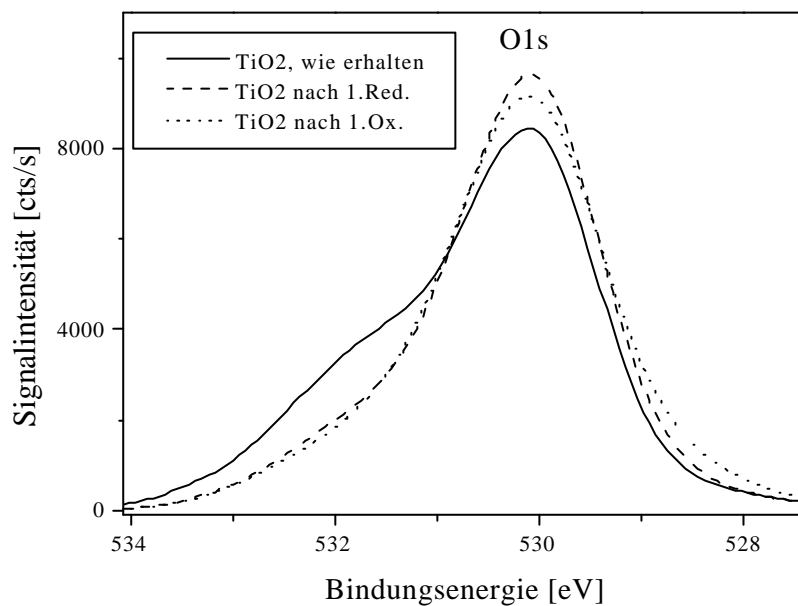


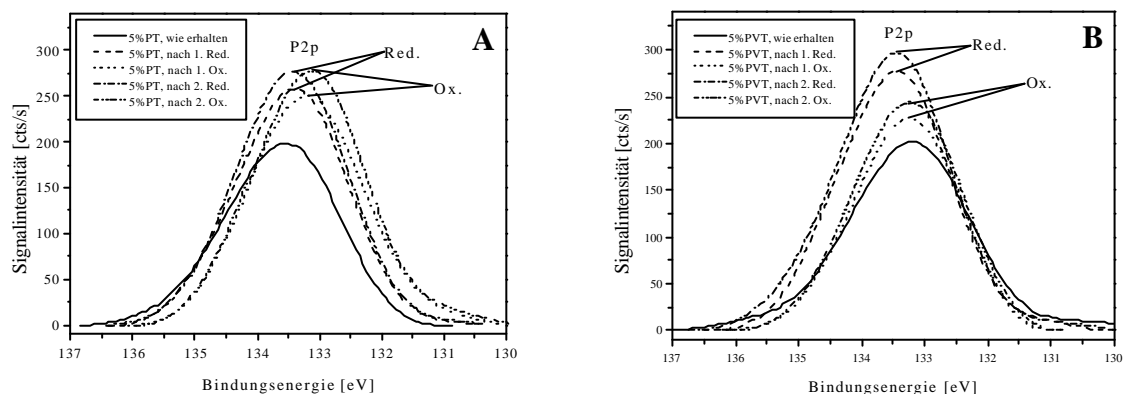
Abbildung 4–24: XPS-Spektren der O1s-Signale von  $TiO_2$

#### 4.11.2.2 Das P2p-Signal

Soll der Einfluss von Phosphor auf das System  $V_2O_5/TiO_2$  untersucht werden, so muss auch Phosphor selbst genauer betrachtet werden. Abbildung 4–25 zeigt die P2p-Signale der Proben 5%  $P_2O_5/TiO_2$  (A) und 5%  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  (B). Während die vanadiumfreie Probe in unbehauelter



Form ihr P2p-Maximum bei 133.6 eV hat, liegt das der vanadiumhaltigen Probe bei 133.2 eV. In den thermisch behandelten Proben ist jedoch kein Unterschied festzustellen. Für alle reduktiv behandelten Proben liegt die Bindungsenergie jeweils bei 133.4 eV. Die Bindungsenergie der oxidierten Proben liegen jeweils um 0.2 eV darunter. Vergleicht man dieses Ergebnis aber mit den Beobachtungen in Abschnitt 4.7.2, so sind Parallelen festzustellen. Auch bei  $(VO)_2P_2O_7$ , welches hauptsächlich Vanadium der Oxidationsstufe +4 enthält, wurde beim P2p-Signal eine höhere Bindungsenergie festgestellt als bei  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub>, welches hauptsächlich Vanadium der Oxidationsstufe +5 enthält. Somit geht die Veränderung der P2p-Bindungsenergie mit der Vorbehandlung der Probe (reduktiv oder oxidativ) einher. Die oxidierte Form weist damit für Phosphor auch hier eine niedrigere, die reduzierte Form hingegen eine höhere Bindungsenergie auf. Die Halbwertsbreiten bleiben mit einem Wert von 2.2 eV in etwa konstant. Lediglich die unbehandelten Proben zeigen eine um etwa 0.2 eV höhere Halbwertsbreite, die auf vorhandene OH-Gruppen am Phosphat zurückgeführt werden können.



**Abbildung 4–25: XPS-Spektren der P2p-Signale von 5%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (A) und 5%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (B)**

Das bedeutet, dass Phosphor in den Redoxzyklen nicht unbeeinflusst bleibt, sondern vielmehr zyklisch seine Bindungsenergie leicht verändert.

### 4.11.2.3 Das V2p-Signal

Da Vanadium maßgeblich für die Oxidationseigenschaften verantwortlich ist, ist der Einfluss der Redoxzyklen auf Vanadium besonders interessant. Daran sollte auch ein eventueller Einfluss von Phosphorzusatz auf das System  $V_2O_5/TiO_2$  erkennbar sein.

Betrachtet man die  $V2p_{3/2}$ -Signale der phosphorfreen Probe in Abbildung 4–26 A, so kann ausgehend vom Spektrum „wie erhalten“ mit einem Maximum bei 516.9 eV für die Probe nach der ersten Reduktion eine kleine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien beobachtet werden. Im Vergleich zum Signal „wie erhalten“, welches schon eine leichte Asymmetrie zu niedrigerer Bindungsenergie zeigt, da Vanadium nicht nur in fünfwertiger, sondern teilweise auch in reduzierter Form vorliegt, zeigt die Probe „nach 1. Reduktion“ diese Asymmetrie erheblich stärker. Das lässt auf zusätzliche reduzierte Vanadiumspezies schließen. Im Rahmen der Redoxzyklen wurde anschließend oxidiert. Das  $V2p_{3/2}$ -Signal zeigt nun im Vergleich zur Probe „wie erhalten“ eine stark erhöhte Bindungsenergie, so dass daraus eine weitgehende Oxidation der vormals reduzierten Vanadiumspezies geschlossen werden kann. Zudem erscheint das Signal symmetrischer und schmaler. Das deutet darauf hin, dass nur wenige oder keine reduzierten Vanadiumspezies neben  $V^{5+}$  vorhanden sind. Bei erneuter Reduktion zeigt sich das V2p-Signal bezüglich der Bindungsenergie wieder leicht unterhalb der „wie erhalten“-Probe. Es hat also erneut eine Reduktion stattgefunden. Wird anschließend wieder oxidiert, so erscheint zwar auch im Spektrum wieder eine höhere Bindungsenergie, doch diese erreicht nicht mehr den Wert, der nach der ersten Oxidation erreicht wurde. Auch ist das Signal im Vergleich zur ersten Oxidation stark verbreitert. Dies lässt auf eine nicht mehr so weitgehende Oxidation des Vanadiums schließen, wie dies nach der ersten Oxidation beobachtet wurde.

Abbildung 4–26 B zeigt die  $V2p_{3/2}$ -Signale der phosphorhaltigen Probe  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ . Die Probe „wie erhalten“ hat ein Maximum bei 517.1 eV, das in etwa dem der phosphorfreen Probe entspricht. Ein herausragender Unterschied ist jedoch die Tatsache, dass das Signal nach der ersten Reduktion weiter zu niedrigen Bindungsenergien verschoben ist, als bei der phosphorfreen Probe. Dies lässt in erster Näherung auf eine stärkere Veränderung der durchschnittlichen Oxidationsstufe von Vanadium im Vergleich zur phosphorfreen Probe schließen. Die anschließende, erste Oxidation führt zu einem Signal das vergleichbar mit der phosphorfreen Probe stark zu höherer Bindungsenergie (etwa 571.4 eV) verschoben ist. Auch die schmale, weitgehend symmetrische Form

des Signals ist derjenigen der phosphorfreien Probe ähnlich. Die zweite Reduktion liefert wie bereits die erste eine klare Verschiebung zu niedrigerer Bindungsenergie und spiegelt damit die kräftige Reduktion des Vanadiums wider. Ein weiterer Hauptunterschied zwischen phosphorfreier und phosphorhaltiger Probe ist das Maximum des  $V2p_{3/2}$ -Signals nach der zweiten Oxidation. Während die erneute Oxidation der phosphorfreien Probe nicht mehr zu der vorher beobachteten Verschiebung der Bindungsenergie geführt hat, wird bei der phosphorhaltigen Probe eben der Wert und die Signalform der ersten Oxidation wieder erreicht. Die Signalform ist schlanker und symmetrischer als die der phosphorfreien Probe.

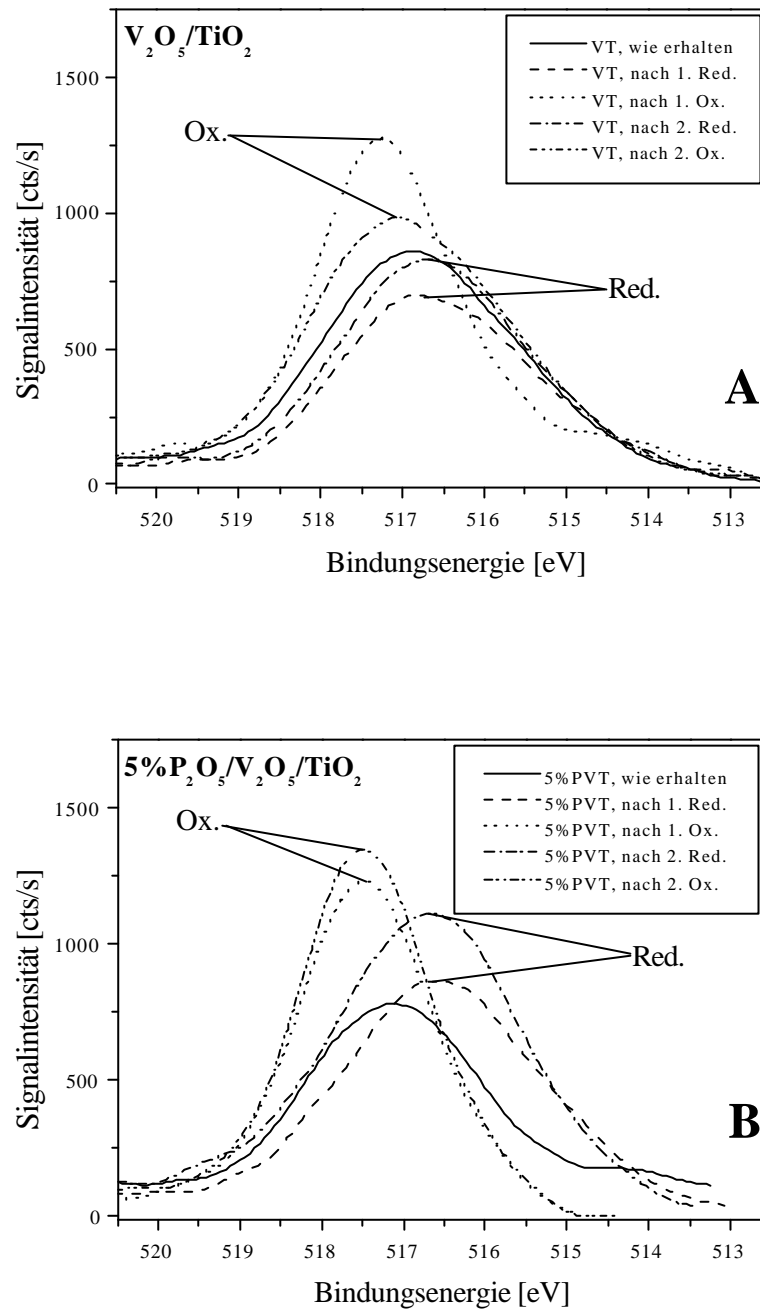


Abbildung 4–26: XPS-Spektren der  $V_{2p_{3/2}}$ -Signale von  $V_2O_5/TiO_2$  (A) und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  (B)

Diese Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass der Zusatz von Phosphor sehr wohl einen Einfluss auf das Redoxverhalten des Katalysators nimmt.

Um die bisher nur tendenziell erfassten Beobachtungen zu präzisieren, sollen nun die durchschnittlichen Oxidationsstufen des Vanadiums während des Redoxzyklus analysiert werden. Garbassi et al.<sup>106</sup> haben festgestellt, dass die Energiedifferenz zwischen dem O1s- und dem  $V2p_{3/2}$ -Niveau mit der Oxidationsstufe von Vanadium in Verbindung steht. Coulston et al.<sup>107</sup> schlagen dazu eine empirische Formel zur Berechnung der durchschnittlichen Oxidationsstufe vor. Demnach kann die durchschnittliche Oxidationsstufe direkt aus der Differenz der Bindungsenergien von O1s- und  $V2p_{3/2}$ -Signal errechnet werden. Die Formel lautet:

$$V_{Ox} = 13.70 - 0.68 \cdot [E_{bin}(O1s) - E_{bin}(V2p_{3/2})]$$

mit  $V_{Ox}$  : durchschnittliche Oxidationsstufe von Vanadium  
 $E_{bin}$  : Bindungsenergie

Für die  $V_2O_5/TiO_2$ - und die 5% $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ -Probe ergeben sich die Oxidationsstufen in Tabelle 4–26.

**Tabelle 4–26: berechnete, durchschnittliche Oxidationsstufen von Vanadium in  $V_2O_5/TiO_2$  und 5% $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$**

durchschnittliche Oxidationsstufen von Vanadium		
	$V_2O_5/TiO_2$	5% $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$
wie erhalten	4.64	4.76
nach 1. Red.	4.37	4.44
nach 1. Ox.	4.93	5.05
nach 2. Red.	4.56	4.52
nach 2. Ox.	4.85	5.09

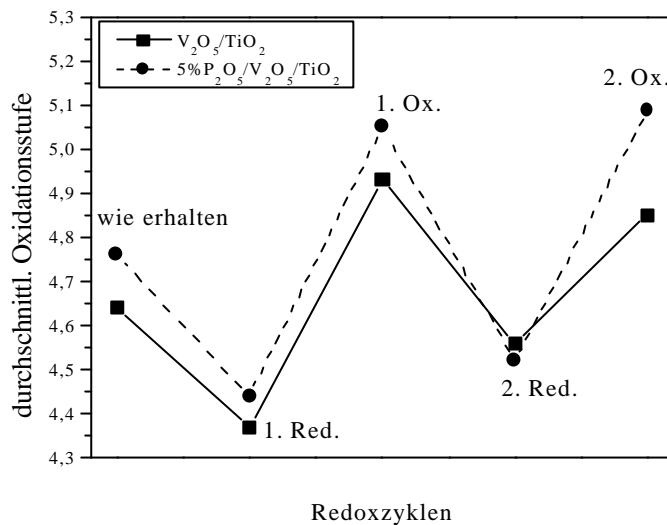
Die Tatsache, dass Oxidationsstufen des Vanadiums oberhalb von 5 errechnet werden, zeigt die Grenzen dieser Vorgehensweise bezüglich absoluter Werte der Oxidationsstufen auf. Dennoch sind die erkennbaren Trends signifikant.

Die Ergebnisse in Tabelle 4–26 stimmen sehr gut mit den in der Literatur angegebenen Werten der durchschnittlichen Oxidationsstufe überein. So soll Vanadium während der Reaktion in einer  $V_3O_7$ -ähnlichen Phase mit einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von +4.67 vorliegen<sup>70</sup>. Während der Oxidationsreaktion von o-Xylol zu PSA kann eine Reduktion bis zu einer  $V_6O_{13}$ -ähnlichen Phase mit durchschnittlicher Oxidationsstufe +4.34 auftreten. Die optimale Selektivität der Reaktion wird mit einer durchschnittlichen Oxidationsstufe von etwa + 4.7 erreicht<sup>36, 68</sup>.

Sowohl  $V_2O_5/TiO_2$  als auch  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  zeigen ausgehend von einer Oxidationsstufe um 4.7 Veränderungen derselben während des Fortgangs der Redoxzyklen (Tabelle 4–26). Für die reduzierten Proben liegen die Werte unterhalb und für die oxidierten Proben liegen die Werte oberhalb des Anfangswertes der Oxidationsstufe. Eine genauere Betrachtung zeigt aber, dass das phosphorfreie System im zweiten Zyklus bezüglich der Oxidation und der Reduktion nicht mehr die Werte des ersten Zyklus erreicht.  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  zeigt dagegen auch im zweiten Zyklus einen anhaltend starken Wechsel der Oxidationsstufe.

Um die beiden Proben besser vergleichen zu können, soll Tabelle 4–26 in Abbildung 4–27 graphisch aufgearbeitet werden.

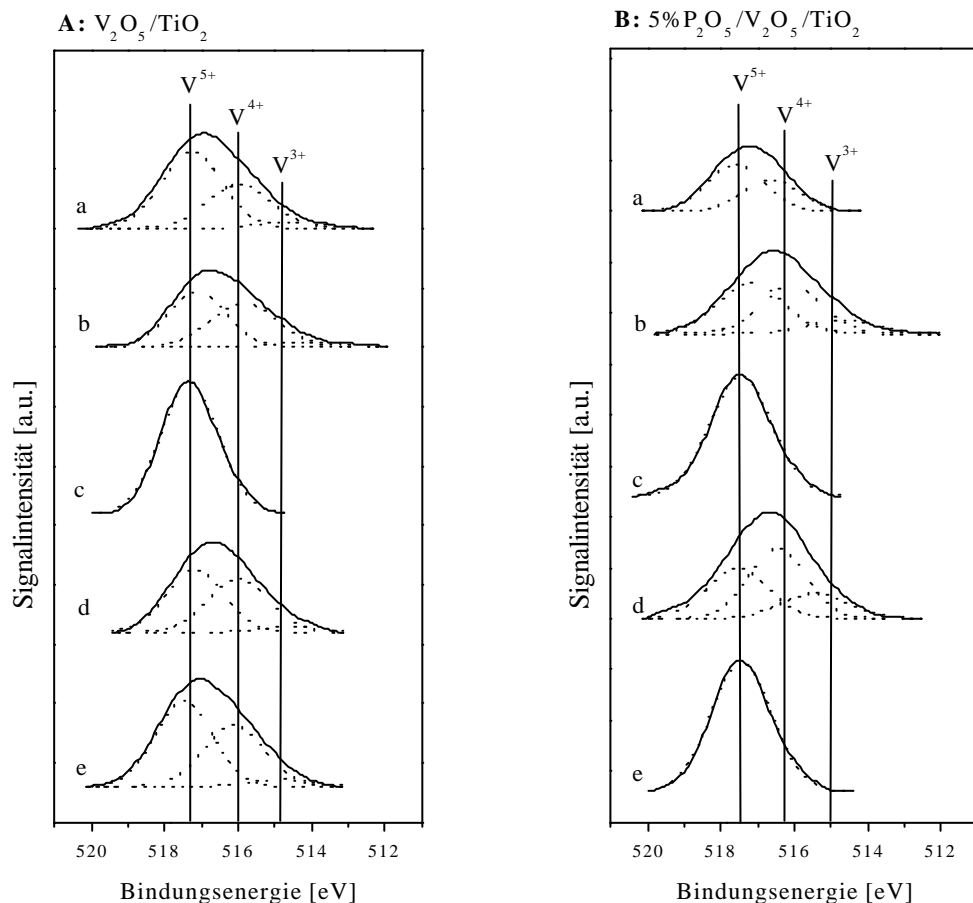
Während des ersten Redoxzyklus verlaufen die Werte des Oxidationszustandes parallel, doch bereits bei der zweiten Reduktion liegt der Wert für die phosphorhaltige Probe niedriger als derjenige der phosphorfreien Probe. Diese Tendenz ist bei der zweiten Oxidation noch prägnanter. Es wird mit Hilfe von Abbildung 4–27 noch deutlicher, dass bei der phosphorhaltigen Probe der Wechsel der Oxidationsstufen im Vergleich zum binären System  $V_2O_5/TiO_2$  begünstigt ist. Das bedeutet, dass Phosphor als Zusatz zu  $V_2O_5/TiO_2$  den Wechsel der Oxidationsstufe von Vanadium über mehrere Redoxzyklen hinweg erleichtert.



**Abbildung 4–27: Vergleich der durchschnittlichen Oxidationsstufen von  $V_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  im zeitlichen Verlauf der Redoxzyklen, berechnet nach der empirischen Formel von Coulston et al.<sup>107</sup>**

Eine andere Möglichkeit, die durchschnittlichen Oxidationsstufen von Vanadium zu erhalten, ist die Entfaltung der  $V2p_{3/2}$ -Signale (vgl. Abschnitt 3.1.4). Dafür müssen in erster Näherung synthetische Einzelsignale für die unterschiedlichen Oxidationsstufen von Vanadium erzeugt werden, deren Summe mit dem gemessenen  $V2p_{3/2}$ -Signal möglichst gut übereinstimmt. Mit Hilfe der Integrale der synthetischen Einzelsignale, welche proportional zur Stoffmenge der unterschiedlichen Oxidationszustände von Vanadium sind, kann die durchschnittliche Oxidationsstufe berechnet werden. Bei der Entfaltung der gemessenen Spektren ist die Kenntnis von Parametern wie z.B. Bindungsenergien oder Halbwertsbreiten von Signalen, die bei Referenzsubstanzen gemessen wurden, wichtig. Es ist jedoch zu beachten, dass das Auffinden von Referenzsubstanzen schwierig ist, da die in den Proben an der Oberfläche vorliegenden Verbindungen nicht eindeutig bestimmt werden können. So soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Zuhilfenahme von Referenzparametern von Vanadiumoxiden, Vanadylphosphaten oder Vanadylpyrophosphaten zur Entfaltung der  $V2p_{3/2}$ -Signale eine Näherung ist. Kohl<sup>108</sup> gibt einen Überblick über die Bindungsenergien einiger Vanadiumoxide. Da die von unterschiedlichen Arbeitsgruppen in den letzten 20 Jahren gemessenen

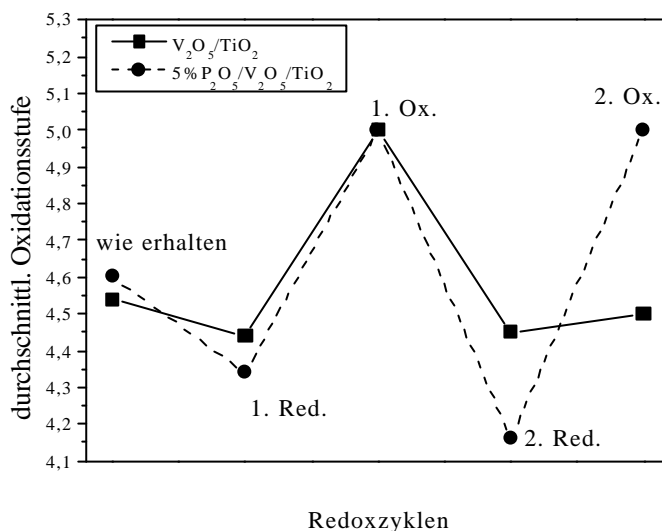
Bindungsenergien für  $V_2O_5$  von 516.4 bis 518.1 eV, für  $VO_2$  von 516.0 bis 517.4 eV und für  $V_2O_3$  von 515.2 bis 515.9 eV reicht, ist es von Bedeutung, eine interne Referenz zu finden. Vanadium wurde für die hier besprochenen Proben ( $V_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ) in den Proben „nach der 1. Oxidation“ als vollständig oxidiert angenommen. Die mit jeweils einem synthetischen Signal angepassten, gemessenen Signale wurden als Referenz für die Halbwertsbreite des  $V2p_{3/2}$ -Signals von fünfwertigem Vanadium verwendet ( $2.0 \pm 0.1$  eV). Unter der Annahme, dass zusätzlich auch vierwertiges und dreiwertiges Vanadium vorhanden ist, wurden die Halbwertsbreiten für vierwertiges und dreiwertiges Vanadium analog dazu auf  $2.0 \pm 0.2$  eV festgelegt. Die Bindungsenergien von  $V^{4+}$  und  $V^{3+}$  wurden frei variiert. Abbildung 4–28 zeigt die nach diesem Verfahren erhaltenen Curvefits.



**Abbildung 4–28:** Curvefits der  $V2p_{3/2}$ -Signale der quasi in-situ behandelten Proben  $V_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ; a: wie erhalten, b: nach 1. Reduktion, c: nach 1. Oxidation, d: nach 2. Reduktion, e: nach 2. Oxidation



Die durchschnittlichen Oxidationsstufen, welche mit Hilfe der Integrale der angepassten Einzelsignale berechnet wurden, sind graphisch aufbereitet in Abbildung 4–29 zu sehen.

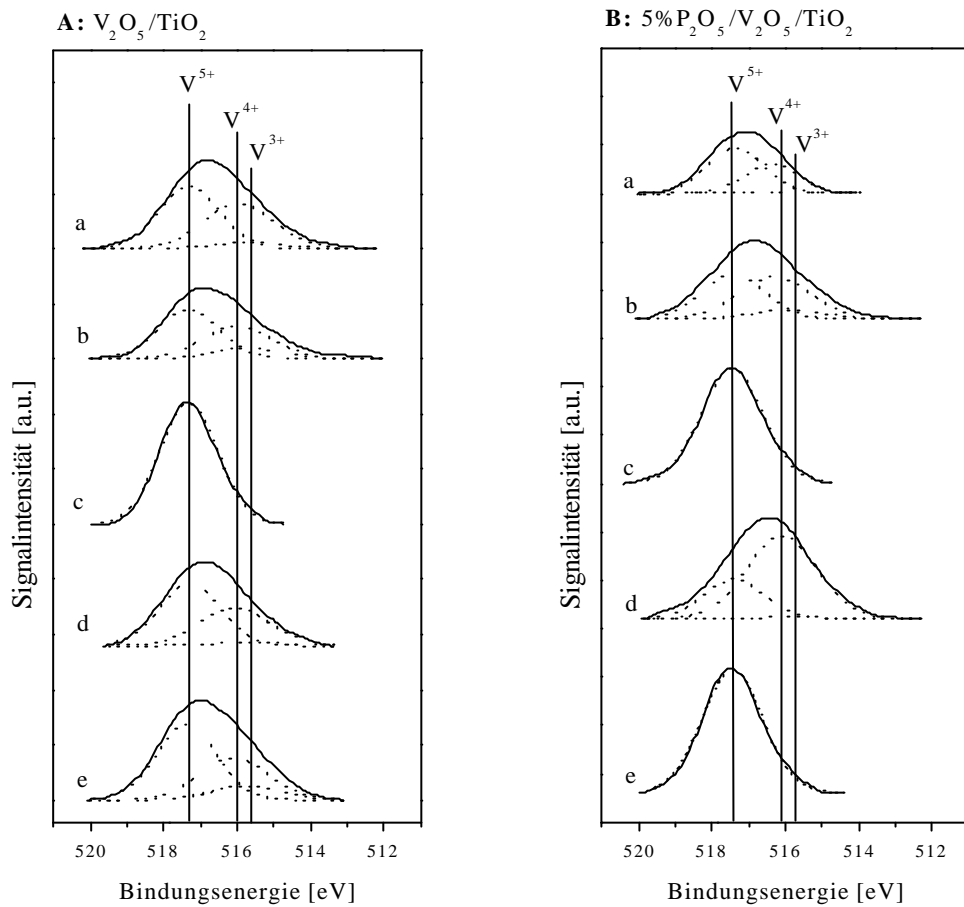


**Abbildung 4–29: Vergleich der durchschnittlichen Oxidationsstufen von  $V_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  im zeitlichen Verlauf der Redoxzyklen, berechnet mit Hilfe der Integrale der Curvefits aus Abbildung 4–28**

Hier wird wie schon in Abbildung 4–27 deutlich, dass der Wechsel der Oxidationsstufe von Vanadium in der phosphorpromotierten Probe leichter vonstatten geht als in der phosphorfreen Probe. Im zweiten Redoxzyklus ist für die phosphorfreen Probe im Rahmen der Messgenauigkeit keine Veränderung festzustellen.

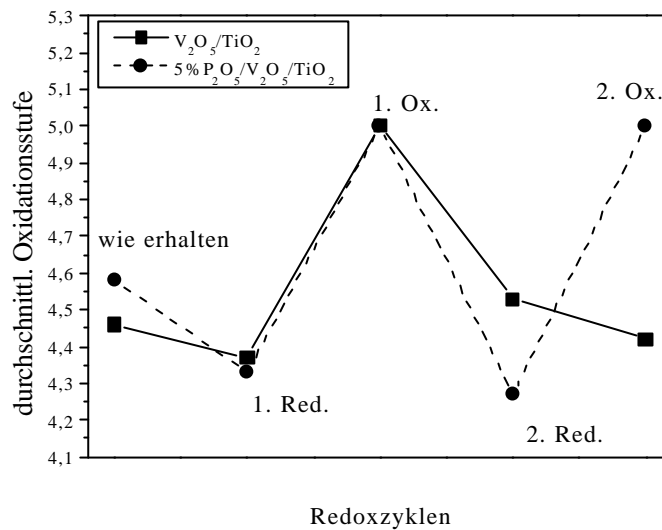
Bei dem bisher angewandten Entfaltungsverfahren variieren die Bindungsenergieunterschiede zwischen  $V^{5+}$  und  $V^{4+}$  zwischen 1.0 und 1.3 eV. Die Bindungsenergieunterschiede zwischen  $V^{4+}$  und  $V^{3+}$  bewegen sich zwischen 1.0 und 1.8 eV.

Da speziell die Extremwerte die Frage nach der Sinnhaftigkeit dieser Entfaltungsverfahren aufwerfen, wurden in einem zweiten Schritt die Bindungsenergieunterschiede zwischen  $V^{5+}$  und  $V^{4+}$  mit  $1.2 \pm 0.1$  eV und zwischen  $V^{4+}$  und  $V^{3+}$  mit  $0.3 \pm 0.1$  eV festgehalten<sup>109,110</sup>. Abbildung 4–30 zeigt die so entfalteten  $V2p_{3/2}$ -Signale.



**Abbildung 4–30: Curvefits der  $V2p_{3/2}$ -Signale der quasi in-situ behandelten Proben  $V_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ; a: wie erhalten, b: nach 1. Reduktion, c: nach 1. Oxidation, d: nach 2. Reduktion, e: nach 2. Oxidation**

Die durchschnittlichen Oxidationsstufen, welche mit Hilfe der in Abbildung 4–30 dargestellten Integrale der angepassten Einzelsignale berechnet wurden, sind graphisch aufbereitet in Abbildung 4–31 zu sehen.



**Abbildung 4-31:** Vergleich der durchschnittlichen Oxidationsstufen von  $V_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  im zeitlichen Verlauf der Redoxzyklen, berechnet mit Hilfe der Integrale der Curvefits aus Abbildung 4-30

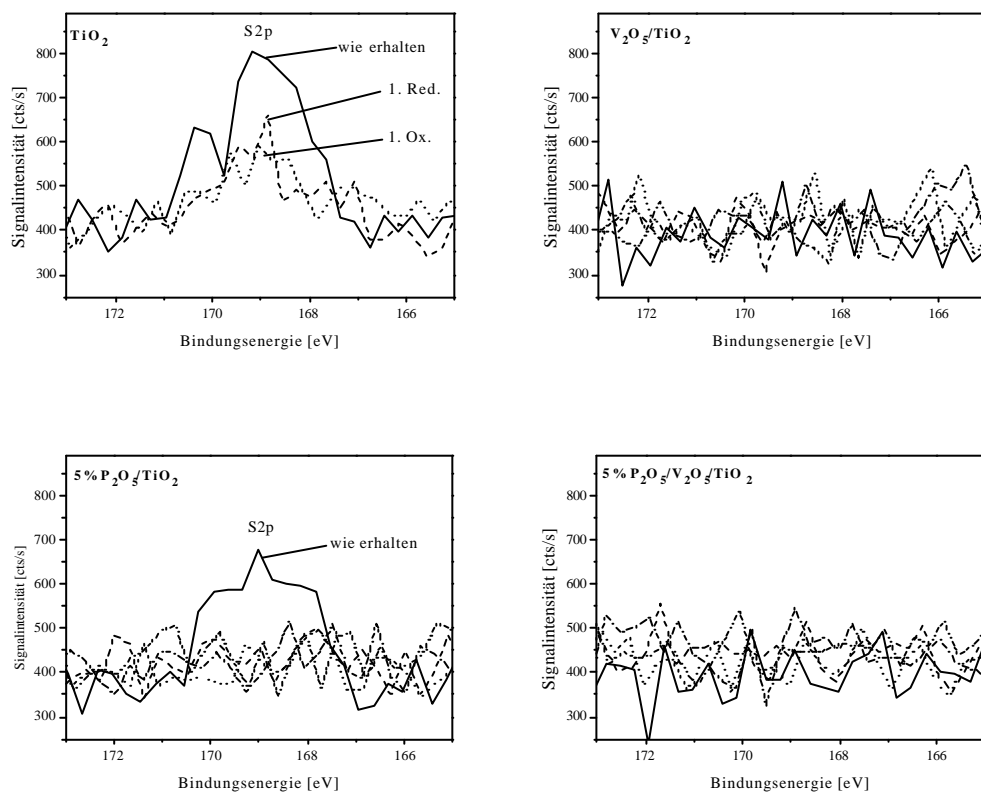
Wie in Abbildung 4-27 und Abbildung 4-29 kommt auch hier das Charakteristikum der phosphorpromotierten Probe deutlich zum Vorschein. Im zweiten Redoxzyklus zeigt die phosphorhaltige Probe einen extremen Wechsel der Vanadiumoxidationsstufe während sich bei der phosphorfreen Probe wie bereits in Abbildung 4-29 im Rahmen der Messgenauigkeit keine eindeutige Veränderung ausmachen lässt.

Anwendungsbezogen kann dies bedeuten, dass einer der drei maßgeblichen Eigenschaften eines Katalysators (vgl. Kapitel 1), nämlich die Stabilität eines  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysators, durch Phosphorzusatz erhöht werden kann.

#### 4.11.2.4 Das S2p-Signal

Schwefel ist dem Trägermaterial  $TiO_2$  in Form von Sulfationen zur Stabilisierung der Anatasstruktur zugesetzt. Es handelt sich dabei um etwa 2 Gew.% Sulfat in Bezug auf  $TiO_2$ , welches homogen über den gesamten Festkörper verteilt sein sollte. Die Frage ist, ob der Schwefel an der Oberfläche

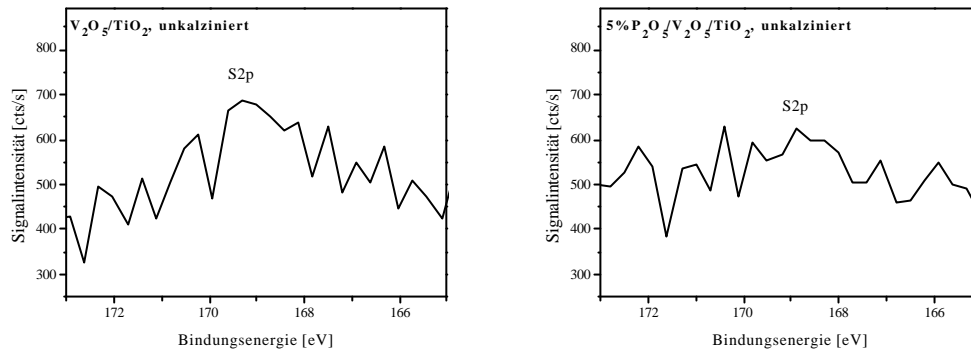
lokalisierbar oder ob er eventuell gar nicht an der Oberfläche präsent ist. Aufschluss darüber soll das S2p-Signal der vier verschiedenen Proben ( $TiO_2$ ,  $V_2O_5/TiO_2$ ,  $5\%P_2O_5/TiO_2$ ,  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ) geben. Abbildung 4–32 zeigt diese S2p-Signale, die den Übersichtsgesamtspektren entnommen sind. Es ist deutlich zu sehen, dass auf dem reinen  $TiO_2$ -Trägermaterial sowohl vor also auch nach der thermischen quasi-in-situ Behandlung Schwefel in Form von Sulfat vorliegt. Davon zeugen die Signale bei  $169\text{ eV}^{52}$ . Ebenso ist bei  $5\%P_2O_5/TiO_2$  vor der Behandlung ein Schwefelsignal, das von Sulfat herrührt, zu beobachten, welches jedoch nach der in-situ Behandlung nicht mehr zu sehen ist. Demgegenüber kann bei  $V_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  selbst bei der „wie erhalten“-Probe kein Schwefelsignal detektiert werden.



**Abbildung 4–32: XPS-Spektren der S2p-Signale aus den Übersichtsspektren von  $TiO_2$ ,  $V_2O_5/TiO_2$ ,  $5\%P_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$**

Das bedeutet, dass Schwefel nach thermischer in-situ Behandlung bei  $TiO_2$  noch teilweise und bei  $5\%P_2O_5/TiO_2$  nicht mehr beobachtet wird. Für die vanadiumhaltigen Proben wird bereits bei den „wie erhalten“-Proben kein Schwefel detektiert. Vergleicht man die „wie erhalten“-Proben, die ja schon einer Kalzinierung von 5 Stunden bei  $450\text{ °C}$  unterzogen worden sind, mit frisch aus

Suspension präparierten, unkalzinierten Proben (Abbildung 4–33), so fällt auf, dass die unkalzinierten Proben noch Schwefel in Form von Sulfat aufweisen. Davon zeugen die relativ schwachen Signale bei etwa 169 eV, die wiederum den entsprechenden Übersichtsspektren entnommen wurden.



**Abbildung 4–33: XPS-Spektren der S2p-Signale aus den Übersichtsspektren von frisch aus Suspension präpariertem, unkalziniertem  $V_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$**

Schwefel ist demnach als Sulfat bei allen unkalzinierten Proben detektierbar. Ist Vanadium vorhanden, so reicht eine Kalzinierung bei 450 °C an Luft, um den Schwefelgehalt der Oberfläche soweit zu reduzieren, dass er mit Hilfe von XPS nicht mehr detektiert werden kann. Es ist zudem auch denkbar, dass der Sulfatschwefel durch Vanadiumoxidspreitung abgedeckt wird und dadurch ebenfalls eine verringerte Detektierbarkeit aufweist. Ist nur Phosphor zugegen, so sind dafür drastischere Bedingungen notwendig. Die in-situ Behandlung bei 500 °C hat hier zur Folge, dass Schwefel nicht mehr detektiert werden kann. Ist kein Zusatz vorhanden, also nur der Träger  $TiO_2$  selbst, so verschwindet das S2p-Signal auch nach zweimaliger in-situ Behandlung nicht vollständig.

#### 4.11.2.5 Die Signalintensitäten

Bisher wurde auf die Oxidationsszustände der einzelnen Komponenten in den Systemen  $TiO_2$ ,  $V_2O_5/TiO_2$ ,  $5\%P_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  eingegangen. Der Schwerpunkt in diesem Abschnitt liegt auf der Oberflächenverteilung der einzelnen Komponenten. Der Einfluss von Phosphor und die Abhängigkeit von der Vorbehandlung (Reduktion oder Oxidation) innerhalb der

Redoxzyklen wird diskutiert. Diese Diskussion soll mit Hilfe von Intensitätsverhältnissen geführt werden.

Die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Elemente im System  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  zueinander sind in Tabelle 4–27 dargestellt.

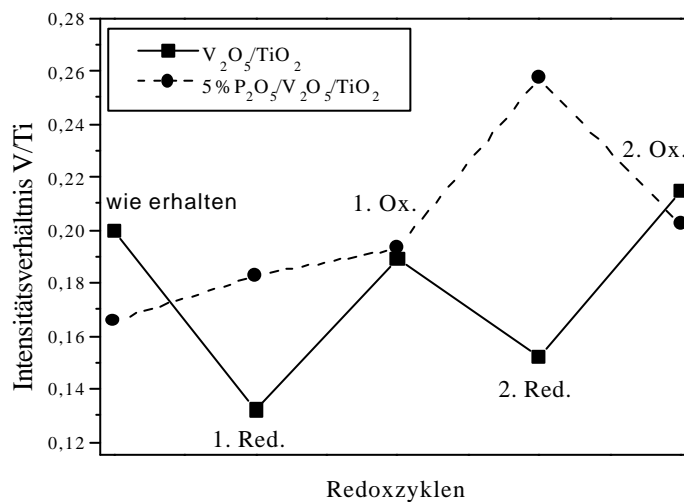
**Tabelle 4–27: Intensitätsverhältnisse der den Redoxzyklen unterzogenen Probe**

$5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ ,  $P/V: I(P2p)/I(V2p_{3/2})$ ,  $V/Ti: I(V2p_{3/2})/I(Ti2p)$ ,  $P/Ti: I(P2p)/I(Ti2p)$ ,  
 $V/O: I(V2p_{3/2})/I(O1s)$ ,  $P/O: I(P2p)/I(O1s)$

Intensitätsverhältnisse von $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ in den Redoxzyklen					
	Wie erhalten	nach 1. Red.	nach 1. Ox.	Nach 2. Red.	nach 2. Ox.
P/V	0.2067	0.2262	0.1786	0.1978	0.1838
V/Ti	0.1658	0.1828	0.1930	0.2572	0.2022
P/Ti	0.0343	0.0413	0.0345	0.0509	0.0372
V/O	0.1404	0.1323	0.1455	0.2020	0.1499
P/O	0.0290	0.0299	0.0260	0.0400	0.0275

Über beide Redoxzyklen betrachtet sinkt das P/V-Verhältnis leicht. Sowohl das V/Ti- als auch das P/Ti-Verhältnis steigen leicht an. Das bedeutet, dass die Gesamtdispersion zunimmt, während Phosphor im Vergleich zu Vanadium in den Hintergrund tritt. Ferner kann auch in den Intensitätsverhältnissen eine Abhängigkeit von der Vorbehandlung beobachtet werden. Durch Reduktion steigt das P/V-Verhältnis im Vergleich zur oxidierten Form. Gleiches gilt tendenziell für V/Ti und P/Ti. Das bedeutet, dass bei  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  reduktive Bedingungen eine hohe Gesamtdispersion begünstigen, während oxidative Bedingungen eher eine Agglomeration der Oberflächenspezies fördern. Im Gegensatz dazu sinkt die Dispersität von  $V_2O_5/TiO_2$  unter reduktiven Bedingungen, während sie unter oxidativen Bedingungen ansteigt.

Vergleicht man die V/Ti-Verhältnisse von  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  mit der phosphorfreen Probe  $V_2O_5/TiO_2$  (Abbildung 4–34), so fällt auf, dass sich die beiden Proben wie schon bei der Gesamtdispersion invers zu einander verhalten. Während die phosphorfreen Probe im reduzierten Zustand eine starke Abnahme des V/Ti-Wertes aufweist, steigt dieser Wert für die phosphorhaltige Probe im reduzierten Zustand im Vergleich zum oxidierten Zustand an.



**Abbildung 4–34: Intensitätsverhältnis V/Ti:  $I(V2p_{3/2})/I(Ti2p)$  von  $V_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$**



Das bedeutet, dass Phosphorzusatz die Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung bezüglich des V/Ti-Verhältnisses verändert. Phosphorzusatz scheint die Abhängigkeit der Vanadiumdispersion vom Oxidationszustand abzuschwächen.

#### 4.11.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss von Phosphor auf das System  $V_2O_5/TiO_2$  in Redoxzyklen, die in Anlehnung an die reale Reaktion von *o*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid durchgeführt wurden, untersucht. Die Redoxeigenschaften und das Verhalten der Oberflächenzusammensetzung sollten dabei getestet werden.

TPR-Messungen stellten klar, dass nach zwei Stunden thermischer Behandlung bei 500 °C sowohl bei  $V_2O_5/TiO_2$  als auch bei  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  der Großteil der Reduktion bereits abgelaufen ist.

Wie schon in früheren Abschnitten wurde auch hier das  $Ti2p_{3/2}$ -Signal (458.8 eV) als Referenz der Spektren verwendet.

Das reine Trägermaterial  $TiO_2$  weist in unbehandelter Form viele Hydroxylgruppen an der Oberfläche auf, die durch den Kontakt mit Luftfeuchtigkeit zustande kommen. Ist das Material aber reduktiv oder oxidativ thermisch behandelt und erfährt keinen Atmosphärenkontakt, so verringert sich die Anzahl der Oberflächenhydroxylgruppen stark. Es bleiben jedoch Hydroxylgruppen an der  $TiO_2$ -Oberfläche bestehen. Ferner muss davon ausgegangen werden, dass auch Sulfatsauerstoff an der Oberfläche vorhanden ist, dessen Menge allerdings mit der thermischen Behandlung (reduktiv und oxidativ) sinkt.

In den Systemen  $5\%P_2O_5/TiO_2$  und  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  erfährt Phosphor einen Einfluss durch Reduktion und Oxidation. Er zeigt im reduzierten Zustand eine höhere und im oxidierten Zustand eine niedrigere Bindungsenergie. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Untersuchung der Referenzverbindungen  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> und  $(VO)_2P_2O_7$ , die ein analoges Verhalten aufweisen.

Vanadium zeigt eine starke Beeinflussung durch Reduktion und Oxidation. Sowohl in  $V_2O_5/TiO_2$  als auch in  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  wechselt seine durchschnittliche Oxidationsstufe je nach Reaktionsbedingungen zwischen 4.4 und 5.0. Anhand der durchgeführten Experimente konnte erstmals festgestellt werden, dass Phosphor nicht nur Einfluss auf die Säure-Base-Eigenschaften, sondern auch auf die Redoxeigenschaften des Systems  $V_2O_5/TiO_2$  nimmt. Denn der Zusatz von

Phosphor erleichtert den Wechsel der Oxidationsstufe von Vanadium über mehrere Redoxzyklen hinweg. Phosphor nimmt also direkt Einfluss auf die Redox-Eigenschaften des Systems  $V_2O_5/TiO_2$ . Es ist deshalb denkbar, dass die Stabilität eines  $V_2O_5/TiO_2$ -Katalysators durch Phosphorzusatz erhöht werden kann.

Schwefel, der als Stabilisator für eine hohe spezifische Oberfläche von  $TiO_2$  in der Anatasmodifikation in einer Menge von etwa 2 Gew.% als Sulfat zugesetzt ist, konnte in unkalzinierten Proben unabhängig von der Zusammensetzung gefunden werden. Ist Vanadium vorhanden, so verschwindet das S2p-Signal durch einfache Kalzinierung bei 450 °C. Ohne Vanadium mit Phosphor ist das S2p-Signal erst nach thermischer Behandlung bei 500 °C nicht mehr zu beobachten, wohingegen beim reinen Träger  $TiO_2$  selbst diese Behandlung weiterhin Schwefel, wenn auch abgeschwächt, an der Oberfläche detektieren lässt. Schwefel wurde in allen Fällen als Sulfat festgestellt.

Über alle Redoxzyklen betrachtet nimmt die Gesamtdispersion der Oberflächenkomponenten Phosphor und Vanadium im System  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  leicht zu. Wichtig ist dabei, dass die Dispersität von  $V_2O_5/TiO_2$  stärker von der oxidativen oder reduktiven thermischen Behandlung abzuhängen scheint als die von  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ . Phosphor tritt im Vergleich zu Vanadium in den Hintergrund. Phosphorzusatz scheint die Abhängigkeit der Vanadiumdispersion vom Oxidationszustand abzuschwächen.

#### **4.12 Zusammenfassung der Ergebnisse zum System $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$**

Die Reaktion von *o*-Xylol zu Phthalsäureanhydrid ist eine komplexe Reaktion, die durch das System  $V_2O_5/TiO_2$  katalysiert werden kann. Durch Zugabe von Promotoren wie z.B. Phosphor kann die Katalysatoreffizienz gesteigert werden. Doch welche Oberflächenspezies an der Reaktion beteiligt sind und welche Rolle Phosphor als Promotor spielt, ist noch weitgehend ungeklärt. Um neue Erkenntnisse zum Verständnis des Einflusses und der Wirkungsweise von Phosphor im System  $V_2O_5/TiO_2$  beizutragen, wurden verschieden präparierte und vorbehandelte  $V_2O_5/TiO_2$ - und  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ -Katalysatoren spektroskopisch charakterisiert. Um ein abgerundetes Bild zu erhalten, wurden neben dem reinen Trägermaterial  $TiO_2$  auch die Systeme  $P_2O_5/TiO_2$  und  $P_2O_5/V_2O_5$  untersucht.

Aus der Untersuchung des XPS-Ti2p-Signals folgte, dass Titan im verwendeten Titandioxid der Anatasmofifikation im Rahmen der Messgenauigkeit in der Oxidationsstufe +4 vorliegt. Die  $TiO_2$ -Oberfläche weist Hydroxylgruppen auf. Selbst nach ausgiebiger oxidativer und reduktiver Behandlung unter Luftausschluss verblieb noch ein Teil der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche.

Ferner ist auch Schwefel in Form von Sulfationen an der Oberfläche vorhanden.

Es stellte sich heraus, dass zwischen fünfwertigem Vanadium in  $\beta$ - $VOPO_4$  und vierwertigem Vanadium in  $(VO)_2P_2O_7$  anhand des  $V2p_{3/2}$ -Signals klar unterschieden werden kann.  $\beta$ - $VOPO_4$  und  $(VO)_2P_2O_7$  können damit als Referenzverbindungen herangezogen werden. Zusätzliche Informationen können über die O1s- und die P2p-Signale gewonnen werden. Über die Halbwertsbreite des O1s-Signals können Rückschlüsse auf die Homogenität der beobachteten Phase gezogen werden, wogegen das P2p-Signal Einblicke in den relativen Oxidationszustand des Systems erlaubt.

Im System  $V_2O_5/TiO_2$  liegt Vanadium vornehmlich als  $V^{5+}$  vor. Erhöhte Halbwertsbreiten deuten auf das Vorhandensein reduzierter Spezies in Form von  $V^{4+}$  oder gar  $V^{3+}$  hin. Wie schon beim reinen  $TiO_2$ -Trägermaterial werden auch bei  $V_2O_5/TiO_2$  durch Kalzinierung Hydroxylgruppen von der Oberfläche entfernt. Für  $V_2O_5/TiO_2$ -Proben sind sehr hohe Dispersionen für Vanadium erzielbar, wobei die Kalzinierung eine wichtige Rolle spielt. Durch Quantifizierung der Ergebnisse mit Hilfe von Modellen konnten Zahlenwerte für die prozentuale Abdeckung von  $TiO_2$  durch Vanadiumoxid ermittelt werden. Diese reichen von sehr niedrigen Werten um 6 % (physikalische Mischung, kalziniert) bis zu idealer Dispersion von 100 % für die 20 h gemahlene und anschließend kalzinierte  $V_2O_5/TiO_2$ -Probe. Ebenso erhält man hohe Dispersion bis zu 75 % mit aus Suspension oder durch Imprägnierung hergestellten Proben.

Phosphor dispergiert auf der  $TiO_2$ -Oberfläche sehr gut. Mit zunehmender Phosphorbelegung erfahren die O1s-Signale der untersuchten PTImpr-Proben eine Verschiebung und Verbreiterung, die auf erhöhte Anwesenheit von Phosphatsauerstoff schließen lassen.

Die von Hadjiivanov et al.<sup>86</sup> dokumentierte Aussage über die Monoschichtbelegung konnte für geringe Belegungen (1 Gew.%  $P_2O_5$  auf  $TiO_2$ ) bestätigt werden.

Anhand des Systems  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  wurde der Einfluss von Phosphorzusätzen auf die Oberflächenzusammensetzung des Systems  $V_2O_5/TiO_2$  untersucht. Bei den aus Suspension, durch Imprägnierung und durch Mahlung hergestellten Proben treten durch den innigen Kontakt Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten untereinander und der beiden Komponenten  $V_2O_5$

und  $P_2O_5$  miteinander auf. Kalzinierung bewirkt Veränderungen an den Katalysatoroberflächen. Nach 5 Stunden thermischer Behandlung wurden stabile  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ -Systeme erzeugt. Bei den aus Suspension hergestellten  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ -Proben konnten zwei mögliche Vorgänge bei der Dispersion der Oberflächenkomponenten auf  $TiO_2$  vorgestellt werden. Einerseits erfahren Phosphor und Vanadium unabhängig voneinander eine erhöhte Dispersion, während andererseits die Bildung einer VPO-Mischphase beobachtet wird.  $V_2O_5$ ,  $PO_x$ - und VPO-Spezies liegen nebeneinander auf der Oberfläche vor. Mahlung dagegen kann schon ohne thermische Behandlung die Bildung von VPO-Phasen hervorrufen. Es muss davon ausgegangen werden, dass durch die langandauernde Mahlung von 20 h eine sehr starke Vermengung von Vanadium und Phosphor erzeugt wird. Effekte, wie sie erst durch Kalzinierung hervorgerufen werden, können also schon durch den Energieeintrag langanhaltender Mahlung bewirkt werden. Es wurde zur Veranschaulichung der Oberflächenzusammensetzung der gemahlten Proben ein Modell für die Verteilung der Oberflächenkomponenten in Abhängigkeit von Mahldauer und Kalzinierung entworfen (Abbildung 4–20). Allgemein kann gefolgert werden, dass der Zusatz von Phosphor dabei hilft, kristallines  $V_2O_5$  „abzubauen“ und VPO-Phasen zu bilden. Es kommt zur Bildung von hoch dispersem VPO und  $VO_x$ . Dennoch bleibt ein Teil des Phosphors in Form von Phosphoroxid auf der Oberfläche bestehen.

Durch quasi in-situ Behandlung konnten neue Erkenntnisse über den Einfluss von Phosphor auf Vanadium im System  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  gefunden werden. Vanadium wird durch oxidative und reduktive thermische Behandlung in den Systemen  $V_2O_5/TiO_2$  und  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  stark beeinflusst. Es konnte erstmals festgestellt werden, dass Phosphor nicht nur Einfluss auf die Säure-Base-Eigenschaften, sondern auch auf die Redoxeigenschaften des Systems  $V_2O_5/TiO_2$  nimmt. Denn der Zusatz von Phosphor erleichtert den Wechsel der Oxidationsstufe von Vanadium im phosphorhaltigen im Vergleich zum phosphorfreien System über mehrere Redoxzyklen hinweg. Für einen technisch eingesetzten Katalysator bedeutet das eine höhere Langzeitstabilität der Redoxeigenschaften und damit der Verfügbarkeit für die Umsetzung. Über alle Redoxzyklen betrachtet nimmt die Gesamtdispersion der Oberflächenkomponenten Phosphor und Vanadium im System  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  leicht zu. Wichtig ist dabei, dass die Dispersität von  $V_2O_5/TiO_2$  stärker von der oxidativen oder reduktiven thermischen Behandlung abzuhängen scheint als die von  $5\%P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ . Der Phosphorzusatz scheint die Abhängigkeit der Vanadiumdispersion vom Oxidationszustand abzuschwächen.



## 5 Weitere Systeme

### 5.1 Das System Cu-Cr/Ce-Oxid

Ein großer Kostenfaktor bei der Herstellung von Automobilkatalysatoren sind die Materialkosten der Edelmetallkomponenten Platin, Palladium und Rhodium. Bei Pt und Rh findet ein Großteil der weltweiten Jahresproduktion ausschließlich Verwendung für Automobilkatalysatoren. So liegt der Anteil des für Automobilkatalysatoren verwendeten Palladiums bei etwa 10 % des weltweit gewonnenen Menge. Für Platin liegt dieser Wert bei über 40 % und für Rhodium sogar bei knapp 90 %<sup>111</sup>. Auf der Suche nach kostengünstigeren Alternativen versucht man deshalb neue Wege zu beschreiten. Dabei wird versucht, die Edelmetalle durch leichter zugängliche Übergangsmetalle bzw. deren Oxide zu ersetzen. Abgesehen von den niedrigeren Materialkosten ist die Herstellung von Oxidkatalysatoren einfacher zu bewerkstelligen.

Neben dem Kostenaspekt hat die Verwendung von Edelmetallen noch weitere Nachteile. Geringe Mengen an Schwefel führen bereits zu einer Vergiftung des Katalysatorsystems und damit zu einer Desaktivierung<sup>111</sup>. Ferner kann es bei hoher thermischer Beanspruchung des Katalysators zum Zusammensintern der Metallkomponenten kommen. Auch dies führt zu einer Deaktivierung des Systems. Des weiteren können unter sogenannten „lean burn conditions“, also im Magermix, bei dem ein Sauerstoffüberschuss herrscht, Stickoxide nicht zu 100 % umgesetzt werden.

Die Suche nach alternativen Katalysatoren liegt also nahe. Ein vielversprechendes System ist hierbei getragenes Kupfer-Chrom-Oxid<sup>112</sup>. Gegenstand der Untersuchungen soll in diesem Kapitel Ceroxid geträgertes Kupfer-Chrom-Oxid (Cu-Cr/CeO<sub>2</sub>) sein.

Neben dem Einsatz in einigen Oxidationskatalysatoren ist CeO<sub>2</sub> eine Schlüsselkomponente in Drei-Wege-Katalysatoren. Zum einen hat CeO<sub>2</sub> einen stabilisierenden Effekt auf Metalle der Platingruppe. Ganz allgemein wird davon ausgegangen, dass CeO<sub>2</sub> hohe Dispersionen von Metall-Aktivkomponenten auf seiner Oberfläche stabilisiert<sup>113,114</sup>. Zum anderen besitzt Ce in Ceroxid die Fähigkeit, seine Oxidationsstufe zwischen +3 und +4 hin und her zu wechseln. Unter oxidierenden Bedingungen liegt Cer vierwertig formal als CeO<sub>2</sub> vor. Tatsächlich existiert Ceroxid als CeO<sub>1,8</sub>, also mit Sauerstofffehlstellen<sup>115</sup>. Unter reduzierenden Bedingungen befindet sich Cer im dreiwertigen Zustand als Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hierin liegt seine Möglichkeit, Sauerstoff zu speichern, begründet.

Unter sauerstoffreichen Bedingungen kann Ceroxid Sauerstoff aufnehmen, unter sauerstoffarmen Bedingungen kann es Sauerstoff abgeben<sup>115</sup>.

In dem besprochenen Cu-Cr/CeO<sub>2</sub>-System übernimmt Ceroxid neben seinen Promotoreigenschaften vornehmlich die Funktion des Trägers ein.

Kupfer in oxidischer Form getragen auf Ceroxid ist wegen seiner Fähigkeit, CO und Methan zu oxidieren, eine interessante Komponente für Automobilkatalysatoren<sup>116,117</sup>. Neben seinen CO-oxidierenden Eigenschaften ist aber auch die Fähigkeit von Titanoxid oder Aluminiumoxid geträgertem Kupferoxid, CO und NO umzusetzen<sup>118,119</sup>, zu nennen.

Auf Chrom basierende Katalysatoren finden weite Anwendung in der petrochemischen Industrie. Ihre Anwendung in der Produktion von Polyethylen und der Dehydrierung von Butan zu Buten seien genannt<sup>120,121</sup>. Die Redox Eigenschaften werden hauptsächlich durch das Redoxpaar Cr<sup>VI</sup>/Cr<sup>III</sup> bestimmt. In Chromoxid liegt Chrom hauptsächlich in den Oxidationsstufe +6 (CrO<sub>3</sub>) oder +3 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vor. CrO<sub>3</sub> und Titanoxid geträgertes Chromoxid sind für die selektive katalytische Reduktion von NO mit NH<sub>3</sub> aktiv<sup>122</sup>.

Eine wichtige Vorgabe für Automobilkatalysatoren ist die thermische Stabilität bis über 1000 °C. Das binäre System Kupferoxid auf CeO<sub>2</sub> weist für eine frisch präparierte Probe eine hervorragende Dispersion der Aktivkomponente CuO auf der Ceroxidoberfläche auf. Bei etwa 600 °C jedoch sintert CuO und bildet CuO-Kristallite an der Oberfläche<sup>123</sup>. Ebenso wird für das binäre System Chromoxid auf CeO<sub>2</sub> eine hohe Chromoxiddispersion beobachtet. Aber schon bei etwa 200 °C kommt es zu einer Agglomeration von Chromoxid in Form von oberflächlichem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>123</sup>.

Kombiniert man jedoch die beiden Aktivkomponenten Kupferoxid und Chromoxid, so bilden sich Doppeloxide (CuCrO<sub>4</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuCrO<sub>2</sub>) mit Spinellstruktur bzw. spinellähnlicher Struktur. Bei Spinellen handelt es sich um Strukturen der Form AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, wobei Sauerstoff eine kubisch dichteste Packung bildet. A besetzt Tetraederlücken und B besetzt Oktaederlücken<sup>124</sup>. Sowohl CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als auch CuCrO<sub>2</sub> zeigen katalytische Aktivität für die Oxidation von CO und Buten und für die Reduktion von NO<sup>125</sup>. Damit stellen die thermisch stabilen Kupfer-Chrom-Spinelle eines der effizientesten Katalysatorsysteme für Automobilkatalysatoren dar, die nicht auf edlen Metallen

basieren<sup>126</sup>. Die Aufklärung des Systems befindet sich hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften und seiner Beschaffenheit noch in den Anfängen. Die höchste Aktivität bezüglich der CO-Oxidation zeigen Systeme, die im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C kalzinert wurden. Während Cu<sup>+</sup> für die Chemisorption von CO zuständig ist<sup>127</sup>, verhindert Cr wahrscheinlich dadurch, dass zwischen Cu und Cr Elektronentransfers stattfinden können, die Totalreduktion von Cu und moderiert somit den Redoxvorgang. Die Redoxpaare Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> und Cr<sup>VI</sup>/Cr<sup>III</sup> sollten also in sehr enger Wechselwirkung stehen.

### 5.1.1 Präparation

Während Imprägnationsmethoden für die CO-Oxidation weniger aktive, aus Einzeloxidphasen bestehende Katalysatoren liefern, überzeugte das gemeinsame Fällen aus einer wässrigen Lösung mit katalytisch sehr aktiven Proben. Als ideales Mengenverhältnis stellte sich ein angestrebtes Atomzahlenverhältnis Cu:Cr:Ce von 20:20:60 heraus<sup>128</sup>.

Die Cu-Cr/Ce-Oxid Proben (CuCrCe) wurden auf dem Wege der Copräzipitation hergestellt. Dazu wurde eine wässrige Lösung von Kupfer(II)-, Chrom(III)- und Cer(IV)nitrat (Reinheiten: 99,9, 99,9 bzw. 99 %) mit o.g. Stoffmengenverhältnis Cu:Cr:Ce vorgelegt und langsam mit wässriger Ammoniak/Wasserstoffperoxid-Lösung bis pH 10 versetzt bis vollständige Fällung aller Hydroxide eintrat. Nach der Trocknung bei 110 °C wurden die Proben 16 h bei 300, 600 bzw. 1000 °C kalziniert (CuCrCe300, CuCrCe600 bzw. CuCrCe1000). Das tatsächliche Atomzahlenverhältnis, das durch ICP-XRF Analyse bestimmt wurde, lag für die Proben aller Kalzinierungstemperaturen bei 12,8:24:63,3 für Cu:Cr:Ce<sup>123</sup>. Als grobe Näherung für die im folgenden beschriebene Diskussion der Messergebnisse soll ein Atomzahlenverhältnis von 1:2 für Cu:Cr herangezogen werden.

### 5.1.2 Zielsetzung

Röntgenbeugung und EXAFS lassen für die wie oben erwähnt präparierten Katalysatoren neben dem Träger CeO<sub>2</sub> auf die in Tabelle 5–1 aufgeführten Hauptbestandteile und deren Oxidationsstufen schließen<sup>128</sup>.



**Tabelle 5–1: Hauptkomponente und Nebenkomponenten mit Oxidationszuständen in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur**

Kalzinierungstemperatur	Hauptkomponente		Nebenkomponenten	
	Summenformel	Oxidationszustand	Summenformel	Oxidationszustand
300 °C	CuCrO <sub>4</sub>	Cu(II), Cr(VI)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(III)
600 °C	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cu(II), Cr(III)	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu(II), Cr(III)
1000 °C	CuCrO <sub>2</sub>	Cu(I), Cr(III)	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu(II), Cr(III)

Röntgenbeugung und EXAFS sind Untersuchungsmethoden für den Festkörper. Mit der Röntgenbeugung werden nur kristalline Phasen erfasst, die eine große Fernordnung aufweisen. Mit EXAFS hingegen werden alle Phasen, ob kristallin oder amorph, gemittelt detektiert. Für heterogen katalytische Prozesse ist aber die Katalysatoroberfläche entscheidend. Deshalb wurde die Röntgenphotoelektronen-spektroskopie als oberflächensensitive Methode eingesetzt. Sie ist nicht auf geordnete Phasen in der zu untersuchenden Probe angewiesen. Vielmehr kann Elementanalyse bezüglich der Oberfläche betrieben werden.

Allgemein soll erörtert werden, ob die in Tabelle 5–1 aufgezeigten Kupfer-Chrom-Phasen nicht nur bezogen auf die gesamten Partikelfestkörper, sondern auch an der Oberfläche derselben vorherrschend sind.

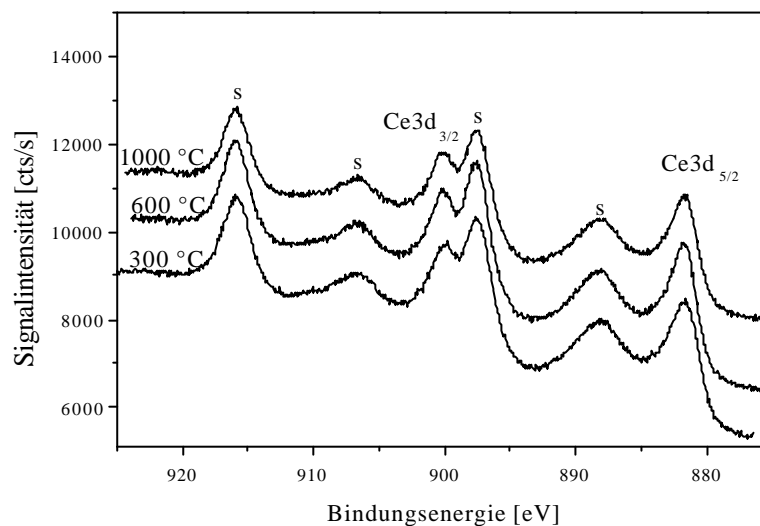
Die Fragen, die uns im Rahmen dieser Arbeit beschäftigen, sind:

- Können die durch Röntgenbeugung und EXAFS ermittelten Haupt- und Nebenphasen mit Hilfe der XPS über die Oxidationszustände bestätigt werden?
- Wie ist die Oberflächenzusammensetzung der verschiedenen kalzinierten Proben?
- Spiegelt die Oberflächenzusammensetzung die Festkörperzusammensetzung wider?

### 5.1.3 Ergebnisse und Diskussion

#### 5.1.3.1 Die Bindungsenergie

Da die C1s-Spektren, die oft zur Kalibrierung verwendet werden, aus mindestens zwei Signalen bestehen, welche nicht eindeutig zugeordnet und im Vergleich innerhalb der gemessenen Proben nicht zur Deckung gebracht werden konnten, wurden die Spektren auf das Ce3d<sub>5/2</sub>-Signal bei 881.6 eV kalibriert<sup>129</sup> (Abbildung 5–1). Dies kann vorgenommen werden, da Ceroxid durch die Kalzinierung keiner wesentlichen Veränderung bezüglich der Oxidationsstufen unterzogen wird<sup>130</sup>.



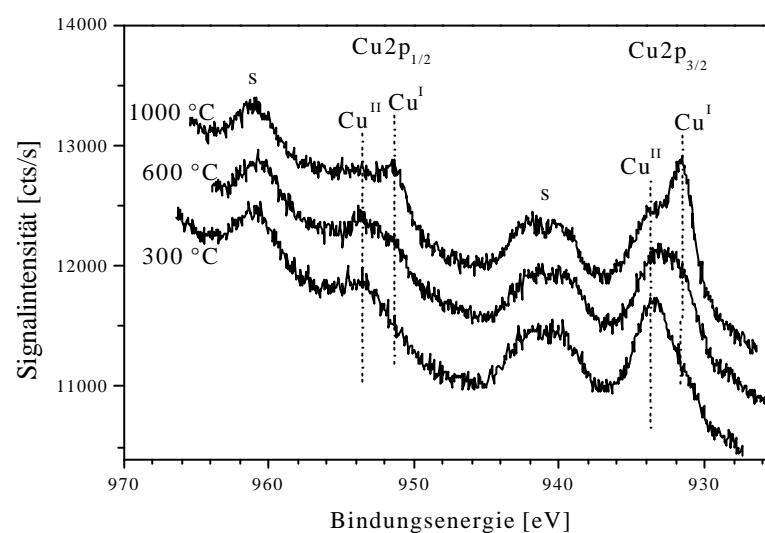
**Abbildung 5–1: XPS-Ce3d-Signale von CuCrCe300, CuCrCe600 und CuCrCe1000; s: shake-up-Satelliten**

Es ist zu erkennen, dass die Kalzinierungstemperatur bezüglich der Verteilung von Hauptemission und shake-up-Satelliten bei Ce3d keinen Einfluss hat. Lediglich die Gesamtintensität zeigt für die bei 1000 °C kalzinierte Probe einen Intensitätsrückgang, welcher aber noch weiter unten mit Hilfe der Intensitätsverhältnisse genauer diskutiert wird.

Wie bei einigen Übergangsmetallen und seltenen Erden, die ungepaarte 3d- bzw. 4f-Elektronen besitzen, werden auch bei Cer sehr starke shake-up-Satelliten beobachtet<sup>131,132</sup>.

Betrachtet man die Cu2p-Signale in Abbildung 5–2, so fallen beachtliche Veränderungen hervorgerufen durch die unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen auf.

Die bei 300 °C kalzinierte Probe zeigt das Maximum des Cu2p<sub>3/2</sub>-Signals bei 933.5 eV. Das ist in etwa die Bindungsenergie, die in der Literatur für Cu<sup>II</sup> angegeben wird<sup>133,134,135,136</sup>. Somit liegt der überwiegende Teil des Kupfers in zweiwertiger Form vor, während eine kleine Schulter auf der niederenergetischen Seite bei etwa 931 eV auf reduzierte Kupferspezies hinweist. Eine Unterscheidung zwischen Cu<sup>I</sup> und Cu<sup>0</sup> ist auf Basis der röntgenangeregten Photoemission nicht möglich<sup>137</sup>. Dass Cu<sup>II</sup> die dominante Spezies ist, wird durch das Cu2p<sub>1/2</sub>-Signal bei 953.6 eV bestätigt. Auch hier ist nur eine kleine Schulter auf der niederenergetischen Seite zu sehen. Die shake-up-Satelliten bei 942 und 962 eV sind charakteristisch für zweiwertiges Kupfer<sup>138</sup>.



**Abbildung 5–2: XPS-Cu2p-Signale von CuCrCe300, CuCrCe600 und CuCrCe1000;**

**s: shake-up-Satelliten**

Die bei 600 °C kalzinierte Probe zeigt im Vergleich zur 300 °C-Probe sehr stark verbreiterte Cu2p<sub>3/2</sub>- und Cu2p<sub>1/2</sub>-Signale (Abbildung 5–2). Diese Verbreiterung zu niedrigeren Bindungsenergien rührt größtenteils von reduzierten Kupferspezies her. Das bedeutet also, dass eine Kalzinierungstemperatur von 600 °C zu partieller Reduktion von Kupfer führt. Einhergehend mit der Abnahme von Cu<sup>II</sup> sollte auch die Intensität des shake-up-Satelliten abnehmen, denn nur Cu<sup>II</sup> erfüllt aufgrund seiner Elektronenkonfiguration die Voraussetzung dafür. Weder Cu<sup>I</sup> noch Cu<sup>0</sup> zeigen dieses

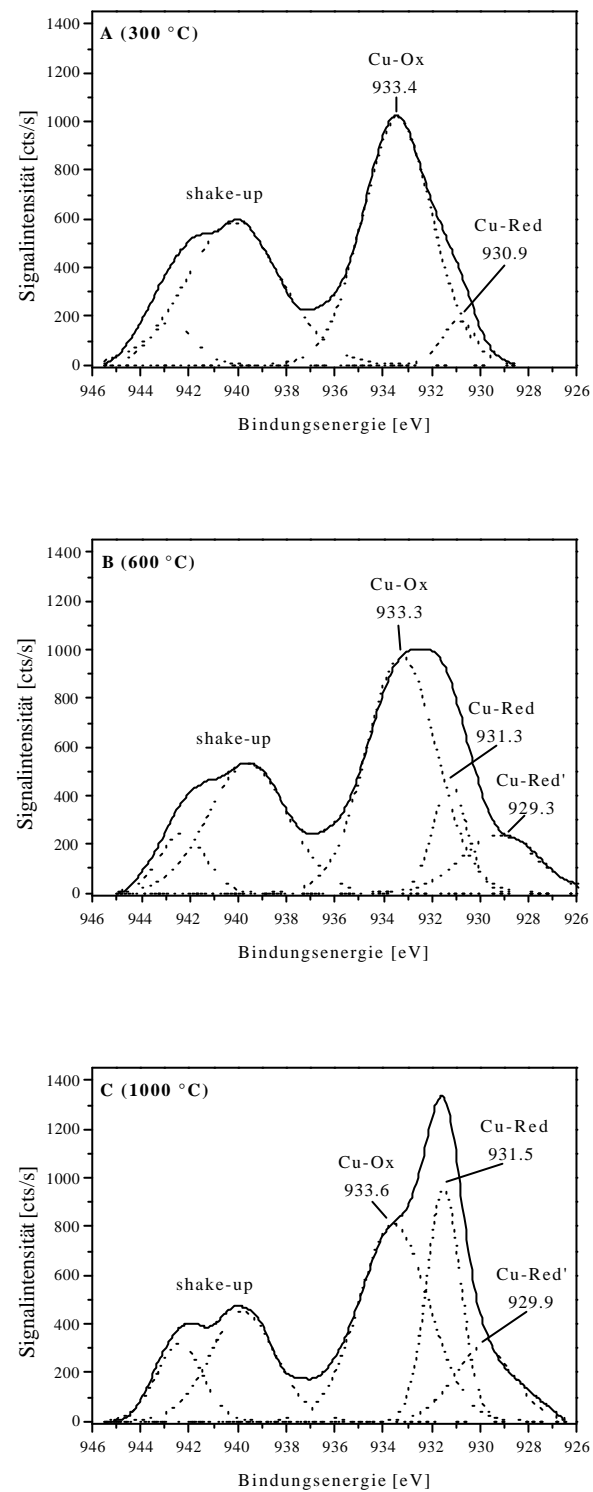
Phänomen<sup>139</sup>. Und tatsächlich wird eine leichte Abnahme der Intensität beim shake-up-Satelliten mit zunehmender Kalzinierungstemperatur beobachtet.

Die bei 1000 °C kalzinierte Probe zeigt den gleichen Trend wie die 600 °C-Probe. Es kommt zu einer weiteren Reduktion des Kupfers. Das Cu2p<sub>3/2</sub>-Signal besteht hier im Gegensatz zur 300 °C-Probe aus einem Hauptsignal bei 931.6 eV (Cu<sup>I</sup>) und einer Schulter auf der höherenergetischen Seite bei etwa 933.5 eV (Cu<sup>II</sup>).

Diese qualitativen Aussagen sollen nun quantitativ erfasst werden. Dazu wurden die Signale gefittet (vgl. Abschnitt 3.1.4).

Abbildung 5–3 A zeigt die bei 300 °C kalzinierte Probe. Neben dem shake-up-Satelliten (938 bis 945 eV) und dem Signal bei etwa 933.5 eV (Cu-Ox), das Cu<sup>II</sup> zugeordnet werden kann, ist ein kleines Signal bei etwa 931 eV (Cu-Red), welches Cu<sup>I</sup> und/oder Cu<sup>0</sup> widerspiegelt, zu erkennen. Sowohl bei der mit 600 °C (B) als auch bei der mit 1000 °C (C) kalzinierten Probe tritt eine Schulter auf der niederenergetischen Seite des Cu2p<sub>3/2</sub>-Signals auf, deren Existenz auch für die bei 300 °C kalzinierte Probe (A) nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Diese kann mit Bindungsenergien von 929.3 eV (B) bzw. 929.9 eV (C) gefittet werden (Cu-Red'). Die Bindungsenergie liegt aber zu tief, um einer reduzierten Kupferspezies zugeordnet werden zu können. Möglicherweise können inhomogene Aufladungen der Proben dieses Signal hervorrufen. Die Intensitätsverhältnisse von shake-up zu Cu-Ox ergeben für alle Proben einen Wert um 0.83. Das entsprechende Intensitätsverhältnis shake-up/Cu2p<sub>3/2</sub>-Hauptsignal liegt für reines CuO bei einem Wert von 0.55. Es ist jedoch bekannt, dass Cu<sup>II</sup> in verschiedenen Verbindungen unterschiedliche Werte für das Intensitätsverhältnis shake-up/Cu2p<sub>3/2</sub>-Hauptsignal liefert. So wurde etwa für Kupferaluminat CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ein Intensitätsverhältnis von 0.77 bestimmt<sup>138</sup>. Man kann also davon ausgehen, dass es sich bei dem unterhalb 930 eV auftretenden Signal nicht um oxidierte Cu-Spezies handeln.

Es ist auch denkbar, dass Verunreinigungen im bei der Präparation verwendeten Cer(IV)nitrat (vgl. Abschnitt 5.1.1) für das niederenergetische Signal Cu-Red' in den Spektren B und C (Abbildung 5–3) verantwortlich sind. Es ist bekannt, dass Lanthanoide in der Natur oftmals vergesellschaftet vorkommen<sup>140</sup>. Da ihre Trennung sehr aufwendig ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass neben Cer weitere Lanthanoide wie Lanthan (La), Praseodym (Pr) oder Neodym (Nd) in den Proben vorkommen. Praseodym z.B. hat eine 3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergie (intensitätsstärkstes Signal), die um 1 eV niedriger ist als die Cu2p<sub>3/2</sub>-Bindungsenergie.



**Abbildung 5–3: Angepasste Kurven an die Cu2p<sub>3/2</sub>-Signale der bei 300 °C (A), 600 °C (B) und 1000 °C (C) kalzinierten CuCrCe-Proben**

Da die Cu-Red'-Bande den oxidierten Kupferspezies nicht und den reduzierten Kupferspezies nicht eindeutig zugeordnet werden kann, wird sie in die nachfolgenden Betrachtungen nicht miteinbezogen. Die beiden Teilsignale der shake-up-Satelliten zeigen in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur unterschiedliche Intensitätsverhältnisse. Unterschiedliche Intensitätsverhältnisse der beiden Teilsignale wurden auch für CuO, welches im Vakuum langsam reduziert wird<sup>135</sup>, und für verschiedene Kupfer-Aluminium- und Kupfer-Zink-Aluminium-Oxide<sup>138</sup> beobachtet. Da die Intensität und Form der shake-up-Satelliten eines Atoms oder Ions von den nächsten Nachbarn abhängig ist<sup>136,141</sup>, können die in Abbildung 5-3 beobachteten Unterschiede mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen von Cu<sup>II</sup> in den drei Proben erklärt werden (Tabelle 5-1).

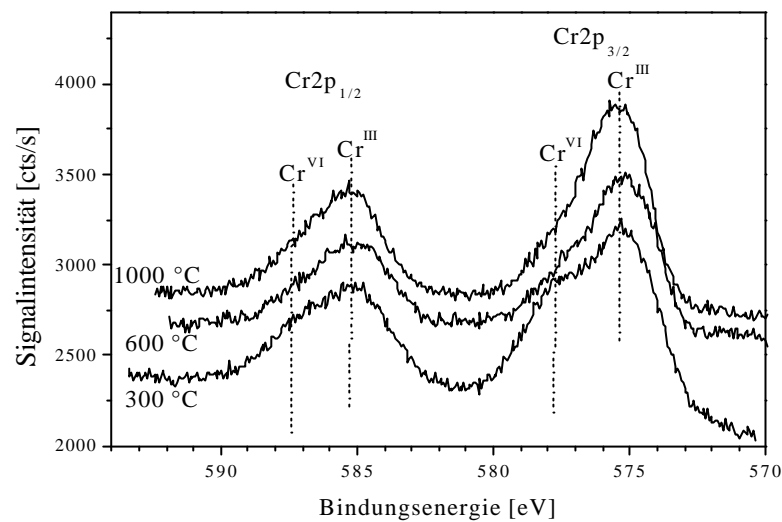
Für die Quantifizierung wurden jeweils die Integrale der angepassten Signale ins Verhältnis zum Gesamtintegral gesetzt. Bei der Bestimmung der Signalintensitäten von Cu<sup>II</sup> wurden neben den angepassten Cu-Ox-Signalen auch die shake-up-Satelliten (Abbildung 5-3) mit einbezogen. Tabelle 5-2 zeigt die Verteilung der Oxidationszustände in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur.

**Tabelle 5-2: Prozentualer Anteil von Cu<sup>II</sup> und Cu<sup>I</sup> am Cu2p<sub>3/2</sub>-Gesamtssignal**

Kalzinierungstemperatur	Cu <sup>II</sup>	Cu <sup>I</sup>
300 °C	96 %	4 %
600 °C	89 %	11 %
1000 °C	76 %	24 %

Ganz eindeutig ist die Abnahme der Cu<sup>II</sup>-Spezies von 96 % bei der 300 °C-Probe bis auf 76 % bei der 1000 °C-Probe bei gleichzeitiger Zunahme der Cu<sup>I</sup>-Spezies zu erkennen. Das festigt die Annahme der in Tabelle 5-1 gezeigten Haupt- und Nebenkomponenten. Von 300 bis 1000 °C nimmt der Anteil von zweiwertigem Kupfer immer mehr ab.

Die Cr2p-Spektren sind in Abbildung 5–4 zu sehen. Analog zu Kupfer ist auch bei Chrom mit zunehmender Kalzinierungstemperatur eine Zunahme der reduzierten Chromspezies zu beobachten.



**Abbildung 5–4: XPS-Cr2p-Signale von CuCrCe300, CuCrCe600 und CuCrCe1000**

Während die 300 °C-Probe neben dem Hauptsignal bei 575.3 eV (dreiwertiges Chrom)<sup>52</sup> noch eine bedeutende Schulter auf höherenergetischer Seite bei 578.8 eV aufweist (sechswertiges Chrom)<sup>52</sup>, ist bei der 1000 °C-Probe nur noch eine schwache, hochenergetische Schulter zu sehen. Die Cr2p<sub>1/2</sub>-Signale verhalten sich analog dazu.

Eine quantitative Auswertung der beschriebenen Beobachtungen zeigt Tabelle 5–3, welche auf den in Abbildung 5–5 gezeigten Curvefits basieren.

**Tabelle 5–3: Prozentualer Anteil von Cr<sup>VI</sup> und Cr<sup>III</sup> am Cr2p<sub>3/2</sub>-Gesamt signal**

Kalzinierungstemperatur	Cr <sup>VI</sup>	Cr <sup>III</sup>
300 °C	38 %	62 %
600 °C	22 %	78 %
1000 °C	18 %	82 %

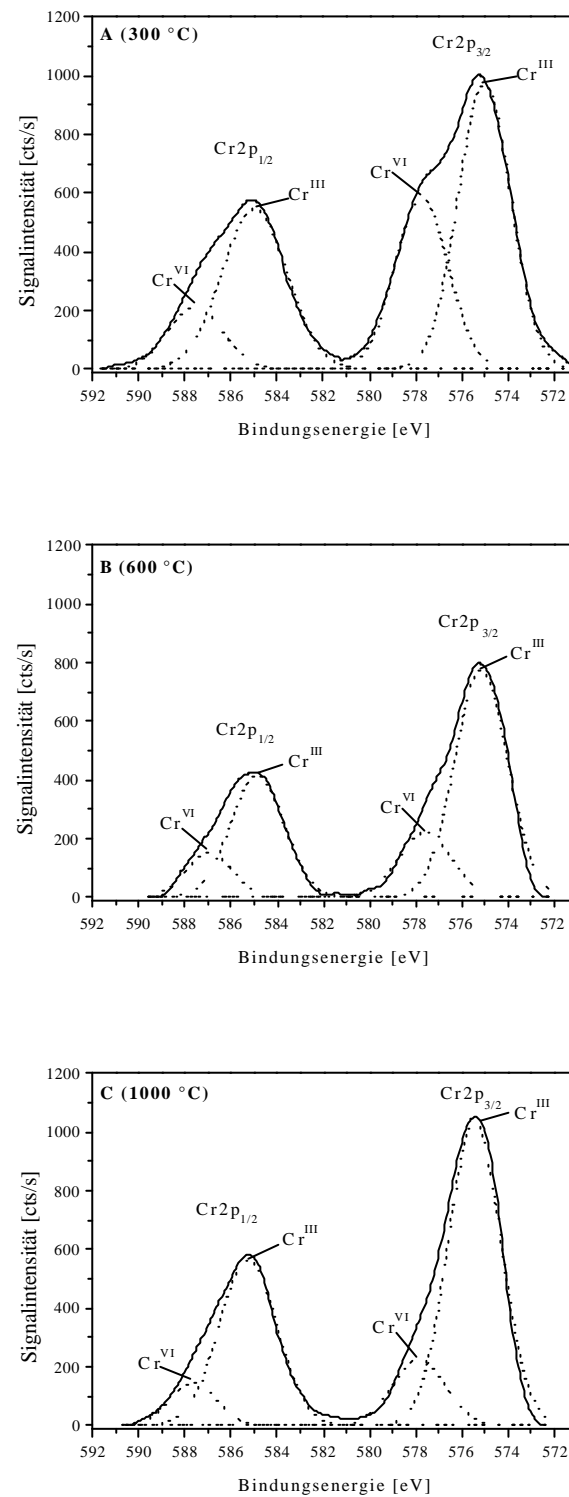


Abbildung 5–5: Angepasste Kurven an die Cr2p-Signale der bei 300 °C (A), 600 °C (B) und 1000 °C (C) kalzinierten CuCrCe-Proben



Der Anteil des sechswertigen Chroms nimmt von nahezu 40 % bei der 300 °C-Probe auf unter 20 % bei der 1000 °C-Probe ab. In Anbetracht der Tatsache, dass sich im Anfangszustand, also bei der 300 °C-Probe, zusätzlich zur Spinellphase auch Chromoxid hauptsächlich als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  befindet, ist der hohe Anfangsanteil  $\text{Cr}^{\text{III}}$  von über 60 % zu verstehen. Dies bestätigt das Vorhandensein der in Tabelle 5–1 genannten Kupfer-Chrom-Spinellstrukturen und zusätzlicher Kupfer- bzw. Chromoxide bezüglich der Oberflächenzusammensetzung, da ja mit höherer Kalzinierungstemperatur eine Abnahme der durchschnittlichen Oxidationsstufe von Chrom gefordert wird.

### 5.1.3.2 Die Signalintensitäten

Die in Tabelle 5–1 ausgehend von XRD- und EXAFS-Messungen vorgeschlagenen Strukturen beinhalten nicht nur Informationen zur Oxidationsstufe der Elemente, sondern auch zum Stoffmengenverhältnis der Komponenten. Da die Stoffmengenverhältnisse in Verbindung mit den integralen Intensitätsverhältnissen aus XPS-Messungen stehen, können hier Aussagen zur Oberflächenzusammensetzung und/oder Dispersität gemacht werden. Ferner können Modelle, wie sie in Abschnitt 3.1.5.2 beschrieben wurden, herangezogen werden, um die gemessenen Signalintensitäten bzw. deren Verhältnisse auszuwerten. Diese Ergebnisse können mit den bereits bekannten Erkenntnissen aus XRD- und EXAFS-Messungen verglichen werden.

In Tabelle 5–4 sind die gemessenen Intensitätsverhältnisse der CuCeCr-Proben aufgeführt. Da die Bildung einer Mischstruktur von Kupfer oder Chrom mit Cer vernachlässigt werden kann<sup>123</sup>, verbleiben sowohl Kupfer als auch Chrom an der Oberfläche des Ceroxids. Die Spektrenauswertung von Cu und Cr kann damit ohne Berücksichtigung eventueller Abdeckung durch oder Inkorporation in Ceroxid durchgeführt werden.

Das Cu/Cr-Intensitätsverhältnis zeigt von der 300 °C-Probe zur 600 °C-Probe einen extrem starken Anstieg von 1.63 auf 3.02. Nimmt man die weiter oben angesprochenen Komponenten (Tabelle 5–1) als Grundlage, so ist diese Tendenz nicht überraschend. Um vom  $\text{CuCrO}_4$  zum  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  zu gelangen, wird in letzterem Fall mehr Chrom gebraucht. Dementsprechend kann das Intensitätsverhältnis Cu/Cr zunehmen, wenn für die Spinellstruktur zusätzlich verwendetes Chrom, welches sich an der äußeren Oberfläche befand, in den Spinell eingebaut wird. Es ist damit nicht mehr oder nur noch teilweise als Chromoxid zum in die Spinellstruktur inkorporierten Chrom koexistent. Cu/Cr kann aber auch zunehmen, wenn sich überschüssige Kupferspezies an der

Oberfläche abscheiden. Beide Szenarien sind denkbar. Von der 600 °C-Probe zur 1000 °C-Probe nimmt das Intensitätsverhältnis Cu/Cr ab. Legt man die Bildung von CuCrO<sub>2</sub> zugrunde, so sollte der Wert von Cu/Cr wieder annähernd auf 1.63, den Wert der 300 °C-Probe, zurückgehen, da auch das Atomzahlenverhältnis von Cu/Cr im Spinell identisch ist. Tatsächlich findet man aber einen Rückgang auf 2.18. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Phasenumwandlung nicht vollständig stattfindet und damit nicht so viel Chrom als Chromoxid aus der Spinellstruktur ausscheidet wie bei der Umwandlung von 300 auf 600 °C eingebaut wurde. Es besteht auch die Möglichkeit, dass vorher abgeschiedenes Kupfer nicht wieder vollständig in die Struktur eingebaut werden kann und auf der Oberfläche verbleibt.

**Tabelle 5–4: Intensitätsverhältnisse der bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen hergestellten CuCrCe-Proben, Cu/Cr:  $I(\text{Cu}2p_{3/2})/I(\text{Cr}2p_{3/2})$ , Cu/Ce:  $I(\text{Cu}2p_{3/2})/I(\text{Ce}3d_{5/2})$ , Cr/Ce:  $I(\text{Cr}2p_{3/2})/I(\text{Ce}3d_{5/2})$ , Cu/O:  $I(\text{Cu}2p_{3/2})/I(\text{O}1s)$ , Cr/O:  $I(\text{Cr}2p_{3/2})/I(\text{O}1s)$ , Ce/O:  $I(\text{Ce}3d_{5/2})/I(\text{O}1s)$  (Beim Ce3d<sub>5/2</sub>-Signal wurden die shake-up-Satelliten nicht mit einbezogen.)**

Intensitätsverhältnisse der CuCrCe-Proben			
	300 °C	600 °C	1000 °C
Cu/Cr	1.63	3.02	2.18
Cu/Ce	0.13	0.13	0.17
Cr/Ce	0.077	0.044	0.079
Cu/O	0.60	0.74	0.71
Cr/O	0.37	0.25	0.32
Ce/O	4.80	5.58	4.08

Im Einklang damit steht die Cu/Ce-Tendenz bei Kalzinierungstemperaturen bis 1000 °C. Sie nimmt von 0.13 auf 0.17 zu und verdeutlicht damit die Tendenz, dass mehr Kupfer an der Oberfläche

detektierbar wird. Es muss aber auch die Veränderung der BET-Oberflächen berücksichtigt werden<sup>123</sup> (Tabelle 5–5). Der Träger CeO<sub>2</sub> ist bezüglich seiner Oberfläche gegenüber thermischer Behandlung nicht stabil. Die BET-Oberfläche von reinem Ceroxid nimmt von anfangs 92 m<sup>2</sup>/g auf 6 m<sup>2</sup>/g bei einer Behandlung von 1000 °C ab. Das CuCrCe-System hingegen präsentiert sich relativ stabil. Es zeigt einen weniger starken Rückgang der spezifischen Oberfläche von 44 auf 38 und von 38 auf 26 m<sup>2</sup>/g für die bei 300, die bei 600 bzw. die bei 1000 °C kalzinerte Probe.

**Tabelle 5–5: BET-Oberflächen der CuCrCe-Proben und von reinem CeO<sub>2</sub>**

Kalzinierungstemperatur	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	
	CuCrCe	CeO <sub>2</sub>
300 °C	44	92
600 °C	38 <sub>-14 %</sub>	43
1000 °C	26 <sub>-32 %</sub>	6

Die Zunahme von Cu/Ce bei der 1000 °C-Probe, obwohl vermutlich entweder Chrom wieder aus der Spinellstruktur entfernt oder Kupfer wieder teilweise in die Spinellstruktur eingebaut wird, lässt sich auf der einen Seite mit der deutlichen Zunahme des Cr/Ce-Verhältnisses von 0.044 auf 0.079 bei 1000 °C erklären. Auf der anderen Seite nimmt aber auch die Oberfläche der 1000 °C-Probe gegenüber der 600 °C-Probe um fast ein Drittel ab. In einfacher Näherung bedingen also zwei Effekte den Intensitätsrückgang der Trägerkomponente Cer gegenüber der Oberflächenkomponenten Kupfer und Chrom. Zum einen kann man von einer Zunahme der Oberflächendispersion von Kupfer und Chrom ausgehen. Zum anderen nimmt die Oberfläche des Trägers Ceroxid ab. Die beobachteten Trends bestätigen somit die Vorstellung, dass Ceroxid als inerte Träger wirkt und keine Mischstrukturen mit Kupfer oder Chrom eingeht.

Der Sauerstoffgehalt der Proben ist variabel, da er abhängig vom Oxidationszustand und damit von der Kalzinierungstemperatur ist. Die Metall-Sauerstoff-Intensitätsverhältnisse sind in Tabelle 5–4 wiedergegeben. Die Analyse der Werte ist sehr komplex.

Nimmt man in erster Näherung die Konzentration von Sauerstoff als konstant an, so wird ausgehend von der 300 °C-Probe (Ce/O: 4.80) die Bedeckung durch Oberflächenkomponenten zur 600 °C-Probe (Ce/O: 5.58) niedriger. Die starke Abnahme des Intensitätsverhältnisses zur 1000 °C-Probe hin aber lässt entweder auf eine deutlich erhöhte Abdeckung von Ceroxid durch Oberflächenkomponenten bestehend aus Kupfer-, Chrom- und Spinell-Spezies mit hoher Dispersität und/oder auf den verminderten Beitrag von Cer durch die verringerte Oberfläche des Ceroxids im Gesamtsystem schließen.

Ein anderer Interpretationsansatz ist die Berechnung des Intensitätsverhältnisses Cu/Cr für die bekannten Spinellstrukturen, deren Zusammensetzung innerhalb unterschiedlicher, angenommener Schichtdicken bzw. Partikelgrößen als homogen vorausgesetzt wird. Vergleicht man die errechneten Intensitätsverhältnisse mit den gemessenen, so sollte dies unter Einbeziehung der in Tabelle 5–1 angeführten NebenkompONENTEN unmittelbar Rückschlüsse auf die tatsächliche Oberflächenbeschaffenheit und –zusammensetzung des Systems zulassen.

Zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse Cu/Cr ist die Kenntnis der mittleren freien Weglängen  $\lambda$  von Cu $2p_{3/2}$ - und Cr $2p_{3/2}$ -Elektronen von Nöten. Diese erhält man gemäß Gleichung 8 (Abschnitt 3.1.5.2)

$$I = 0.55 \cdot a^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}}$$

und Gleichung 9 (Abschnitt 3.1.5.2)

$$\mathbf{r} \cdot A \cdot n \cdot a^3 = 10^{24} \cdot M .$$

Die Dichten sind für mehrere Spinelltypen, die aus Kupfer-Chrom-Oxiden bestehen, mit Werten zwischen 4.17 und 5.28 g/cm<sup>3</sup> angegeben<sup>142</sup>. Als Näherung wurde eine mittlere Dichte von 4.5 g/cm<sup>3</sup> (vgl. Tabelle 5–6) angenommen.

**Tabelle 5–6: Physikalische Größen und berechnete Werte;  $M$ : Molmasse,  $\rho$ : Dichte,  $n$ : Atomzahl/Molekül,  $E$ : kinetische Energie,  $\lambda$ : mittlere freie Weglänge**

Physikalische Größen und berechnete Werte			
	CuCrO <sub>4</sub>	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuCrO <sub>2</sub>
$M$ [g/mol]	179.6	231.6	147.6
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	4.17	-	5.28
$n$ (Atome/Summenformel)	6	7	4
$E_{\text{kin}}(\text{Cu}2\text{p}_{3/2})$ [eV]	552		
$E_{\text{kin}}(\text{Cr}2\text{p}_{3/2})$ [eV]	912		
$\lambda_{\text{Cu}2\text{p}}$ [Å]	13.6	14.3	15.1
$\lambda_{\text{Cr}2\text{p}}$ [Å]	17.5	18.4	19.4

Die  $\lambda$ -Werte für die Cu2p-Elektronen liegen also zwischen 13.6 und 15.1 Å. Diejenigen für Cr2p-Elektronen liegen zwischen 17.5 und 19.4 Å

Um Intensitätsverhältnisse für verschiedene Partikelgrößen bzw. Schichtdicken der Spinelle zu berechnen, wird Gleichung 17 in Anlehnung an Gleichung 7 in Abschnitt 3.1.5.2 verwendet. Gleichung 17 behandelt die Spinellphase als in ihrer Zusammensetzung homogen.

### Gleichung 17

$$\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{Cr}}} = \frac{n_{\text{Cu}} \cdot \sigma_{\text{Cu}} \cdot \frac{1}{E_{\text{kin}}(\text{Cu})} \cdot I_{\text{Cu}} \cdot (1 - e^{-\frac{d}{\lambda_{\text{Cu}} \cdot \cos \Theta}})}{n_{\text{Cr}} \cdot \sigma_{\text{Cr}} \cdot \frac{1}{E_{\text{kin}}(\text{Cr})} \cdot I_{\text{Cr}} \cdot (1 - e^{-\frac{d}{\lambda_{\text{Cr}} \cdot \cos \Theta}})}$$

mit  $n_{\text{Cu}}$  und  $n_{\text{Cr}}$ : 1, außer bei CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:  $n_{\text{Cr}} = 2$   
 $\sigma_{\text{Cu}(2\text{p}_{3/2})}$ : 16.73<sup>143</sup>

$\sigma_{\text{Cr}(2p_{3/2})}$ :	7.69 <sup>143</sup>
$E_{\text{kin}}(\text{Cu}2p)$ :	vgl. Tabelle 5–6
$E_{\text{kin}}(\text{Cr}2p)$ :	vgl. Tabelle 5–6
$\lambda_{\text{Cu}2p}$ :	vgl. Tabelle 5–6
$\lambda_{\text{Cr}2p}$ :	vgl. Tabelle 5–6
$\theta$ :	20 °
d:	Schichtdicke

Es lassen sich für verschiedene Schichtdicken bzw. Partikelgrößen d der Oberflächenspinellstrukturen die in Tabelle 5–7 angeführten  $I(\text{Cu}2p_{3/2})/I(\text{Cr}2p_{3/2})$ -Verhältnisse errechnen.

**Tabelle 5–7: Errechnete Intensitätsverhältnisse für verschiedene Spinelltypen und verschiedene Schichtdicken**

Errechnete Intensitätsverhältnisse für verschiedene Spinelltypen und verschiedene Schichtdicken			
Schichtdicke bzw. Partikelgröße d [Å]	$I(\text{Cu}2p_{3/2})/I(\text{Cr}2p_{3/2})$		
	$\text{CuCrO}_4$	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	$\text{CuCrO}_2$
5	3.45	1.73	3.46
10	3.33	1.67	3.35
20	3.14	1.58	3.17
50	2.87	1.44	2.90
100	2.80	1.40	2.81
200	2.79	1.40	2.80
300	2.79	1.40	2.80

Die Partikelgröße für die Kupfer-Chrom-Oxide wird mit Werten um  $200 \text{ \AA}$  angegeben<sup>123</sup>. Diese wurden mit Hilfe der Röntgenbeugung berechnet. Bei einer Teilchengröße von  $200 \text{ \AA}$  stellt sich gemäß Tabelle 5–7 bereits das Intensitätsverhältnis für einen unendlichen Festkörper der entsprechenden Zusammensetzung ein. Für  $\text{CuCrO}_4$  und für  $\text{CuCrO}_2$  ergeben sich damit die Cu/Cr-Werte von 2.8, für  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  der Wert 1.4 (Tabelle 5–7, grau hinterlegt).

Vergleicht man diese Werte mit den gemessenen (Tabelle 5–4), so fallen starke Diskrepanzen auf. Während das errechnete Cu/Cr-Verhältnis für  $\text{CuCrO}_4$ , welches sich bei  $300 \text{ °C}$  hauptsächlich bilden sollte, etwa 2.8 beträgt, hat das gemessene Verhältnis den Wert 1.63, also etwas mehr als die Hälfte. Das bedeutet, dass die Oberflächenzusammensetzung nicht der Festkörperzusammensetzung des reinen Spinells entspricht. Die Oberfläche weist demnach in weitaus geringerem Maße Kupfer oder in erhöhtem Maße Chrom auf als zu erwarten wäre. Dies lässt sich leicht verstehen, wenn man das Atomzahlenverhältnis Cu:Cr von  $\text{CuCrO}_4$  mit 1:1 und das Verhältnis Cu:Cr der Probenzusammensetzung von etwa 1:2 vergleicht. Nach stöchiometrischen Gesichtspunkten muss die Hälfte des Chroms in Form von Chromoxidspezies etwa als amorphes  $\text{CrO}_x$  oder auch als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mikrokristallite existieren. Dies korrespondiert mit dem zusätzlichen Vorhandensein von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wie in Tabelle 5–1 aufgeführt.

Cu/Cr zeigt bei der  $600 \text{ °C}$ -Probe einen fast doppelt so hohen gemessenen Wert wie die  $300 \text{ °C}$ -Probe. Vor dem Hintergrund, dass sich ausgehend von  $\text{CuCrO}_4$  mit einer Cu/Cr-Stöchiometrie von 1:1  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  mit einer Cu/Cr-Stöchiometrie von 1:2 bildet, ist dieser immense Anstieg zu verstehen. Nunmehr nicht mehr überschüssiges Chrom wird in die Spinellstruktur eingebaut. Somit tritt Chrom für die Detektion in den Hintergrund und mehr Kupfer an die Oberfläche. Kupfer kann nun verstärkt detektiert werden. Das Intensitätsverhältnis Cu/Cr steigt an und liegt mit einem Wert von 3.02 weit über dem errechneten Wert für  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , der bei etwa 1.4 (Tabelle 5–7) liegt. Das bedeutet, dass auf der Oberfläche mehr Kupfer als Chrom vorliegt. Das Cu/Cr-Mengenverhältnis ist also höher als für die  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -Struktur zu erwarten wäre. Denkbar ist, dass die äußersten Lagen der Oberfläche von Kupferoxid dominiert werden. Tatsächlich wurden mit Hilfe der Festkörpermethode EXAFS und XRD neben der Spinellhauptkomponente  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  auch CuO und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gefunden (Tabelle 5–1). Es muss also davon ausgegangen werden, dass sich Kupferoxid vornehmlich in der äußeren Oberfläche platziert.

Die  $1000 \text{ °C}$ -Probe zeigt wiederum einen Rückgang von 3.02 auf 2.18 für Cu/Cr. Da für diese Kalzinierungstemperatur  $\text{CuCrO}_2$  als Hauptphase gefunden wird, ist die Abnahme leicht

nachzuvollziehen, denn nun ist die Cu/Cr-Stöchiometrie wieder 1:1. Dementsprechend wird Chrom wieder vermehrt als Oxidphase außerhalb der Spinellstruktur an der Oberfläche vorgefunden. Der Wert von 2.18 bleibt weit hinter dem errechneten Wert von etwa 2.8 zurück, denn überschüssiges Chrom in oxidischer Form senkt das Intensitätsverhältnis der Spinellphase stark ab.

Um Ungenauigkeiten, die beim Zusammennehmen aller Oxidationsstufen unter Cu und Cr und der Bildung der Intensitätsverhältnisse entstehen, zu vermeiden, sollen nun die Intensitätsverhältnisse der jeweiligen Oxidationsstufen miteinander verglichen werden. Tabelle 5–8 zeigt diese.

**Tabelle 5–8: Intensitätsverhältnisse Cu/Cr bezogen auf die Oxidationsstufen von Kupfer und Chrom;  $Cu^{II}$ : Intensitätsanteil von  $Cu^{II}$  am  $Cu2p_{3/2}$ -Signal und shake-up-Satelliten,  $Cu^I$ : Intensitätsanteil von  $Cu^I$  am  $Cu2p_{3/2}$ -Signal,  $Cr^{VI}$ : Intensitätsanteil von  $Cr^{VI}$  am  $Cr2p_{3/2}$ -Signal,  $Cr^{III}$ : Intensitätsanteil von  $Cr^{III}$  am  $Cr2p_{3/2}$ -Signal; \*: Hauptkomponenten gemäß XRD- und EXAFS-Analyse (vgl. Tabelle 5–1)**

Intensitätsverhältnisse Cu/Cr bezüglich ihrer Oxidationsstufen			
	300 °C	600 °C	1000 °C
$Cu^{II}/Cr^{VI}$	4.14*	10.01	8.04
$Cu^{II}/Cr^{III}$	2.50	2.87*	1.78
$Cu^I/Cr^{VI}$	0.19	1.25	2.58
$Cu^I/Cr^{III}$	0.12	0.36	0.57*

Vergleicht man diese Intensitätsverhältnisse mit den errechneten Werten aus Tabelle 5–7 (für  $CuCrO_4$  und  $CuCrO_2$ : 2.8), so fällt auf, dass gegenüber dem Intensitätsverhältnis  $Cu^{II}/Cr^{VI}$  mit seinem Wert 4.14 für die 300 °C-Probe eine Abweichung von etwa 30 % auftritt. Dadurch, dass bei der 300 °C-Probe der  $Cu^I$ -Anteil äußerst gering ist, kann bezüglich der Oxidationsstufen davon ausgegangen werden, dass  $CuCrO_4$  als Hauptphase vorliegt. Daneben muss aus stöchiometrischen Gründen auch noch Chromoxid existieren, welches wahrscheinlich vornehmlich in der stabilen  $Cr_2O_3$ -Variante, also dreiwertig, vorliegt. Daher rührt auch das relativ niedrige  $Cu^{II}/Cr^{III}$ -Verhältnis



von 2.5. Auf den ersten Blick erscheint das  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ -Verhältnis als Indiz für die Existenz einer weiteren Spinellphase, nämlich  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , das bei der 600 °C-Probe als Hauptkomponente vorliegt. Doch beachtet man, dass große Teile des Chrom in dreiwertiger Form als Einzeloxid vorliegen, ist der Menge an tatsächlich an der Spinellphase beteiligtem dreiwertigem Chrom überaus gering. Für die 600 °C-Probe ist die Auswertung etwas komplexer. Es kommt zur Bildung von  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (vgl. Tabelle 5–1). Dadurch werden Chromoxid-Spezies in die Spinellstruktur eingebaut. Das höhere  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ -Verhältnis von 2.87 im Vergleich zum errechneten Wert von etwa 1.4 für  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  zeigt an, dass an der äußeren Oberfläche vermehrt Kupferoxid auftritt.

Dadurch dass nunmehr mehrere Phasen parallel vorliegen (Kupferoxid, Chromoxid und die Spinellphase), wird die Zusammensetzung der Verhältnisse der anderen Oxidationsstufen und deren Analyse noch komplexer. Deshalb ist es schwer, in diesem Zusammenhang Aussagen über die Existenz weiterer Phasen wie z.B. einer zusätzlichen Spinellphase zu machen. Es soll aber darauf hingewiesen werden, dass das  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ -Verhältnis das einzige Intensitätsverhältnis für die 600 °C-Probe ist (Tabelle 5–8), welches im Rahmen eines vertretbaren Fehlers einen sinnvollen Wert liefert.

Bei der 1000 °C-Probe findet erneut eine Umwandlung der Spinellstruktur zum  $\text{CuCrO}_2$  mit dem Cu:Cr-Verhältnis 1:1 statt. Dabei sollte nach Tabelle 5–7 ein Cu/Cr-Verhältnis von etwa 2.8 resultieren. Tatsächlich findet man ein diese Spinellphase betreffendes  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ -Verhältnis von 0.57 (Tabelle 5–8). Dies ist nicht überraschend, da große Teile des dreiwertigen Chroms als nicht in die Spinellphase eingebautes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  an der Oberfläche vorliegen.

#### 5.1.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt sollte erörtert werden inwieweit sich die Ergebnisse der Festkörpermethoden XRD und EXAFS mit denen der oberflächensensitiven XPS in Einklang bringen lassen oder sich unterscheiden.

Röntgenbeugung und EXAFS-Messungen hatten gezeigt, dass Kupfer und Chrom je nach Kalzinierungstemperaturen in unterschiedlichen Spinellphasen als Hauptkomponenten und in Einzeloxiden als Nebenkomponten vorliegen. Mit Hilfe von XPS-Messungen sollten diese Resultate bezüglich der Oberfläche erörtert werden.

In Bezug auf die Oxidationsstufen von Kupfer wurde festgestellt, dass mit höherer Kalzinierungstemperatur der Anteil der reduzierten Cu-Spezies zunimmt. Während bei 300 °C noch über 95 % als Cu<sup>II</sup> vorliegen, enthält eine Probe, die bei 1000 °C kalziniert wurde nur noch etwa 75 % an Cu<sup>II</sup>. Der Cu<sup>I</sup>-Gehalt steigt damit von etwa 5 % auf fast 25 % an. Bei Chrom ist eine vergleichbare Tendenz festzustellen. Der Cr<sup>VI</sup>-Anteil sinkt von etwa 40 % bei der 300 °C-Probe auf unter 20 % bei der 1000 °C-Probe. Analog dazu steigt der Cr<sup>III</sup>-Gehalt von etwa 60 % auf über 80 %. Das untermauert die Tatsache, dass bei den bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Proben unterschiedliche Spinellstrukturen als Hauptkomponenten vorliegen. Die Tendenz der gemessenen Oxidationsstufen stimmt mit den für die bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Proben geforderten Oxidationsstufen überein.

Bezüglich der Signalintensitäten konnte die Existenz der CuCrO<sub>4</sub>-Phase bei der 300 °C-Probe bestätigt werden. Bei der 600 °C-Probe findet man stöchiometrisch überschüssiges Chrom der 300 °C-Probe in die Spinellstruktur eingebaut. Trotzdem muss davon ausgegangen werden, dass neben Chromoxid vermehrt auch Kupferoxid an der äußeren Oberfläche der Probe vorkommt. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 1000 °C bildet sich eine Spinellphase der Form CuCrO<sub>2</sub>, die wiederum ein Cu/Cr-Verhältnis wie die Spinellphase der 300 °C-Probe aufweist. Während bei der 300 °C-Probe das Cu<sup>II</sup>/Cr<sup>VI</sup>-Verhältnis die Spinellhauptphase widerspiegelt, so ist es in erster Näherung bei der 1000 °C-Probe das Cu<sup>I</sup>/Cr<sup>III</sup>-Verhältnis. Ebenso weist die 1000 °C-Probe eine Koexistenz von CuCrO<sub>2</sub>, Kupferoxid und Chromoxid auf.

Die Festkörperzusammensetzung der Proben, die schon mit Hilfe von XRD und EXAFS untersucht worden war, wirkt sich logischerweise auf die XPS-Intensitätsverhältnisse aus. Erst die Kenntnis der Festkörperzusammensetzung ermöglichte es, die gemessenen XPS-Intensitätsverhältnisse zu erklären. Somit konnte rückschließend die Festkörperzusammensetzung der Proben mit Hilfe einer oberflächensensitiven XPS bestätigt werden.

Insgesamt kann nicht eindeutig gefolgert werden, ob eine erhöhte Dispersion der Oberflächenkomponenten mit erhöhter Kalzinierungstemperatur vorliegt, da sich mit der Temperatur der thermischen Behandlung eine Erniedrigung der spezifischen Oberfläche der Trägerkomponente CeO<sub>2</sub> einstellt.

## 5.2 VAPO-5 und VMgAPO-5

Aluminiumphosphate sind isoelektrisch zu Siliciumdioxid und können mit entsprechenden Templatmolekülen wie z.B. Triethylamin als Molekularsiebe hergestellt werden. AIPO-5 ist ein Aluminiumphosphat mit AFI-Struktur. Das Kanalsystem der AFI-Struktur ist eindimensional, d.h. die Kanäle verlaufen parallel zur [001]-Achse<sup>144</sup>. Die Porenöffnung des zwölfgliedrigen Ringes hat einen Durchmesser von etwa 7 Å. Neben AIPO-5 gibt es weitere Strukturen wie z.B. AIPO-11, -18, -36, -50 etc., deren Gitter sich bezüglich der Größe ihrer Porenöffnung und der Ausrichtung ihres Kanalsystems unterscheiden. Neben der eindimensionalen Ausrichtung existieren auch zwei- und dreidimensionale Kanalstrukturen. AIPO-Materialien bestehen aus Aluminium-Sauerstoff- und Phosphor-Sauerstoff-Tetraedern, wobei die Aluminium-Sauerstoff-Tetraeder einen Elektronenüberschuss ( $\text{Al}^{3+}$ ) und die Phosphor-Sauerstoff-Tetraeder einen Elektronenunterschuss ( $\text{P}^{5+}$ ) aufweisen. Da das Aluminium zu Phosphor Verhältnis 1:1 ist, sind Aluminiumphosphate im Gegensatz zu den aziden Alumosilicat-Zeoliten neutrale Materialien. Interesse wecken deshalb vornehmlich Aluminiumphosphate, bei denen Metalle in die Gitterstruktur mit eingebaut werden. Erst durch den Einbau von Übergangsmetallen wie Cobalt, Mangan, Zink oder Vanadium oder etwa auch Magnesium erhält das System nutzbare, katalytische Eigenschaften. Cobalt z.B. ersetzt als  $\text{Co}^{2+}$  isomorph ausschließlich Aluminiumionen der Molsiebstruktur<sup>145</sup> und verleiht ihr damit Brönsted azide Eigenschaften. Da Cobalt darüber hinaus Redoxeigenschaften aufweist, resultieren aus einer derartigen Substitution bifunktionale Materialien. Ähnliche Veränderungen ergeben sich beim Einbau von Vanadium in die AIPO-Struktur (VAPO), wobei jedoch wahrscheinlich Phosphor anstelle von Aluminium durch Vanadium substituiert wird (vgl. Abschnitt 5.2.1). Nach Kalzinierung sollte Vanadium in der Oxidationsstufe +5 vorliegen. Somit besitzt VAPO-5 eine weitgehend neutrale Struktur mit Redoxeigenschaften, die durch die Anwesenheit von Vanadium bedingt sind.

Durch Einbau von Fremdatomen können AIPO-Molekularsiebe also mit Funktionalitäten versehen werden.

### 5.2.1 Blick in die Literatur

Für Oxidationsprozesse in flüssiger Phase zeigt metallhaltiges  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  ( $\text{MeAPO-5}$  mit  $\text{Me} = \text{Cr}$  oder  $\text{V}$ ) Aktivität und Selektivität<sup>146,147</sup>. Problematisch für die Reaktionen ist, dass die Metallionen teilweise ausgewaschen werden und damit in flüssiger Phase für die Reaktion vorliegen<sup>148</sup>.

AlPO-5-Materialien werden auch für selektive Gasphasenoxidationen verwendet. VAPO-5 z.B. erweist sich als selektiver Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen bei 550 °C im Beisein von molekularem Sauerstoff<sup>149,150</sup>.

Eine interessante Alternative könnte die Synthese von AlPO-Materialien mit sowohl aziden als auch Redox-Eigenschaften sein. Dazu bietet sich der gleichzeitige Einbau von Magnesium und Vanadium, Silizium und Vanadium oder Titan und Vanadium in die AlPO-5-Struktur an. Im Fall von Magnesium und Vanadium als Substituenten ergibt sich eine VMgAPO-5-Struktur<sup>151</sup> mit sowohl aziden als auch Redox-Eigenschaften. Bei diesem Material wird hohe Selektivität bezüglich Ethylen bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan beobachtet<sup>151,152</sup>. Obwohl Unterschiede der Redox-Eigenschaften zwischen VAPO-5- und VMgAPO-5-Materialien berichtet wurden, konnte noch nicht genau geklärt werden, wie diese Unterschiede zustande kommen. Ihr unterschiedliches katalytisches Verhalten bei der oxidativen Dehydrierung wurde der Brönsted-Azidität von VMgAPO-5 zugeschrieben<sup>153</sup>.

Während der Oxidationsreaktion müssen Reaktanden in die Gitterkanäle eindringen. An den in das Gitter eingebauten Metallpositionen können diese dadurch umgesetzt werden, dass Veränderungen im Koordinationszustand des Metallkations stattfindet. An eben diesen Gerüst-Metallionen können die für die Reaktion wichtigen Prozesse Adsorption, Oxidation und Desorption bewerkstelligt werden<sup>145</sup>.

Es ist noch nicht eindeutig geklärt, wie der Substitutionsmechanismus durch Vanadium in Aluminiumphosphaten auf molekularer Ebene abläuft. Dies betreffend wurden unterschiedliche Möglichkeiten vorgeschlagen. Verglichen mit Silikaten und Alumosilikaten wird das Aluminiumphosphatgitter als flexibel genug erachtet, um kleine Mengen an Fremdionen aufzunehmen<sup>154</sup>. Montes et al.<sup>155</sup> und Jung et al.<sup>156</sup> schlugen eine isomorphe Substitution von Phosphor durch Vanadium vor. Im Gegensatz dazu schlugen Rigutto et al.<sup>146</sup> einen nicht vollständigen Einbau von Vanadium in das AlPO-Gitter, vor, bei dem höchstwahrscheinlich Vanadium Aluminiumplätze besetzt. Weckhuysen et al.<sup>157</sup> fanden demgegenüber keinen Beweis dafür, dass Vanadium tatsächlich durch isomorphen Einbau in das AlPO-Gitter gelangt und schlugen vor, dass Vanadium, welches Aluminium substituiert, auch Bindungen zu Phosphor aufbaut. Blasco et al.<sup>150</sup> fanden heraus, dass der Einbau von Vanadium vorzugsweise mit  $V^{4+}$ -Spezies und nicht mit  $V^{5+}$ -Spezies vonstatten geht. Dabei entstehen isolierte Vanadyl- $VO^{2+}$ -Ionen. Haanen et al.<sup>158</sup>

schlagen für geringen Vanadiumgehalt die Bildung von hauptsächlich monomerem Vanadium der Oxidationsstufe +4, welches durch Kalzinierung in  $V^{5+}$  überführt werden kann, vor. Aufgrund des großen Ladungsunterschiedes zwischen  $Al^{3+}$  und  $V^{5+}$  sollte ausschließlich eine Substitution von Phosphor stattfinden. Höherer Vanadiumgehalt kann zur Bildung von gekoppelten Vanadiumspezies (V-O-V) führen, welche dann Al-O-P-Einheiten ersetzen könnten.

### 5.2.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit werden AlPO-Proben, in deren Gitter sowohl Vanadium als auch Vanadium und Magnesium eingebaut sind, verglichen. Die angewendete Röntgenphotoelektronenspektroskopie soll dabei Aufschluss über den Oxidationszustand der beteiligten Elemente geben. Ferner sollen Vanadium und Magnesium lokalisiert werden. Die Frage, die hierbei im Vordergrund steht, ist, ob sich die Fremdionen im oder außerhalb des AlPO-Gitters befinden, also Gerüstpositionen oder Positionen außerhalb des Gerüsts einnehmen.

### 5.2.3 Proben und Probenpräparation

VAPO-5- und VMgAPO-5-Proben wurden durch Hydrothermalsynthese hergestellt<sup>159</sup>.

In Tabelle 5–9 sind die Proben, die im folgenden behandelt werden, aufgelistet. Sowohl VAPO-5 als auch die beiden VMgAPO-5-Proben sind von hoher Kristallinität bezüglich der AlPO-5-Struktur. In Tabelle 5–9 ist ihr Elementanteil an Mg und P, der durch AAS erhalten wurde, aufgeführt.

**Tabelle 5–9: verwendete Proben und deren Zusammensetzung (bestimmt durch AAS)**

Probe	Mg [mol%]	V [mol%]
VAPO-5 (kalz.)	-	1.2
VMgAPO-5 (unkalz.)	2.9	1.2
VMgAPO-5 (kalz.)	2.9	1.2

## 5.2.4 Ergebnisse und Diskussion

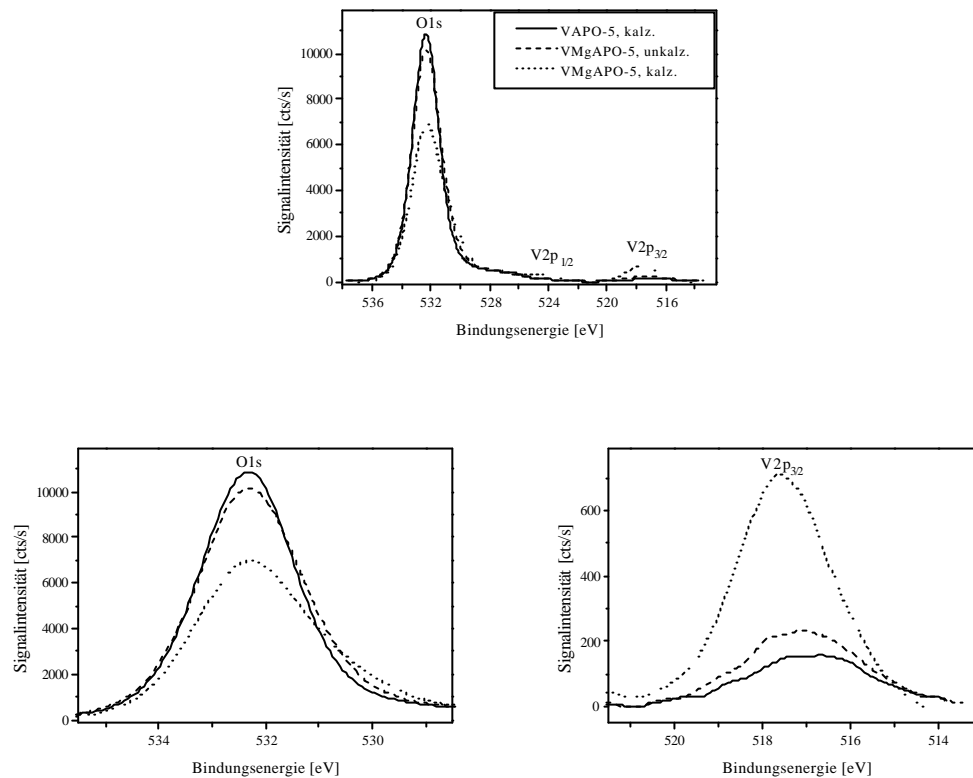
### 5.2.4.1 Die Bindungsenergie

An erster Stelle bei der Auswertung von XPS-Bindungsenergien steht wie gewöhnlich die Kalibrierung der Spektren und damit die Frage nach dem Referenzsignal. Da das C1s-Gesamtsignal aus mehreren, für jede Probe unterschiedlich intensiven Einzelsignalen besteht, ist eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale und damit eine Verwendung des C1s-Signals als Referenz nicht möglich. Es muss wie schon in den vorangegangenen Kapiteln eine interne Referenz gefunden werden. Dazu müssen grundlegende Überlegungen angestellt werden. Beim Blick in die Literatur in Abschnitt 5.2.1 wurde erwähnt, dass wahrscheinlich Aluminium des AlPO-Gitters durch Magnesium und Phosphor durch Vanadium ersetzt wird. Ob die Substitution tatsächlich vollständig oder nur teilweise stattfindet, ist an dieser Stelle nicht von Belang. Wichtig ist nur, dass sowohl bei Aluminium als auch bei Phosphor direkte Veränderungen auftreten können. D.h. Aluminium und Phosphor können außerhalb des Gitters vorliegen und durch die veränderte Umgebung eine erheblich veränderte Bindungsenergie im Spektrum anzeigen. Betrachtet man hingegen den Sauerstoff, so wird die Veränderung im Mittel nicht so gravierend ausfallen, da die Gittersauerstoffe, die ihrerseits wiederum leicht unterschiedliche Umgebungen aufweisen, in jedem Falle die Majoritätsspezies aller analysierten Sauerstoffatome widerspiegeln sollten. Aus diesem Grund erscheint es gerechtfertigt, das Maximum des O1s-Signals als Referenz für alle anderen Signale zu verwenden.

Die in diesem Abschnitt aufgeführten Spektren sind nicht normiert. Die erkennbaren Intensitätsunterschiede sind deshalb mit Vorsicht bezüglich Zu- und Abnahme zu interpretieren. In Abschnitt 5.2.4.2 wird noch detailliert auf Intensitätsveränderungen mit Hilfe von Intensitätsverhältnissen eingegangen.

An erster Stelle sollen nun die O1s-Signale und daran geknüpft die V2p-Signale der unterschiedlichen Proben verglichen werden. In Abbildung 5–6 sind die O1s-Signale der Proben VAPO-5 (kalz.), VMgAPO-5 (unkalz.) und VMgAPO-5 (kalz.) dargestellt. Ihr Maximum liegt bei 532.3 eV<sup>160</sup>. Zusätzlich sieht man auf der niederenergetischen Seite die V2p-Signale, wobei zur Analyse nur das V2p<sub>3/2</sub>-Signal verwendet wurde. Das V2p<sub>1/2</sub>-Signal liegt noch im abfallenden Signalbereich des O1s-Signals und ist deshalb schwer zu analysieren. VMgAPO-5 (unkalz.) und VMgAPO-5 (kalz.) zeigen gegenüber VAPO-5 (kalz.) ein O1s-Signal, welches auf der

niederenergetischen Seite bei 531 bis 530 eV eine Verbreiterung aufweist. Diese Verbreiterung ist bei der kalzinierten Probe etwas stärker ausgeprägt. Sie deutet auf das Vorhandensein zusätzlicher Sauerstoffspezies gegenüber VAPO-5 (kalz.) hin. Elektronen dieser Sauerstoffspezies müssen einer niedrigeren effektiven Kernladung ausgesetzt sein oder eine elektronenreichere chemische Umgebung besitzen. Im Gegenzug ist die Elektronendichte an dieser Sauerstoffspezies erhöht. Sie ist damit basischer<sup>161</sup>. Das ist leicht nachzuvollziehen, denn durch den Zusatz von Magnesium kommen tatsächlich basischere Sauerstoffspezies, welche an Magnesium koordiniert sind oder sich in dessen unmittelbarer Umgebung befinden, hinzu. Für reines MgO sind für das O1s-Signal bei Vinek et al.<sup>162</sup> Werte um 530 eV und bei Dissanayake et al.<sup>163</sup> Werte deutlich unterhalb 530 eV bei etwa 529 eV zu finden. Die O1s-Bindungsenergie für Magnesiumoxid aus eigenen Messungen lag für ein System MgO/SiO<sub>2</sub>, welches durch Imprägnierung hergestellt worden war, bei etwa 531 eV. Das bedeutet, dass die Anwesenheit von Magnesium auf alle Fälle die O1s-Bindungsenergie zu niedrigeren Werten verschieben sollte, selbst wenn keine reine MgO-Phase vorhanden ist. Die Schulter auf der niederenergetischen Seite des O1s-Signals ist also auf Sauerstoff zurückzuführen, der in der Nachbarschaft zu Magnesium zu finden ist.



**Abbildung 5–6: XPS-O1s-Signale und -V2p-Signale von VAPO-5 (kalz.), VMgAPO-5 (unkalz.) und VMgAPO-5 (kalz.)**

Deutlich zu sehen ist auch eine Verschiebung der V2p<sub>3/2</sub>-Bindungsenergie. Während diese bei VAPO-5 (kalz.), also ohne Magnesiumzusatz, bei 516.7 eV liegt, zeigen die magnesiumhaltigen Proben zu höheren Werten verschobene Bindungsenergien von 517.1 eV bei VMgAPO-5 (unkalz.) und 517.7 eV bei VMgAPO-5 (kalz.) (vgl. Tabelle 5–10).



**Tabelle 5–10: Bindungsenergien der Proben VAPO-5 (kalz.), VMgAPO-5 (unkalz.) und VMgAPO-5 (kalz.); kalibriert auf O1s**

Signal	VAPO-5 (kalz.)	VMgAPO-5 (unkalz.)	VMgAPO-5 (kalz.)
O1s [eV]	532.3	532.3	532.3
V2p <sub>3/2</sub> [eV]	516.7	517.1	517.7
Al2p [eV]	75.3	75.0	75.3
P2p [eV]	134.7	134.3	134.5
Mg2p [eV]	-	50.6	50.8

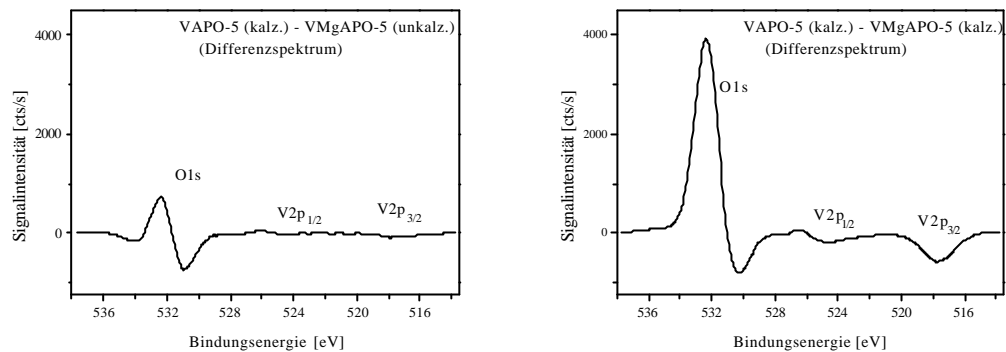
Der Unterschied zwischen VMgAPO-5 (unkalz.) und VMgAPO-5 (kalz.) kommt wahrscheinlich dadurch zustande, dass durch die thermische Behandlung der Probe noch vorhandene V<sup>4+</sup>-Spezies weitgehend aufoxidiert werden und somit die Bindungsenergieverschiebung von 0.6 eV verursacht wird. Chao et al.<sup>145,164</sup> dokumentieren bei vanadiumhaltigen Aluminiumphosphaten der AFI-Struktur (AlPO-5) bei frisch präparierten Proben die Existenz einer Vanadyl-VO<sup>2+</sup>-Spezies, die tetraedrische Plätze im AlPO-Gitter besetzt und damit z.B. Phosphor isomorph substituiert. Andererseits wird aber auch aufgezeigt, dass VO<sup>2+</sup>-Ionen innerhalb des Gitters an Hydroxylgruppen kondensiert vorliegen können. Wird jedoch kalziniert, was einer Oxidation gleichkommt, so bilden sich unter trockenen Bedingungen VO<sup>3+</sup>-Spezies wohingegen unter Anwesenheit von Feuchtigkeit die Bildung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> favorisiert ist. Für den Bindungsenergieunterschied der V2p<sub>3/2</sub>-Signale von 0.4 und 1.0 eV bei VAPO-5 (kalz.) und VMgAPO-5 (unkalz.) bzw. VMgAPO-5 (kalz.) muss der Magnesiumzusatz verantwortlich sein. Bei der Besetzung von Gitterplätzen stehen Vanadium und Magnesium in Konkurrenz<sup>159</sup>. Dabei ist es vorstellbar, dass Magnesium gegenüber Vanadium bevorzugt in das AlPO-Gitter eingebaut wird. Damit würde Vanadium im Gitter selbst keinen oder nur noch teilweise Platz finden. Die Folge wäre die Bildung von Vanadium, welches Positionen außerhalb des Gerüsts besetzt. Eine Diskussion hierüber ist in Abschnitt 5.2.4.2 bei der Behandlung der Signalintensitäten und deren Verhältnissen zu finden.

Neben den O1s- und V2p<sub>3/2</sub>-Bindungsenergien sind auch die Bindungsenergien der Al2p-, P2p- und Mg2p-Signale in Tabelle 5–10 aufgeführt. Letztere zeigen keine einheitlichen Tendenzen.

Um den Unterschied zwischen magnesiumfreier und magnesiumhaltigen Proben noch einmal explizit auszuarbeiten, sind in Abbildung 5–7 die Differenzspektren der magnesiumfreien und der magnesiumhaltigen Proben (unkalziniert und kalziniert) dargestellt.

Bei der Interpretation der Spektren muss allerdings mit gebührender Vorsicht vorgegangen werden. Bei der Erstellung von Differenzspektren müssen die Proben spektroskopisch vergleichbar sein, d.h. sie sollten gleiche Dichte und gleiche Körnung aufweisen. Da alle vermessenen Proben von hoher Kristallinität bezüglich der AlPO-5-Struktur sind (vgl. Abschnitt 5.2.3), sollte auch eine spektroskopische Vergleichbarkeit gegeben sein.

Schon bei unkalziniertem VMgAPO-5 fallen bei genauerem Hinsehen um 524 und 517 eV intensivere Vanadium-Signale auf (Abbildung 5–7). Das bedeutet, dass sich der Vanadiumanteil an der Oberfläche erhöht. Diese Tendenz lässt sich in stark ausgeprägterer Form bei kalziniertem VMgAPO-5 ausmachen. Vanadium reichert sich also an der Probenoberfläche durch Zusatz von Magnesium und zusätzlich durch den thermischen Einfluss bei der Kalzinierung an. Das O1s Signal lässt ein zusätzliches Signal im Bindungsenergiebereich von 531 bis 530 eV bei den magnesiumhaltigen Proben erkennen. Dies weist auf eine basischere Sauerstoffspezies hin, wie dies schon bei Abbildung 5–6 beschrieben wurde. Die Intensitätsunterschiede der beiden Differenzspektren im O1s-Bereich sind u.a. darauf zurückzuführen, dass die Spektren aufgrund eines fehlenden Bezugssignals nicht normiert sind. Im folgenden Abschnitt 5.2.4.2 werden die anhand der Spektren sichtbaren Tendenzen mit Hilfe von Intensitätsverhältnissen bestätigt.



**Abbildung 5–7: XPS-Differenzspektren: [VAPO-5 (kalz.) - VMgAPO-5 (unkalz.)] und [VAPO-5 (kalz.) - VMgAPO-5 (kalz.)]**

#### 5.2.4.2 Die Signalintensitäten

Im vorangegangenen Abschnitt wurde erwähnt, dass auf eine Normierung verzichtet wurde. Stattdessen werden an dieser Stelle die Intensitätsverhältnisse der unterschiedlichen Elemente untereinander verglichen, was keine Normierung voraussetzt.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich die spezifischen Oberflächen der Proben bis maximal 20 % voneinander unterscheiden. Während für VAPO-5 eine BET-Oberfläche von 277 m<sup>2</sup>/g bestimmt wurde, wurden für die kalzinierte VMgAPO-5-Probe 225 m<sup>2</sup>/g gemessen.

In Tabelle 5–11 sind die Intensitätsverhältnisse sämtlicher in den untersuchten Proben enthaltenen Elemente zueinander aufgelistet.

Das gemessene Al/P-Verhältnis liegt bei einem Wert von 0.39 bzw. 0.33. Große Veränderungen sind jedoch innerhalb der gemessenen Proben nicht auszumachen.

Die schon angesprochene Zunahme des V-Gehalts an der Oberfläche der Proben ist in besonders ausgeprägter Form zwischen VMgAPO-5 (unkalz.) und VMgAPO-5 (kalz.) anhand der Intensitätsverhältnisse V/Al und V/P besonders deutlich zu sehen. Auch zwischen VAPO-5 (kalz.) und VMgAPO-5 (unkalz.) ist eine Zunahme für V/Al und V/P, die durch die Abnahme des O/V-Verhältnisses bestätigt wird, zu verzeichnen. Mit dem Zusatz von Magnesium und insbesondere durch zusätzliche Kalzinierung steigt die Konzentration von Vanadium in oberflächennahen Bereichen sehr stark an. Der Schluss liegt nahe, dass Magnesium, speziell durch thermische Behandlung

induziert, Vanadium im AlPO-Gitter verdrängt. Vanadium setzt sich wahrscheinlich als fünfwertiges Vanadium außerhalb des Gerüsts in Form von  $V_2O_5$  an der Oberfläche ab<sup>164</sup>.

Demgegenüber nimmt naturgemäß Mg/V von 0.43 für VMgAPO-5 (unkalz.) auf 0.18 für VMgAPO-5 (kalz.) stark ab. Nichtsdestoweniger ist aber auch für Magnesium eine leichte Tendenz zur Oberfläche, hervorgerufen durch Kalzinierung, welche sich in einer leichten Zunahme von Mg/Al und Mg/P äußert, auszumachen. Das heißt, dass sich nicht nur Vanadium durch Kalzinierung massiv an der Oberfläche anreichert, sondern auch Magnesium, wenn auch in weitaus geringerem Ausmaß, nach der Kalzinierung vermehrt an der Oberfläche zu finden ist. Diese Tendenz wird auch durch die Abnahme des O/Mg-Verhältnisses widergespiegelt. Nichtsdestoweniger liegt Magnesium zu einem großen Teil als  $Mg^{2+}$  im AlPO-Gitter vor und besetzt dort Aluminium-Positionen<sup>159</sup>.

**Tabelle 5–11: Intensitätsverhältnisse Al:  $I(Al2p)$ , P:  $I(P2p)$ , V:  $I(V2p_{3/2})$ , Mg:  $I(Mg2p)$ , O:  $I(O1s)$ ,**

Intensitätsverhältnis	V APO-5 (kalz.)	VMgAPO-5 (unkalz.)	VMgAPO-5 (kalz.)
V/Al	0.46	0.85	2.91
V/P	0.18	0.28	0.97
Al/P	0.39	0.33	0.33
Mg/V	-	0.43	0.18
Mg/Al	-	0.36	0.51
Mg/P	-	0.12	0.17
(Mg+Al)/P	-	0.45	0.50
O/Al	23.3	30.7	33.0
O/P	9.12	10.08	10.96
O/V	50.5	36.2	11.4
O/Mg	-	84.5	64.4

### 5.2.5 Zusammenfassung

Ziel der XPS-Untersuchungen war es, Aufschluss über den Oxidationszustand der beteiligten Elemente zu gewinnen. Ferner sollten Vanadium und Magnesium bezüglich ihrer Position innerhalb des Gerüsts oder außerhalb des Gerüsts von AlPO lokalisiert werden.

Das O1s-Signal zeigt bei den magnesiumhaltigen Proben auf seiner niederenergetischen Seite bei 531 bis 530 eV eine Verbreiterung. Diese weist auf basische Sauerstoffspezies hin. Dieser Sauerstoff muss demnach in der Nachbarschaft zu Magnesium zu finden sein.

Aufgrund der Bindungsenergien von Vanadium konnte die Aussage gemacht werden, dass in VMgAPO-5 (unkalz.) vorhandene  $V^{4+}$ -Spezies durch thermische Behandlung (VMgAPO-5 (kalz.)) weitgehend zu  $V^{5+}$  oxidiert werden.

Anhand der Signalintensitäten und ihrer Verhältnisse konnte für VMgAPO-5 (kalz.) gefolgert werden, dass Vanadium auch außerhalb des Gitters vorkommt. Wahrscheinlich liegt es als fünfwertiges Vanadium außerhalb des Gerüsts in Form von  $V_2O_5$  an der Oberfläche vor.

## 5.3 Das System $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

### 5.3.1 Blick in die Literatur

#### 5.3.1.1 Metall-Träger-Wechselwirkung

Es wurde ursprünglich davon ausgegangen, dass alle Trägermaterialien für Katalysatoren als inert angesehen werden können. Doch stellte sich heraus, dass Veränderungen in der Zusammensetzung der Träger Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften der getragenen Metalle, welche die Aktivkomponente des Katalysators ausmachen, hervorrufen können<sup>165</sup>. Diese Erscheinungen werden mit unterschiedlich ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen dem getragenen Metall und unterschiedlichen Trägern erklärt<sup>56,166</sup>. Sowohl Größe und Form der getragenen Metallpartikel als auch deren elektronische Eigenschaften können durch das Trägermaterial beeinflusst werden<sup>165</sup>.

WMSI (weak metal support interaction), also schwache Wechselwirkung zwischen Träger und getragendem Metall, herrscht bei Trägern wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  oder  $\text{ZrO}_2$  vor<sup>167</sup>.

MMSI (mittlere Metall-Träger-Wechselwirkung), also etwas stärkere Wechselwirkungen als bei den WMSI-Trägern, tritt bei Metallpartikeln auf z.B. zeolithischen Trägern auf. Dabei wird unter anderem von schwachem Elektronentransfer von geträgertem Metall auf den Träger ausgegangen<sup>167</sup>.

SMSI (strong metal support interaction) kann durch hohe Reduktionstemperaturen (über  $450\text{ °C}$ ) bei Metall-Träger-Systemen mit reduzierbaren Trägeroxiden wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oder  $\text{V}_2\text{O}_3$  erzielt werden. Diese starken Wechselwirkungen können zum einen durch Elektronentransfer vom Träger auf das Metall erklärt werden<sup>168,169</sup>. Zum anderen kann es zur Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen Metall und Träger kommen<sup>56</sup>. Es wird auch berichtet, dass die Metallpartikel teilweise in den Träger eingebettet werden oder auch von diesem bedeckt werden<sup>170</sup>.

#### 5.3.1.2 $\text{SiO}_2$

Amorphe Siliciumoxide werden wegen ihrer hohen spezifischen Oberfläche oftmals als Trägermaterialien für katalytisch aktive Metalle eingesetzt<sup>171</sup>. Verschiedene Parameter des Siliciumoxids wie z.B. spezifische Oberfläche, Porenvolumen, Porengröße und Teilchengröße können bei der Herstellung bis zu einem gewissen Grad eingestellt werden. So kann  $\text{SiO}_2$  etwa durch Fällung aus Lösungen hergestellt werden. Silicagele hingegen werden durch Kondensation von

$\text{Si(OH)}_4$  unter kontrollierten Bedingungen erzeugt. Dabei können Teilchen kolloidaler Größe erhalten werden. Pyrogene Siliciumoxide werden durch Verbrennung von  $\text{SiCl}_4$  in Wasserstoff und Sauerstoff erhalten. Diese Aerosile bestehen aus sehr reinen Siliciumdioxidprimärteilchen mit einer oft porenfreien Oberfläche und einer geringen Anzahl von Silanolgruppen pro Oberflächeneinheit.

Mikroporöse Siliciumoxide werden in der Chromatographie eingesetzt. Auch als Füllmaterial in Kunststoffen und Farben werden Siliciumoxide verwendet. Ferner sind sie in pharmazeutischen Produkten zu finden.

$\text{SiO}_2$  zählt in der heterogenen Katalyse zu den inerten Trägermaterialien. Katalytisch aktive Komponenten werden häufig aus wässriger Lösung aufgebracht. Dabei finden Austauschprozesse statt, bei denen die sauren oder basischen Eigenschaften des Trägeroxids eine entscheidende Rolle spielen<sup>172,173</sup>. Beim sauren  $\text{SiO}_2$  spielen die Oberflächen-Silanolgruppen eine wichtige Rolle.

Kristallines Siliciumdioxid wird als Quarz bezeichnet. Er besteht in den bei Normalbedingungen thermodynamisch stabilen Varianten aus einem dreidimensionalen Netzwerk von siliciumzentrierten Tetraedern, die sämtlich über die Sauerstoffecken miteinander verknüpft sind<sup>174</sup>. Auch bei amorphem Siliciumdioxid wie den Kieselgelen liegen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder als Grundstruktureinheiten vor.

$\text{SiO}_2$  ist ein Träger mit schwachen Metall-Träger-Wechselwirkungen (WMSI).

### 5.3.1.3 $\text{TiO}_2$

In erster Linie ist  $\text{TiO}_2$  ein ausgezeichnetes Weißpigment mit sehr hohem Aufhell- und Deckvermögen. Die meisten handelsüblichen Weißpigmente bestehen deshalb aus  $\text{TiO}_2$ . Neben seinem Einsatz in Kosmetika und pharmazeutischen Spezialitäten wird  $\text{TiO}_2$  auch in der Lebensmittelindustrie z.B. zur Umhüllung von Salami verwendet. In der Chemie dient  $\text{TiO}_2$  als Träger für Katalysatoren oder als Katalysator selbst.

Über die Modifikationen und die Struktur von  $\text{TiO}_2$  wurde schon in Kapitel 4.4.1 berichtet.

$\text{TiO}_2$  ist ein Träger mit SMSI, also starken Metall-Träger-Wechselwirkungen (vgl. Abschnitt 5.3.1.1). Platin z.B. zeigt eine thermisch stabilere Dispersion auf  $\text{TiO}_2$  als auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oder Graphit<sup>175</sup>.

#### 5.3.1.4 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

Um Katalysatorträger zu modifizieren werden oftmals Additive zugegeben oder gemischte Trägermaterialien verwendet<sup>176</sup>. So können Eigenschaften von zwei verschiedenen Materialien kombiniert werden. Verwendet man beispielsweise weitgehend inerte Träger wie etwa SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit hohen spezifischen Oberflächen und bringt möglichst hoch dispers eine zweite Komponente in Form eines Übergangsmetalloxids auf, so können dadurch Ankerstellen für die in einem weiteren Schritt unter milderer Bedingungen aufgebrauchte Aktivkomponente etwa in Form von Platin oder Palladium erzeugt werden. Man kann damit eine hohe spezifische Oberfläche, die vom inerten Träger herrührt, mit dem SMSI-Effekt, der auf das Übergangsmetalloxid zurückgeht, kombinieren. Die Wechselwirkung des Übergangsmetalloxids mit dem getragenen Metall und deren relativ großer Abstand auf der Katalysatoroberfläche sollen die Stabilisierung kleiner Metallpartikel unterstützen<sup>176,177</sup>. Diese Eigenschaft von Trägerpromotoren wird auch als „chemical glue“ bezeichnet.

Abgesehen von veränderten Trägereigenschaften können die oxidgetragenen Übergangsmetalloxide ihrerseits auch ohne zusätzliche Metallkomponente bereits katalytische Eigenschaften aufweisen.

Das unpromotierte System TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> wird bei der Ethylenpolymerisation verwendet<sup>178</sup>. Auch dient es als Katalysator zur Herstellung von Epoxiden. In verschiedenen Reaktionen wird es als Photokatalysator eingesetzt<sup>179,180</sup>.

Viel häufiger findet aber TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> als kombiniertes Trägersystem vielseitigen Einsatz. So dient das System V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickoxiden mit Hilfe von Ammoniak<sup>181,182,183</sup>.

Neben verschiedenen Gasreinigungsverfahren wird das System Pt/Pd/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> zur katalytischen Abgasbehandlung durch Oxidation von organischen Verbindungen und von CO<sup>184</sup> verwendet. Katalysatoren zur Ozonspaltung können aus Übergangsmetallen, die auf das Trägermaterial TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> aufgebracht sind, bestehen<sup>185</sup>. Auch die katalytisch oxidative Behandlung von Abwasser ist dokumentiert.

Je nach Präparationsmethode werden verschiedene Grenzwerte der Monolagenbelegungen von TiO<sub>2</sub> auf SiO<sub>2</sub> dokumentiert. Tan et al.<sup>186</sup> präparieren das binäre System durch „Incipient Wetness Impregnation“ mit TiCl<sub>4</sub> in wasserfreiem Ethanol auf getrocknetes Siliciumdioxid (398 m<sup>2</sup>/g) und



erreichen dabei einen maximalen Monolagenwert von  $3.0 \cdot 10^{-4}$  g TiO<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>, der etwa 31 % der vollen Monobelegung von  $9.8 \cdot 10^{-4}$  g/m<sup>2</sup> entspricht<sup>187,188,189</sup>. Es muss dabei aber berücksichtigt werden, dass das verwendete Siliciumdioxid zwar bei 500 °C kalziniert, aber nicht im Vakuum vorbehandelt wurde, wie dies in den hier gezeigten Experimenten der Fall ist (vgl. Abschnitt 5.3.3). Tan et al.<sup>186</sup> gehen deshalb von einer Silanolgruppendichte von 4.5 OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup> aus<sup>190</sup>, welche auf Grund ihrer Ankermöglichkeit für das verwendete TiCl<sub>4</sub> der limitierende Faktor bezüglich der Ausbildung von monolagenverteiltem TiO<sub>2</sub> auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche sein sollte. Srinivasan et al.<sup>191</sup> erreichen mit dem Precursor Ti(IV)tert-Butoxid in THF Werte von etwa  $9.6 \cdot 10^{-5}$  g TiO<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub> (300 m<sup>2</sup>/g), was in etwa 0.7 Titanatome pro nm<sup>2</sup> entspricht. Wird angenommen, dass ein Titanalkoholat genau eine Silanolgruppe besetzt, bedeutet das in erster Näherung eine Anzahl von 0.7 OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup>. Unter Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel erreichten McDaniel et al.<sup>192</sup> Werte von bis zu  $3.98 \cdot 10^{-4}$  g TiO<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub> (3.0 Titanatome pro nm<sup>2</sup> oder entsprechend 3.0 OH-Gruppen pro nm<sup>2</sup> SiO<sub>2</sub>), was etwa 30 % der idealen, maximalen Monobelegung von  $1.4 \cdot 10^{-3}$  g/m<sup>2</sup> entspricht.

Normalerweise bevorzugt Titan in vierwertiger Form die Sechsfachkoordination, selbst wenn es auf einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche vorliegt<sup>193</sup>. Es wurde aber auch in vierfach koordinierter Form bei niedrigen TiO<sub>2</sub>-Beladungen gefunden. Für mittlere Belegungen kommt es auch zur Ausbildung einer zweidimensionalen Schicht, in welcher Titan teilweise fünffach koordiniert ist<sup>194</sup>. Dabei kommt es zur Bildung von Si-O-Ti Bindungen<sup>194</sup>, in denen Titan einer stark veränderten Umgebung verglichen mit reinem TiO<sub>2</sub> ausgesetzt ist. Bei hohen Temperaturen bilden sich nicht etwa Titan-Silicium-Mischoxide, sondern es kommt zur separaten Agglomeration von TiO<sub>2</sub><sup>193</sup>. Durch Reduktion mit Wasserstoff werden auch Ti<sup>3+</sup>-Spezies an der Oberfläche gebildet<sup>195</sup>.

### 5.3.2 Zielsetzung

Es steht außer Zweifel, dass binäre, oxidische Systeme sowohl als katalytische Materialien an sich als auch als modifizierte Trägersysteme von großer Bedeutung sind. Deshalb ist es wichtig zu verstehen, wie sich die beiden Komponenten im Zusammenspiel miteinander verhalten. Im Rahmen dieser Arbeit soll aufgezeigt werden, wie bei der verwendeten Präparationsmethode Belegung und Kalzinierungstemperatur Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit des binären Systems TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nehmen.

### 5.3.3 Die Proben und deren Präparation

Das für die Herstellung von  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  verwendete Siliciumdioxid stammt aus einer einheitlichen Produktionscharge der BASF AG. Das ursprünglich in Form von Pellets vorliegende Material wurde zerstoßen und gesiebt. Für die Präparation wurde ausschließlich die Siebfraktion mit einer Teilchengröße von 250-500  $\mu\text{m}$  verwendet. Die spezifische Oberfläche wurde zu 193  $\text{m}^2/\text{g}$  bestimmt. Das  $\text{SiO}_2$  wurde 8 h bei 600 °C kalziniert und anschließend für weitere 3 h bei 450 °C im Vakuum ausgeheizt, bevor unter Stickstoffatmosphäre THF als Lösungsmittel und die entsprechende Menge an  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  zugegeben wurde. Nach 30 min Rühren wurde nur das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach der Hydrolyse an Umgebungsluft wurden die Proben bei 200 °C getrocknet und anschließend bei 600 °C kalziniert.

Für **Probenreihe A** wurden  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Proben mit 11 verschiedenen Titanbelegungen hergestellt (0.72, 1.39, 1.82, 2.12, 2.48, 2.93, 3.96, 4.27, 14.37 und 10.08 Gew.%  $\text{TiO}_2$  bezogen auf  $\text{SiO}_2$ ), um ein möglichst weites Spektrum an Belegungen zu erzielen. Die angegebenen Belegungen wurden per Elementaranalyse bestimmt. Da die spezifische Oberfläche des verwendeten Siliciumdioxids bei der thermischen Behandlung, wie sie im Rahmen der Probenpräparation durchgeführt wurde, konstant bleibt<sup>196</sup>, muss sie bei der Auswertung der Intensitätsverhältnisse in Abschnitt 5.3.4.2 nicht berücksichtigt werden.

Für **Probenreihe B** wurde eine  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Probe mit einer Belegung von 1 Gew.%  $\text{TiO}_2$  präpariert und bei unterschiedlichen Temperaturen (600, 800 und 1000 °C) kalziniert, wobei das eingesetzte  $\text{SiO}_2$  schon bei 1000 °C an Luft vorbehandelt worden war und deshalb nur noch eine Oberfläche von etwa 90  $\text{m}^2/\text{g}$  aufwies. Dementsprechend betragen die spezifischen Oberflächen der bei 600 und 1000 °C hergestellten  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Proben 91 bzw. 76  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### 5.3.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Spektren wurden wie schon in den vorangegangenen Kapiteln nicht auf das  $\text{C}1\text{s}$ -Signal kalibriert. Da das Trägermaterial  $\text{SiO}_2$  ist und zum Großteil unverändert bleiben sollte, bietet sich als Referenz das  $\text{Si}2\text{p}$ -Signal an<sup>195</sup>. Alle Spektren wurden also auf das  $\text{Si}2\text{p}$ -Signal bei 103.4 eV kalibriert<sup>194</sup>.

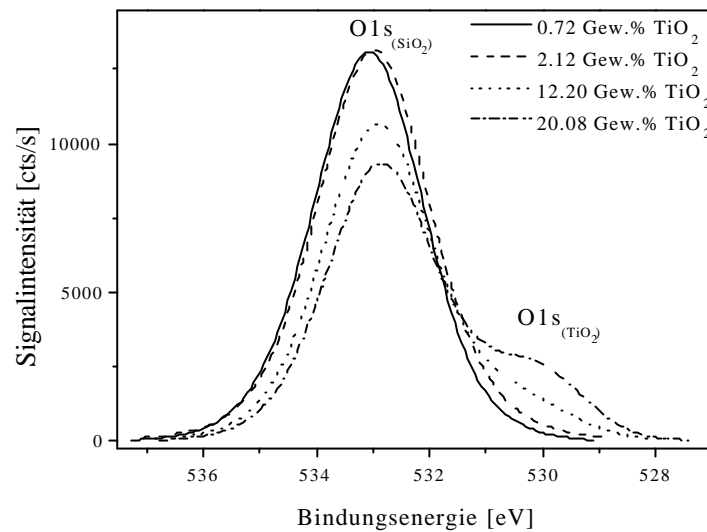
### 5.3.4.1 Die Bindungsenergie

Betrachtet man zuerst die Bindungsenergien der 11 Proben umfassenden Probenreihe A (Tabelle 5–12), so fällt ein schwacher Abfall der O1s-Bindungsenergie und ein starker Abfall der Ti2p<sub>3/2</sub>-Bindungsenergie mit zunehmender Belegung auf. Eine graphische Aufbereitung dieser Daten findet sich in Abbildung 5–10.

**Tabelle 5–12: XPS-O1s-, -Ti2p<sub>3/2</sub>- und -Si2p-Bindungsenergien der Probenreihe A**

TiO <sub>2</sub> -Belegung [Gew.%]	0.72	1.39	1.82	2.12	2.48	2.93	3.69	4.27	12.20	14.37	20.08	TiO <sub>2</sub>
O1s [eV]	533.1	533.0	532.9	532.9	532.9	532.9	532.9	532.9	532.9	532.9	532.8	530.1
Ti2p <sub>3/2</sub> [eV]	460.4	460.0	459.8	459.7	459.7	459.6	459.7	459.4	459.1	458.8	458.9	458.8
Si2p [eV]	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	-

Da das O1s-Signal von Siliciumdioxid dominiert wird, erfährt dieses Signal bezüglich seines absoluten Maximums keine große Veränderung. Die Bindungsenergie von etwa 533 eV kann eindeutig Siliciumdioxidsauerstoff zugeordnet werden<sup>193,197</sup>. Betrachtet man allerdings das gesamte O1s-Spektrum in Abbildung 5–8, so wird für höhere TiO<sub>2</sub>-Belegungen eine Schulter bei etwa 530 eV beobachtet. Diese kann dem Sauerstoff des TiO<sub>2</sub> zugeordnet werden, denn in Kapitel 4.4.2 wurde die Bindungsenergie des Titandioxidsauerstoffs bei 530.1 eV gemessen (vgl. auch Tabelle 5–12).

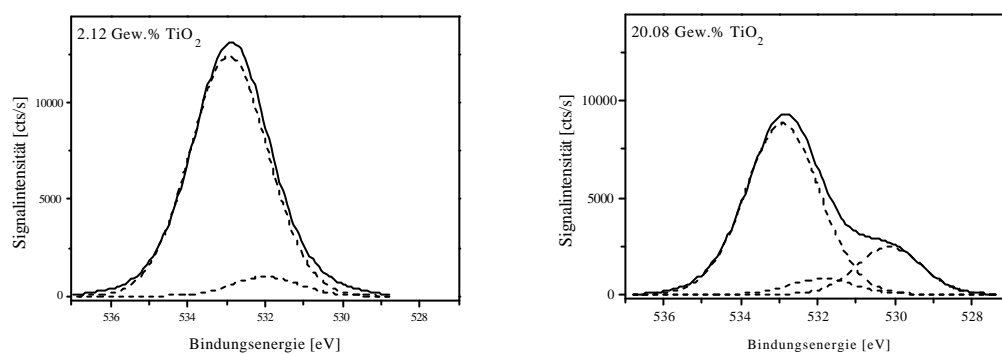


**Abbildung 5–8: XPS-O1s-Spektren von ausgewählten  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Proben**

Selbst bei kleinen  $\text{TiO}_2$ -Belegungen kann eine Verbreiterung des O1s-Signals beobachtet werden. Nach Lassaletta et al.<sup>197</sup>, die ähnliche Experimente an dünnen  $\text{TiO}_2$ -Filmen auf  $\text{SiO}_2$ -Substraten durchführten, liegt neben dem  $\text{SiO}_2$ -Sauerstoff (Bindungsenergie ca. 533 eV), der auf Si-O-Si Bindungen zurückgeführt werden kann, und  $\text{TiO}_2$ -Sauerstoff (Bindungsenergie ca. 530 eV), der auf Ti-O-Ti Bindungen basiert, noch eine weitere Sauerstoffspezies auf der Oberfläche vor. Sauerstoff, der sowohl über Silicium als auch über Titan gebunden ist (Si-O-Ti), wird mit einer Bindungsenergie zwischen dem  $\text{SiO}_2$ -Sauerstoff und dem  $\text{TiO}_2$ -Sauerstoff angegeben. Aus (Abbildung 5–9) kann diese Beobachtung anhand des Vergleichs der angepassten Kurven an die O1s-Spektren bei niedriger und hoher  $\text{TiO}_2$ -Belegung auch für reale Pulverproben bestätigt werden.

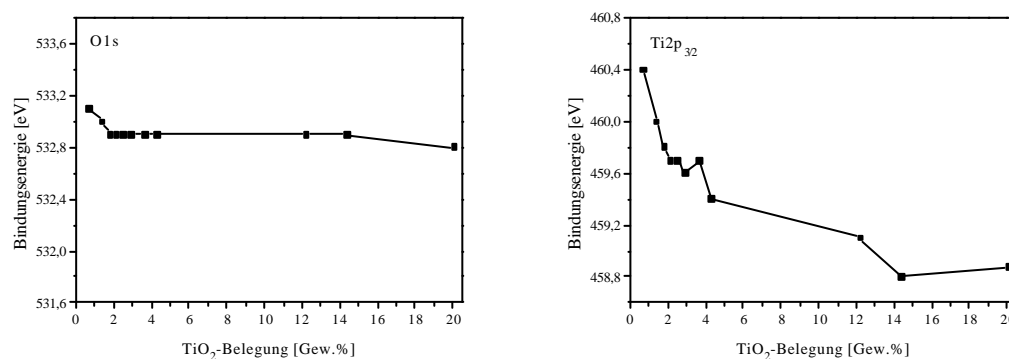
Deutlich zu sehen ist neben dem Signal bei 533 und 530 eV ein weiteres Signal bei etwa 532 eV. Dieses entspricht in Modellsystemen dem Sauerstoff, der an der Grenzfläche zwischen Siliciumdioxid und Titandioxid sitzt und damit sowohl Bindungen zu Silicium als auch Bindungen zu Titan bildet. Für Pulverproben, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, ist zu beachten, dass Titan bei der gewählten Präparationsmethode an Silanolgruppen kondensiert und seinerseits auch OH-Gruppen bilden kann. Die O1s-Bindungsenergie für OH-Gruppen verschiebt sich im Vergleich zum reinen Oxidsauerstoff zu höheren Werten. Das O1s-Signal bei etwa 532 eV kann also einerseits von Si-O-Ti-Gruppierungen und andererseits von OH-Gruppen, welche an Titan koordiniert sind,

herrühren. Das Auftreten einer Schulter bei 530 eV für höhere  $\text{TiO}_2$ -Belegungen lässt auf eine veränderte Oberflächenspezies schließen (Abbildung 5–8 und Abbildung 5–9). Während bei niedrigen Belegungen bis etwa 3 Gew.% ein inniger Kontakt zwischen Träger und getragener Komponente zur Bildung von Si-O-Ti Bindungen führt, findet man bei höheren Belegungen in zunehmendem Maße Sauerstoffspezies, die ausschließlich auf Ti-O-Ti Bindungen zurückgehen.



**Abbildung 5–9: Angepasste Kurven an die O1s-Signale von zwei Proben der Probenreihe A mit den unterschiedlichen Belegungen 2.12 und 20.08 Gew.%  $\text{TiO}_2$**

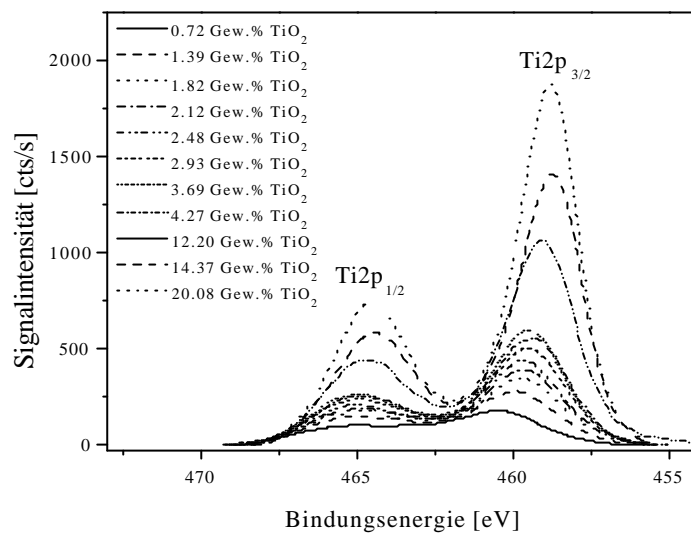
Die Abnahme der  $\text{Ti}2p_{3/2}$ -Bindungsenergie mit der  $\text{TiO}_2$ -Belegung beläuft sich auf etwa 1.5 eV. Für die niedrigste Belegung liegt die Bindungsenergie bei 460.4 eV wohingegen bei den hohen Belegungen bis zu 20 Gew.%  $\text{TiO}_2$  Bindungsenergien von unter 459 eV gemessen wurden (Abbildung 5–10).



**Abbildung 5–10: Veränderung der O1s- und der  $\text{Ti}2p_{3/2}$ -Bindungsenergie mit der  $\text{TiO}_2$ -Belegung**

Dies entspricht in etwa dem Wert für reines  $\text{TiO}_2$  mit einer Bindungsenergie von 458.8 eV (Tabelle 5–12). Man kann diese Veränderung der Bindungsenergie im Zusammenhang mit den Elektronegativitäten von Si und Ti betrachten. Nach Pauling hat Silicium eine Elektronegativität von 1.9, während Ti eine Elektronegativität von 1.5 besitzt<sup>89</sup>. Das bedeutet, dass die Si-O Bindung kovalenteren Charakter besitzt als die Ti-O Bindung. Oder umgekehrt besitzt die Ti-O Bindung stärker ionischen Charakter als die Si-O Bindung. Für den Sauerstoff bedeutet das im Falle der Bindung zu Silicium einen weniger stark negativen Charakter als in der Bindung zu Titan und damit eine höhere Bindungsenergie in Verbindung mit Silicium und eine niedrigere in Verbindung mit Titan. Diese Tendenz ist in Tabelle 5–12 aufgrund der quantitativen Dominanz des an Silicium gebundenen Sauerstoffs gegenüber Titandioxidsauerstoff nur schwach ausgeprägt über die Bindungsenergiemaxima zu beobachten. Anhand der O1s-Spektren (Abbildung 5–8 und Abbildung 5–9) kann hingegen eine signifikante Schulterbildung beobachtet werden, die auf das Vorhandensein von Sauerstoff, der an Titan koordiniert ist, zurückzuführen ist. Für Titan ist dieses Phänomen anhand der Bindungsenergiemaxima sehr deutlich ausgeprägt. Für kleine  $\text{TiO}_2$ -Belegungen kann von innigem Kontakt zwischen Titanoxid und Siliciumoxidoberfläche ausgegangen werden. Das bedeutet, dass sich an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen Si-O-Ti Bindungen ausbilden können. Diese über Siliciumdioxidsauerstoff gebundenen Titanspezies werden eine höhere Bindungsenergie zeigen als Titan, welches sich an einem  $\text{TiO}_2$ -Festkörper befindet. Ebenso zeigt Oberflächen-Titan, an welches OH-Gruppen koordiniert sind, eine höhere Bindungsenergie verglichen mit Titan in  $\text{TiO}_2$ . Eben diese Beobachtung wird gemacht (Abbildung 5–11). Während die Bindungsenergie von  $\text{Ti}2p_{3/2}$  für die niedrigste  $\text{TiO}_2$ -Belegung bei 460.4 eV liegt, werden bei hohen Belegungen Werte unterhalb 459 eV gemessen (Abbildung 5–10). Diese Werte tendieren stark in Richtung der in der Literatur dokumentierten Werte für reines  $\text{TiO}_2$  mit Werten zwischen 458.0<sup>198</sup> und 458.8 eV<sup>52</sup>. Es kann also auch hieraus geschlossen werden, dass für kleine Belegungen für die Mehrzahl der Titanatome ein inniger Kontakt mit der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche besteht, wobei Si-O-Ti-Bindungen auftreten. Ferner bestätigt die Beobachtung auch die Präsenz von OH-Gruppen, die an Oberflächen-Titan koordiniert sein können. Demgegenüber liegt für größere  $\text{TiO}_2$ -Belegungen Titan hauptsächlich oxidisch über Titandioxidsauerstoff gebunden vor. Dies kommt einem Teilchenwachstum von  $\text{TiO}_2$  auf der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche für hohe Belegungen gleich. Die Kurve für die  $\text{Ti}2p_{3/2}$ -Bindungsenergie in Abbildung 5–10 zeigt bis zu einer Belegung um 3 Gew.% einen steilen Abfall, welcher bei weiterer

Belegung abflacht. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ab einem  $\text{TiO}_2$ -Belegungswert von etwa 3 Gew.% hauptsächlich Ti-O-Ti-Bindungen ausgebildet werden.



**Abbildung 5–11: XPS-Ti2p-Spektren für alle  $\text{TiO}_2$ -Belegungen der Probenreihe A**

In Probenreihe B wurde eine  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Probe bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert (600, 800 und 1000 °C), wobei das Mengenverhältnis von  $\text{TiO}_2$  zu  $\text{SiO}_2$  den Festkörper betreffend jeweils bei 1 Gew.% lag. Die Bindungsenergien dieser Probenreihe zeigen keine Auffälligkeiten.

### 5.3.4.2 Die Signalintensitäten

In diesem Abschnitt sollen anhand von verschiedenen Oberflächenmodellen die gemessenen Intensitätsverhältnisse diskutiert werden. Im Fokus steht dabei das Intensitätsverhältnis Ti/Si. In Tabelle 5–13 sind die Intensitätsverhältnisse Ti/Si, Ti/O und Si/O in Abhängigkeit von der  $\text{TiO}_2$ -Belegung aufgelistet.

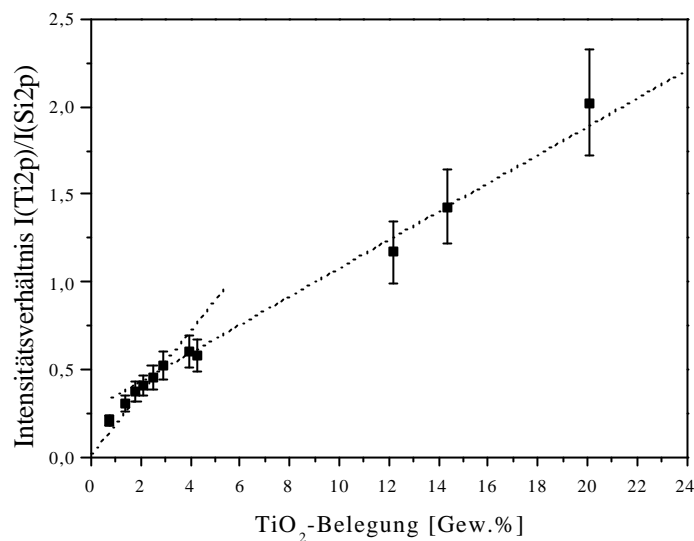
**Tabelle 5–13: Intensitätsverhältnisse der Probenreihe A: Ti/Si:  $I(\text{Ti}2p)/I(\text{Si}2p)$ ,  
Ti/O:  $I(\text{Ti}2p)/I(\text{O}1s)$ , Si/O:  $I(\text{Si}2p)/I(\text{O}1s)$**

TiO <sub>2</sub> -Belegung [Gew.%]	0.72	1.39	1.82	2.12	2.48	2.93	3.69	4.27	12.20	14.37	20.08
Ti/Si	0.21	0.31	0.38	0.41	0.46	0.52	0.60	0.58	1.17	1.43	2.02
Ti/O	0.03	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.09	0.09	0.16	0.19	0.25
Si/O	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.15	0.14	0.14	0.13

Ti/Si und Ti/O zeigen einen kontinuierlichen Anstieg mit der Belegung, während Si/O eine schwache Abnahme zeigt. Mit zunehmender TiO<sub>2</sub>-Belegung kommt an der Oberfläche immer mehr Titan hinzu, so dass die Signalintensität von Titan im Vergleich zu derjenigen von Silicium und von Sauerstoff größer wird. SiO<sub>2</sub> wird von TiO<sub>2</sub> abgedeckt. Damit zeigt Silicium eine Signalabschwächung.

Das Ti/Si-Verhältnis steigt aber nicht linear mit der TiO<sub>2</sub>-Belegung an und muss deshalb genauer analysiert werden. In Abbildung 5–12 ist das Intensitätsverhältnis Ti/Si graphisch aufbereitet. Dabei fällt auf, dass Ti/Si bezüglich der TiO<sub>2</sub>-Belegung in erster Näherung in zwei Bereiche aufgeteilt werden kann. Wie schon vorher bei der Diskussion der Bindungsenergien in Abschnitt 5.3.4.1 beobachtet man bis zu einer Belegung von etwa 3Gew.% einen steilen Anstieg von Ti/Si. Ab 3 Gew.% wird eine Abflachung der Steigung registriert. Das bedeutet, dass ab etwa 3Gew.% TiO<sub>2</sub>-Belegung eine veränderte Oberflächenverteilung des Titandioxids auftritt. Diese Oberflächenverteilung ist weniger hoch als diejenige unterhalb von 3 Gew.%. Es ist vorstellbar, dass TiO<sub>2</sub> bis zu einer Belegung von 3Gew.% nahezu ideal dispergiert in einer Monoschicht vorliegt. Wird jedoch die Belegung erhöht, so tritt zunehmend Agglomeration des hinzukommenden Titandioxids auf. Diese äußert sich in einer niedrigeren Ti2p-Signalintensität im Vergleich zu idealer Dispersion. Symbolisch für die beiden Bereiche sind gepunktete Linien eingezeichnet, deren Schnittpunkt tatsächlich bei etwa 3 Gew.% TiO<sub>2</sub> liegt.





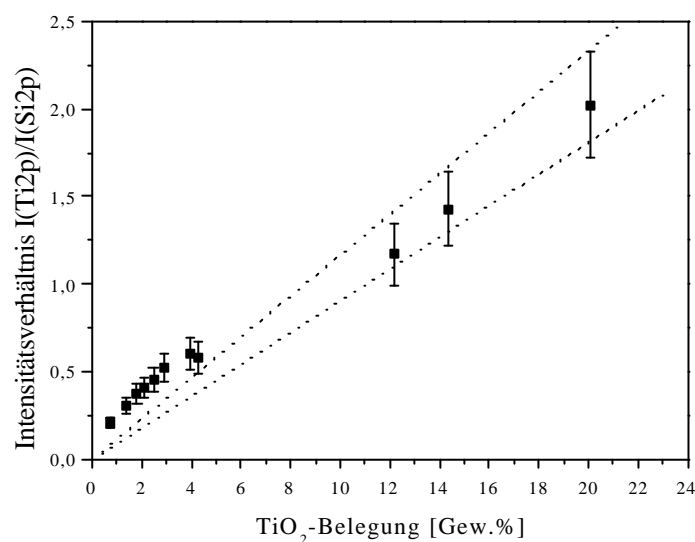
**Abbildung 5–12: Intensitätsverhältnis  $I(\text{Ti}2p)/I(\text{Si}2p)$  in Abhängigkeit von der  $\text{TiO}_2$ -Belegung**

Um ein noch genaueres Bild von der Oberflächenzusammensetzung der  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Proben zu bekommen, soll mit Hilfe von verschiedenen Oberflächenmodellen versucht werden, die gemessenen Werte mit Modellwerten zu vergleichen.

In Abschnitt 3.1.5.2 wurden Oberflächenmodelle für heterogene Proben, die aus Trägermaterial und Oberflächenkomponente bestehen, vorgestellt. Als wichtige Maßzahl hierfür dient die Monolagenmenge, also die Menge an Oberflächenkomponente  $\text{TiO}_2$ , die zur Ausbildung einer theoretischen Monolage auf der Trägeroberfläche ( $\text{SiO}_2$ ) benötigt wird. Dazu sind in der Literatur unterschiedliche, teils experimentell bestimmte, teils theoretische bestimmte Werte zu finden. Neben Werten wie 18.9 Gew.%<sup>187-189</sup> und 19.3 Gew.%<sup>199</sup> sind auch Werte um 26.4 Gew.%<sup>200</sup>  $\text{TiO}_2$  umgerechnet auf eine Oberfläche von 193 m<sup>2</sup>/g, die dem hier verwendeten  $\text{SiO}_2$  entspricht, dokumentiert. Verwendet man Gleichung 16 aus Abschnitt 4.9.2, so kann über den Platzbedarf einer  $\text{TiO}_2$ -Einheit die Monolagenmenge zu 23.7 Gew.%  $\text{TiO}_2$  berechnet werden. Dieser Wert gilt für die dokumentierte Dichte 4.26 g/cm<sup>3</sup> von Rutil<sup>82</sup>. Für die Dichte von Anatas<sup>82</sup> von 3.84 g/cm<sup>3</sup> ergibt sich eine Monolagenmenge von 22.3 Gew.%  $\text{TiO}_2$ . Durch Mittelung der beiden Werte erhält man eine Monolagenmenge von 23.0 Gew.%. Dies ist der Wert, der im folgenden Verwendung finden wird.

Mit Hilfe von Gleichung 5 bis Gleichung 9 und Tabelle 3–2 kann in Kombination mit Gleichung 11 (jeweils Abschnitt 3.1.5.2) das theoretische Intensitätsverhältnis von Ti/Si für eine Monobelegung berechnet werden. Dazu ist die Kenntnis der Schichtdicke von  $\text{TiO}_2$  auf der Oberfläche von  $\text{SiO}_2$  nötig. Diese wird bei Srinivasan et al.<sup>191</sup> mit  $3.5 \text{ \AA}$  angegeben. Die Schichtdicken, die auf Abstände für Ti-O Bindungen in  $\text{TiO}_2$  beruhen, können mit Werten zwischen  $3.4$  und  $4.3 \text{ \AA}$  angegeben werden<sup>201,202</sup>. Im folgenden werden diese beiden Werte als Extremwerte angenommen. Beide werden in die Diskussion mit einbezogen.

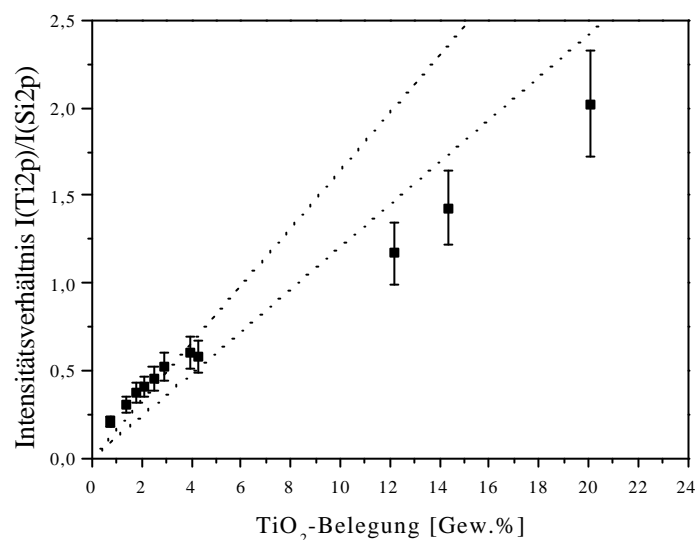
Der Vergleich der für die Monobelegung berechneten Intensitätsverhältnisse Ti/Si mit den gemessenen Werten ist in Abbildung 5–13 zu sehen.



**Abbildung 5–13: Vergleich der berechneten Intensitätsverhältnisse basierend auf dem Monolagenmodell (Gleichung 11) mit den gemessenen Werten; angenommene Schichtabstände für  $\text{TiO}_2$ :  $3.4$  und  $4.3 \text{ \AA}$**

Die Berechnung der Monolagenintensitätsverhältnisse für  $3.4$  und  $4.3 \text{ \AA}$   $\text{TiO}_2$ -Schichtabstand ergibt einen Korridor, in dem sich für den einfachsten Fall der Monobelegung von  $\text{TiO}_2$  auf  $\text{SiO}_2$  die Intensitätsverhältnisse befinden sollten. Dies scheint für höhere Belegungen zuzutreffen, doch bei niedrigen Belegungen übersteigen die gemessenen Werte die berechneten. Das ist unlogisch, denn höhere Intensitätsverhältnisse als bei Monobelegung können nicht auftreten. Es muss also noch

andere Faktoren geben, die bisher nicht berücksichtigt worden sind. So wird beim einfachen Monolagenmodell die Oberflächenbeschaffenheit nicht berücksichtigt. Da Siliciumdioxide oftmals Schichtstrukturen aufweisen, kommt wahrscheinlich eine gefaltete Oberfläche der Realität näher als eine glatte Oberfläche. Nach Fadley<sup>26</sup> muss für die gefaltete Oberfläche ein Faktor von 1.41 gegenüber der glatten Oberfläche eingeführt werden (vgl. Abschnitt 3.1.5.2). Abbildung 5–14 zeigt den Vergleich der berechneten Intensitätsverhältnisse mit Hilfe des Modells der gefalteten Oberfläche und der gemessenen Werte.

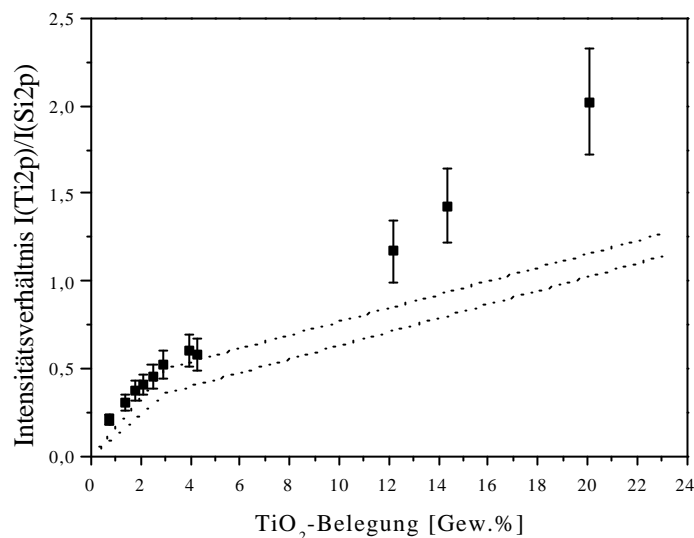


**Abbildung 5–14: Vergleich der berechneten Intensitätsverhältnisse basierend auf dem Monolagenmodell (Gleichung 11) korrigiert nach Fadley (Abbildung 3–2) mit den gemessenen Werten; angenommene Schichtabstände für TiO<sub>2</sub>: 3.4 und 4.3 Å**

Bei hohen Belegungen weichen die gemessenen Ti/Si-Werte im Vergleich zu den berechneten Werten zu niedrigeren Werten hin ab, während für einen angenommenen Schichtabstand von 4.3 Å im niederen Belegungsbereich die berechneten Werte die gemessenen Werte im Rahmen des Fehlers repräsentieren.

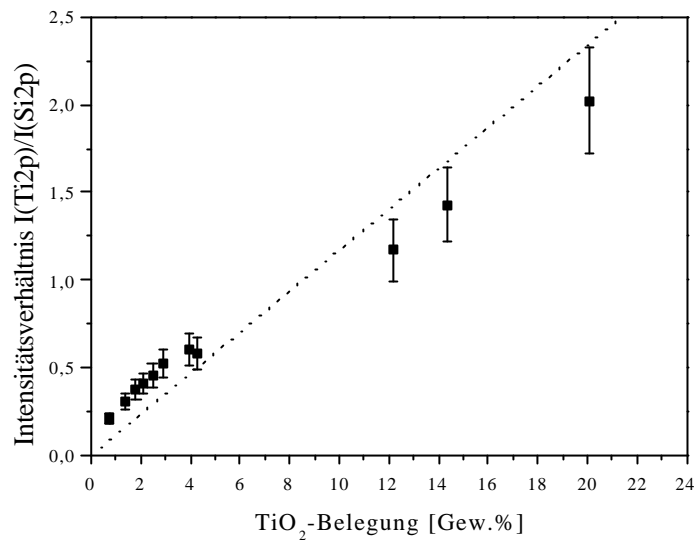
Geht man von eben diesem Modell mit gewellter Oberfläche aus, nimmt aber an, dass sich eine Monobelegung nur bis zum TiO<sub>2</sub>-Belegungswert von 3 Gew.% ausbildet und anschließend Turmwachstum stattfindet, wie dies in Abbildung 3–1 zu sehen und mit Gleichung 10 (jeweils

Abschnitt 3.1.5.2) beschrieben werden kann, so ergibt sich der in Abbildung 5–15 dargestellte Korridor für das Intensitätsverhältnis Ti/Si. Hier sieht man, dass speziell für hohe Belegungen die gemessenen Ti/Si-Werte viel höher sind als die berechneten. Ein reines TiO<sub>2</sub>-Turmwachstum wird also mit Sicherheit auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche nicht stattfinden.



**Abbildung 5–15: Vergleich der berechneten Intensitätsverhältnisse basierend auf dem Turmmodell (Abbildung 3–1) mit den gemessenen Werten; angenommene Schichtabstände für TiO<sub>2</sub>: 3.4 und 4.3 Å**

Speziell für Träger mit hohen spezifischen Oberflächen entwickelten Kerkhof und Moulijn<sup>28</sup> ein Modell, welches den schichtförmigen Aufbau des Trägers berücksichtigt (vgl. Abbildung 3–3 und Gleichung 12 in Abschnitt 3.1.5.2). Berechnet man für dieses Modell die Intensitätsverhältnisse Ti/Si, so ergibt sich die gepunktete Linie in Abbildung 5–16. Auch hier sieht man eine ähnliche Tendenz bezüglich der gemessenen und der berechneten Werte wie bei dem Modell der Monobelegung einer gefalteten Oberfläche (vgl. Abbildung 5–14). Während Ti/Si für niedrige Belegungen Werte oberhalb der berechneten Werte annimmt, zeigen hohe Belegungen für Ti/Si niedrigere als die berechneten Werte.



**Abbildung 5–16: Vergleich der berechneten Intensitätsverhältnisse basierend auf dem Kerkhof-Moulijn-Modell (vgl. Abbildung 3–3 und Gleichung 12) mit den gemessenen Werten**

Das bedeutet, dass die erste Näherung, die Funktion der Intensitätsverhältnisse Ti/Si in Abhängigkeit von der TiO<sub>2</sub>-Belegung in zwei Bereiche einzuteilen, einen relativ guten Anhaltspunkt über Oberflächenverhältnisse gibt (Abbildung 5–12). Doch erst die Verwendung von verschiedenen Modellen und deren Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Ti/Si-Werten lassen konkretere Aussagen zu. Es kann unter Einbeziehen aller Modelle davon ausgegangen werden, dass die Dispersion von TiO<sub>2</sub> auf SiO<sub>2</sub> bis Belegungen von etwa 3 Gew.% ideal ist. Es sollte also zur Ausbildung einer Monoschicht von Titanoxid auf der Oberfläche kommen. Mit weiterer Belegungszunahme kann diese hohe Titanoxiddispersion nicht mehr gewährleistet werden. Es muss unweigerlich zu einer niedrigeren Dispersion und damit zu einer Partikelbildung von Titanoxid kommen (Abbildung 5–14 und Abbildung 5–16). Doch konnte gezeigt werden, dass Titanoxid nicht nur auf schon bestehendem, also auf SiO<sub>2</sub> dispergiertem Titanoxid aufwächst. Vielmehr müssen neben der Agglomeration von TiO<sub>2</sub> auch noch weitere Teile der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche bedeckt werden, um den etwas steileren Anstieg von Ti/Si mit der Belegung gegenüber dem Modell des reinen Aufwachsens von TiO<sub>2</sub>-Türmen auf schon vorhandenem TiO<sub>2</sub> (vgl. Abbildung 5–15) sicher zu stellen.

Geht man davon aus, dass das bei der Präparation (5.3.3) als Vorstufe eingesetzte Titanisopropylat  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  an Oberflächen-Silanolgruppen des Siliciumdioxids kondensiert, müsste bis zu einer  $\text{TiO}_2$ -Belegung, bei der alle dieser Silanol-Ankerstellen „verbraucht“ sind, ideale Dispersion auftreten. Die Kenntnis der Anzahl der Silanolgruppen an Siliciumdioxidoberflächen könnte damit eine Maßzahl für die maximale  $\text{TiO}_2$ -Belegung, bei der ideale Dispersion auftritt, liefern. Tatsächlich kann dieser Wert in Abhängigkeit von der Vorbehandlung abgeschätzt werden. Für ein bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum vorbehandeltes  $\text{SiO}_2$  liegt die Anzahl der Silanolgruppen<sup>203</sup> zwischen 1.8 und 3.2 OH-Gruppen pro  $\text{nm}^2$ . Es ist zu beachten, dass es sich dabei sowohl um isolierte als auch um vicinale und geminale Silanolgruppen handelt<sup>204,205</sup>. Da bei der verwendeten Präparationsmethode am Ende hydrolysiert und kalziniert wurde, können sich in erster Linie dort Titanoxidspezies ausbilden, wo mindestens zwei OH-Ankerstellen in unmittelbarer Nachbarschaft auftreten (vicinal und geminal). Ein Titanisopropylat besetzt also in erster Näherung jeweils zwei Silanolgruppen. Somit entspricht die Anzahl der OH-Gruppen in etwa der doppelten Menge an Titan, welches ideal auf der Oberfläche dispergiert werden kann. Bei oben erwähnter Präparation wäre demnach die ideale Dispersion bis zu Belegungen zwischen 0.9 und 1.6 Ti-Atomen pro  $\text{nm}^2$  realisierbar. Tatsächlich entsprechen  $\text{TiO}_2$ -Belegungen von 2.0, 2.5, 3.0 und 3.5 Gew.% Flächendichten von 0.8, 1.0, 1.2 bzw. 1.4 Ti-Atomen pro  $\text{nm}^2$ . Bei einer  $\text{TiO}_2$ -Belegung von etwa 3 Gew.% wären damit die Oberflächen-OH-Gruppen weitgehend aufgebraucht. Dies bestätigt die mit Hilfe der Bindungsenergien und Intensitätsverhältnissen gefundenen Beobachtungen, dass ab etwa 3 Gew.%  $\text{TiO}_2$ -Belegung eine Veränderung in der Dispersion von  $\text{TiO}_2$  auftritt.

Analysiert man die Probenreihe B bezüglich der Signalintensitäten bzw. deren Verhältnisse, so fällt auf, dass Ti/Si mit der Kalzinierungstemperatur abnimmt. Analog dazu nimmt auch das Ti/O-Intensitätsverhältnis mit der Kalzinierungstemperatur ab, während das Si/O-Verhältnis keine einheitliche Tendenz zeigt, was an der geringen Menge von 1 Gew.%  $\text{TiO}_2$  liegen kann. Obwohl sich zudem noch die spezifische Oberfläche des Gesamtsystems von  $91\text{ m}^2/\text{g}$  bei der  $600\text{ }^\circ\text{C}$  kalzinierten Probe auf  $76\text{ m}^2/\text{g}$  bei der  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  kalzinierten Probe absenkt, was für konstant dispergiertes  $\text{TiO}_2$  auf der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche eine Ti/Si-Zunahme bedeuten sollte, wird der beschriebene Rückgang um fast 20 % beobachtet. Dies kann mehrere Ursachen haben. Einerseits kann das vormals nahezu ideal dispergierte Titanoxid mit höherer Kalzinierungstemperatur zusammensintern und Agglomerate

bilden. Andererseits kann Titanoxid durch die hohen Kalzinierungstemperaturen von Siliciumoxid bedeckt oder gar umschlossen werden. Ferner könnten sich auch Titan-Silicium-Mischphasen bilden, die so das Ti/Si-Verhältnis absenken würden.

**Tabelle 5–14: Intensitätsverhältnisse der Probenreihe B: Ti/Si:  $I(\text{Ti}2p)/I(\text{Si}2p)$ , Ti/O:  $I(\text{Ti}2p)/I(\text{O}1s)$ , Si/O:  $I(\text{Si}2p)/I(\text{O}1s)$**

TiO <sub>2</sub> -Belegung [Gew.%]	600 °C	800 °C	1000 °C
Ti/Si	0.233	0.218	0.199
Ti/O	0.034	0.031	0.029
Si/O	0.146	0.143	0.145

Welche der drei Szenarien nun tatsächlich zutrifft, kann nicht eindeutig gefolgert werden. Dennoch muss zur Kenntnis genommen werden, dass die Kalzinierungstemperatur einen Einfluss auf die Oberflächenzusammensetzung des Systems TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nimmt.

### 5.3.5 Zusammenfassung

Ziel dieses Kapitels war es, das Zusammenspiel von Belegung und Kalzinierungstemperatur für das binäre System TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> zu beleuchten.

Es konnte anhand des O1s-Signals gezeigt werden, dass Sauerstoff im System TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prinzipiell drei verschiedene Koordinationen aufweisen kann. Neben dem von Silicium umgebenen Sauerstoff, wie er im Trägermaterial vorliegt (Si-O-Si), existiert bei niedrigen Belegungen auch Sauerstoff, der sowohl Silicium als auch Titan als nächste Nachbarn haben kann (Si-O-Ti). Bei hohen Belegungen kommt zunehmend Sauerstoff vor, der nur Titan als nächste Nachbarn aufweist (Ti-O-Ti). Anhand von Modellsystemen wurde dies schon dokumentiert<sup>197,198</sup>. Im Einklang damit steht auch die Beobachtung, dass die Ti2p<sub>3/2</sub>-Bindungsenergie mit zunehmender TiO<sub>2</sub>-Belegung abnimmt. Es konnte gefolgert werden, dass sich für niedrige Belegungen bis etwa 3 Gew.% TiO<sub>2</sub> zuerst

monoschichtartiges Titanoxid bildet. Bestätigung findet diese Folgerung in der sinkenden Bindungsenergie des  $Ti2p_{3/2}$ -Signals mit zunehmender  $TiO_2$ -Belegung.

Bis zu einer Belegung von etwa 3 Gew.%  $TiO_2$  kann bei der angewandten Präparationsmethode von idealer Dispersion der Oberflächenkomponente ausgegangen werden. Anhand von Modellvergleichen konnte bekräftigt werden, dass es bei höheren Belegungen neben einer Partikelbildung und damit einer herabgesetzten Dispersion zur weiteren Abdeckung des Trägers kommt.

Mit der Abschätzung der Anzahl der an der  $SiO_2$ -Oberfläche vorhandenen Silanolgruppen, welche als Ankerstellen für ideal dispergiertes Titan gelten, konnte die mit Hilfe der Bindungsenergien und der Intensitätsverhältnisse gefundenen Beobachtung bestätigt werden, dass bis zu einer Belegung von etwa 3 Gew.%  $TiO_2$  ideale Dispersion auftreten sollte.

Es wurde ferner festgestellt, dass die Kalzinierungstemperatur am System 1 Gew.% $TiO_2/SiO_2$  Einfluss auf die Oberflächenzusammensetzung hat. Bei höheren Temperaturen kann entweder ein Sintern des Titanoxids oder eine Bedeckung des Titanoxids durch Siliciumoxid eintreten.



## 6 Gesamtzusammenfassung

In vorliegender Arbeit wurden unterschiedliche Katalysatorsysteme untersucht. Grundlage der Untersuchungen sind spinellähnliche Kupfer-Chrom-Ceroxide, welche eine vielversprechende Alternative zu den herkömmlich verwendeten Automobilkatalysatoren darstellen. Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit sind vanadium- und magnesiumhaltige Aluminiumphosphate, die aufgrund ihrer dreidimensionalen Gittergerüste und ihrer Oberflächeneigenschaften gute katalytische Eigenschaften für selektive Oxidationsreaktionen zeigen. Ferner wurde das binäre System  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  untersucht, das sowohl als katalytisches Material an sich als auch als modifiziertes Trägersystem zur Verankerung von Edelmetallen auf  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen Verwendung findet. Das Hauptaugenmerk lag jedoch auf phosphorpromotierten  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) aus o-Xylol. Das Hauptinteresse lag dabei neben dem Einfluss der verschiedenen Präparationsmethoden auf der Beeinflussung des Systems  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  durch Phosphor als Promotor. Als Hauptuntersuchungsmethode diente die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, die aufgrund ihrer Oberflächensensitivität Informationen über den Oberflächenzustand und damit hochrelevante Daten für die heterogene Katalyse liefert. Die Ergebnisse wurden mit weiteren Messmethoden und Spektroskopiearten ergänzt. Ferner wurden die neu ermittelten Daten und Ergebnisse in den Gesamtkontext schon bestehender Erkenntnisse eingebaut.

Trotz weitreichender Informationen und Publikationen zu Katalysatoren für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol, die auf dem System  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  basieren, sind noch viele Fragen bezüglich Existenz und Funktion der Oberflächenkomponenten in promotierten PSA-Katalysatoren ungeklärt. Im Rahmen des Kapitels 1 dieser Arbeit war es das Ziel, den Einfluss von Phosphor auf das System  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  zu beleuchten. Dazu wurde systematisch ausgehend von den Einzelsubstanzen über die binären Systeme bis hin zum ternären System vorangeschritten.

Die Quantifizierung von XPS-Messungen mit Hilfe von Modellen lieferte Zahlenwerte für die prozentuale Abdeckung von  $\text{TiO}_2$  durch Vanadiumoxid im binären System  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ . So wurden für die höchste, beobachtete Dispersion bei der 20 h gemahlene und anschließend kalzinierte  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -Probe eine volle Bedeckung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche bei Zugabe der Monolagenmenge an  $\text{V}_2\text{O}_5$  berechnet. Für das binäre System  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  konnte für kleine Belegungen bis 1 Gew.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  die in der Literatur beschriebene Ausbildung einer monomolekularen Schicht bekräftigt werden.

Die angewendeten Präparationsmethoden Suspension, Imprägnierung und Mahlen ergeben  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ -Proben, bei denen alle Komponenten und vor allem Vanadium und Phosphor in enger Wechselwirkung miteinander stehen. Es konnte gefolgert werden, dass die Zugabe von Phosphor dabei hilft, kristallines  $V_2O_5$  „abzubauen“ und VPO-Phasen zu bilden. Zur Veranschaulichung der Oberflächensatzensetzung der gemahlene  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ -Proben wurde ein Modell für die Verteilung der beiden Oberflächenkomponenten in Abhängigkeit von der Mahldauer und der Kalzinierung entworfen (Abbildung 4–20). Eine Kalzinierungsdauer von 5 h bei 450 °C wurde als ausreichend erachtet, um  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$ -Systeme zu erzeugen, die gegenüber weiterer Kalzinierung stabil sind.

Ergebnisse, die aus quasi-in-situ XPS-Messungen resultierten, seien an dieser Stelle besonders erwähnt. Mit ihrer Hilfe war es möglich, eine gänzlich neue Aussage bezüglich der Rolle des Phosphors im System  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  zu treffen. Dem schon bekannten Einfluss von Phosphor auf das Säure-Base-Verhalten des Katalysatorsystems konnte der Einfluss von Phosphor auf das Redoxverhalten von Vanadium in  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  hinzugefügt werden. Es konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Phosphor den Wechsel der Oxidationsstufe zwischen  $V^{+5}$  und  $V^{+4}$  im System  $P_2O_5/V_2O_5/TiO_2$  über mehrere Oxidationszyklen hinweg erleichtert. Anwendungsbezogen bedeutet das, dass der entsprechende Katalysator eine höhere Langzeitstabilität aufweisen sollte.

Auf dem Wege der Copräzipitation hergestellte Cu-Cr/Ce-Oxide, über die schon weitreichende Informationen zur Festkörperzusatzensetzung aus Röntgenbeugung- und EXAFS-Messungen bereitstanden, wurden erstmals mit XPS bezüglich ihrer Oberflächensatzensetzung analysiert. Die gefundene Tendenz der gemessenen Oxidationsstufen stimmt mit den für die bei den verschiedenen Kalzinierungstemperaturen zu erwartenden und mit Festkörpermethoden bestimmten Oxidationsstufen überein. Es wurde festgestellt, dass neben der geforderten Spinellhauptkomponente noch weitere Phasen wie CuO oder  $Cr_2O_3$  vorliegen. Dies steht im Einklang mit den Messergebnissen der Festkörpermethoden.

Die Anwendung der XPS lieferte Informationen über den Oxidationszustand der an vanadium- und magnesiumhaltigen Aluminiumphosphaten beteiligten Elemente. Es konnte gezeigt werden, dass in unkalziniertem VMgAPO-5 vorhandene  $V^{+4}$ -Spezies durch thermische Behandlung weitgehend zu  $V^{+5}$  oxidiert werden. Es konnte gefolgert werden, dass Vanadium in kalziniertem VMgAPO-5 nicht

nur innerhalb, sondern auch außerhalb der AlPO-5-Struktur vorliegt. Dieses Vanadium liegt wahrscheinlich in Form von  $V_2O_5$  an der Oberfläche vor.

Das binäre System  $TiO_2/SiO_2$  wurde bezüglich seiner Oberflächenzusammensetzung und seines Oberflächenzustandes untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass Sauerstoff im System  $TiO_2/SiO_2$  prinzipiell drei verschiedene Koordinationen aufweisen kann. Neben dem von Silicium umgebenen Sauerstoff, wie er im Trägermaterial vorliegt (Si-O-Si), existiert bei niedrigen Belegungen auch Sauerstoff, der sowohl Silicium als auch Titan als nächste Nachbarn hat (Si-O-Ti). Bei hohen Belegungen kommt zunehmend Sauerstoff vor, der nur Titan als nächste Nachbarn aufweist (Ti-O-Ti). Dies steht im Einklang mit Untersuchungen an Modellsystemen, die in der Literatur dokumentiert sind. Es konnte eine Grenzbelegung bei 3 Gew.%  $TiO_2$ -Belegung ermittelt werden, ab der die nahezu ideale Dispersion auf dem verwendeten Präparationsweg nicht mehr aufrechterhalten werden kann. Diese Beobachtung konnte anhand von Oberflächenmodellvergleichen bekräftigt werden, nämlich dass bei höheren Belegungen neben Partikelbildung und damit einer herabgesetzten Dispersion eine weitere Abdeckung des Trägers durch Titanoxid stattfindet.

## 7 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> J. Hagen, Technische Katalyse – Eine Einführung, VCH Weinheim, 1996
- <sup>2</sup> M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner, Stuttgart, 1991, 28
- <sup>3</sup> R.G. Steinhardt, Anal. Chem., 23, (1951), 1585
- <sup>4</sup> J.W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis, VCH, Weinheim, 1994, 39
- <sup>5</sup> D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley and Sons, Chichester, 1983, 302
- <sup>6</sup> C. Defossé, Chemical Industries 15, Characterization of Heterogeneous Catalysis, Hrsg. F. Delannay, M Dekker Inc., New York, Basel, 1984, 229
- <sup>7</sup> C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer, 1979
- <sup>8</sup> D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley and Sons, Chichester, 1983, 113
- <sup>9</sup> Y. Takasu, R. Unwin, B. Tesche, A.M. Bradshaw, M. Grunze, Surf. Sci., 77(2), (1978), 219
- <sup>10</sup> V.I. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, R.I. Kvon, S.N. Goncharova, B.S. Balzhinimaev, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93(13), (1997), 2323
- <sup>11</sup> A. Fritsch, P. Legare, Surf. Sci., 162(1-3), (1985), 742
- <sup>12</sup> W. Göpel, C. Ziegler, Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie, Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig (1994), 380
- <sup>13</sup> VSW (Vacuum Science Workshop), Computerprogramm E-C V7.02, Static Surface Analysis, Manchester, England, 1989
- <sup>14</sup> C. Defossé, Chemical Industries 15, Characterization of Heterogeneous Catalysis, Hrsg. F. Delannay, M Dekker Inc., New York, Basel, 1984, 225
- <sup>15</sup> D. Spielbauer, H. Zeilinger, CurveFit 2.40, HZG-Soft, 1996
- <sup>16</sup> Microcal Software Inc., Origin 6.0, 1991-1999
- <sup>17</sup> A. Proctor, D.M.A. Sherwood, Anal. Chem., 52, (1980), 2315
- <sup>18</sup> S. Tougaard, C. Jansson, Surf. Interface Anal., 19, (1992), 171
- <sup>19</sup> J.H. Scofield, J. Electron Spectr. Phenom., 8, (1976), 129
- <sup>20</sup> M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal., 1, (1979), 2
- <sup>21</sup> M.P. Seah, Surf. Interface Anal., 9, (1986), 85

- <sup>22</sup> VSW Scientific Instruments, Instruction Manual
- <sup>23</sup> J. Polz, Dissertation, Universität München, 1992, 38
- <sup>24</sup> J.E. Fulghum, R.W. Linton, Surf. Interface Anal., 13, (1988), 186
- <sup>25</sup> C. Defossé, J. Electron Spectr. Relat. Phenom., 23, (1981), 1577
- <sup>26</sup> C.S. Fadley, Prog. Solid State Chem., 11, (1976), 265
- <sup>27</sup> A. Cimino, D. Gazzoli, M. Valigi, J. Electron Spectr. Relat. Phenom., 67, (1994), 429
- <sup>28</sup> F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, J. Phys. Chem., 83, (1979), 1612
- <sup>29</sup> J.M. Thomas, W.J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, (1997), 258
- <sup>30</sup> I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, Catal. Lett., 27, (1994), 187
- <sup>31</sup> J.L. Lemaître, in „Characterization of Heterogeneous Catalysts“, Ed. F. Dellany, Marcel Dekker Inc., New York, (1984), 29
- <sup>32</sup> D. Monti, A. Baiker, J. Catal., 83, (1983), 323
- <sup>33</sup> A. Smekal, Naturwissenschaften 11, (1923), 873
- <sup>34</sup> C.V. Raman, K.S. Krishnan, Nature, 121, (1928), 501
- <sup>35</sup> C.V. Raman, Nature, 121, (1928), 619
- <sup>36</sup> B. Grzybowska-Swierkosz, Appl. Catal. A: General 157, (1997), 263-310
- <sup>37</sup> Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Vol A20, 1992, VCH Weinheim
- <sup>38</sup> Chemie Heute, Ausgabe 1993/94, 121
- <sup>39</sup> W. Walter, Beyer - Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1991
- <sup>40</sup> V. Nikolov, D. Klissurski, A. Anatasov, Catal. Rev.-Sci. Eng., 33, 319 (1991)
- <sup>41</sup> A.S. Russel, J.J. Stokes, Ind. Eng. Chem., 38, (1946), 1071
- <sup>42</sup> G.C. Bond, K. Brückman, Faraday Discuss., 72, (1981), 235
- <sup>43</sup> J. Mendialdua, Y. Barboux, L. Gengembre, J.P. Bonnelle, B. Grzybowska, M. Gasior, Bull. Pol. Acad. Sci. Chem., 35, (1987), 213
- <sup>44</sup> G.C. Bond, S. Flamerz, R. Shukri, Faraday Discuss. Chem. Soc., 1989, 87, 65
- <sup>45</sup> G.C. Bond, J.P. Zurita, S. Flamerz, Appl. Catal., 27, (1986), 353
- <sup>46</sup> G.C. Bond, J.P. Zurita, S. Flamerz, P.J. Gellings, H. Bosch, J.G. van Ommen, B.J. Kip, Appl. Catal., 22, (1986), 361
- <sup>47</sup> G.C. Bond, S. Flamerz Tahir, Appl. Catal., 71, (1991), 1
- <sup>48</sup> F. Roozeboom, T. Fransen, P. Mars, P.J. Gellings, Z. Anorg. Allg. Chem., 449, (1979), 25

- <sup>49</sup> P.H. Emmet, S. Brunauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, (1937), 1553
- <sup>50</sup> U.A. Schubert, Dissertation, Universität München, 1998
- <sup>51</sup> J. Spengler, Dissertation, Universität München, 1998
- <sup>52</sup> J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer, 1992, 73
- <sup>53</sup> S. Eibl, Dissertation, Universität München, 1999
- <sup>54</sup> Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Berlin, New York, 1064
- <sup>55</sup> J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Berlin, New York, 1988, 63
- <sup>56</sup> S.J. Tauster, S.C. Fung, *J. Catal.* 55 (1978) 29
- <sup>57</sup> J. Cornejo, J. Steinle, H.P. Boehm, *Z. Naturforsch.* 33b, 1978, 1238
- <sup>58</sup> Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Berlin, New York, 1073
- <sup>59</sup> J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, *Appl. Catal. A: General*, 157, (1997), 3
- <sup>60</sup> M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt, *Surf. Sci.*, 454-456, (2000), 41
- <sup>61</sup> Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Berlin, New York, 643
- <sup>62</sup> G. Centi, *Catal. Today*, 16, (1993), 5
- <sup>63</sup> E. Bordes, *Catal. Today*, 16, (1993), 27
- <sup>64</sup> Y. Zhang, R.P.A. Sneed, J.C. Volta, *Catal. Today*, 39, (1993), 5
- <sup>65</sup> P. Delichère, K.E. Béré, M. Abon, *Appl. Catal. A: General* 1998, 172, 295
- <sup>66</sup> J.C. Vedrine, *Catal. Today*, 20, (1994), 1
- <sup>67</sup> A. Vejux, P. Courtine, *J. Solid State Chem.*, 23, (1978), 93
- <sup>68</sup> G. Centi, *Appl. Catal. A: General*, 147, (1996), 267
- <sup>69</sup> G.C. Bond, S. Flamerz, R. Shukri, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 87, (1989), 65
- <sup>70</sup> C.R. Dias, M.F. Portela, G.C. Bond, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 39 (3), (1997), 169
- <sup>71</sup> G. Centi, D. Pinelli, F. Trifirò, C. Fumagali, L. Capitanio, G. Stefani, *Ricerca, La Chimica e L'industria*, 1989
- <sup>72</sup> G. Hausinger, H. Schmelz, H. Knözinger, *Appl. Catal.* 39, (1988), 267
- <sup>73</sup> G. Centi, D. Pinelli, F. Trifirò, D. Ghossoug, M. Guelton, L. Gengembre, *J. Catal.*, 130, (1991), 238

- <sup>74</sup> J.P. Nogier, N. Jammul, M. Delamar, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.*, 56, (1991), 279
- <sup>75</sup> J.E. Wachs, S.S. Chan, *Appl. Surf. Sci.*, 20, (1984), 181
- <sup>76</sup> P. Meriaudeau, J. Vadrine, *Nouveau J. Chim.*, 2, (1978), 133
- <sup>77</sup> S.L.T. Andersson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 75(6), (1979), 1356
- <sup>78</sup> C. Blaauw, F. Leenhouts, F. van der Woude, G.A. Sawatzki, *J. Phys. C*, 8, (1975), 459
- <sup>79</sup> O.B. Lapina, A.A. Shubin, A.V. Nosov, E. Bosch, J. Spengler, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.*, 103, (1999), 7599
- <sup>80</sup> H.P.C.E. Kuipers, *Solid State Ionics*, 16, (1985), 15
- <sup>81</sup> H.P.C.E. Kuipers, H.C.E. van Leuven, W.M. Visser, *Surf. Interface Anal.*, 8, (1986), 235
- <sup>82</sup> R.C. Weast, M.J. Astle, *Handbook of Chemistry and Physics*, 60<sup>th</sup> Edition, CRC Press, 1979
- <sup>83</sup> S.L.T. Larsson, *Catal. Lett.*, 7, (1990), 351
- <sup>84</sup> H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today*, 20, (1994), 1
- <sup>85</sup> K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, VCH Weinheim, 1997, 388
- <sup>86</sup> K.J. Hadjiivanov, D.G. Klissurski, A.A. Davydov, *J. Catal.*, 116, (1989), 498
- <sup>87</sup> G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J.C. Lavalley, V. Lorenzelli, *Appl. Catal.*, 14, (1985), 245
- <sup>88</sup> Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Berlin, New York, 152
- <sup>89</sup> P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 1987
- <sup>90</sup> G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli, P.F. Rossi, A. La Ginestra, P. Patrono, *Langmuir*, 5 (4), (1989), 911
- <sup>91</sup> A.J. van Hengstum, J. Pranger, J.G. van Ommen, P.J. Gellings, *Appl. Catal.*, 11, (1984), 317
- <sup>92</sup> M. Ai, S. Suzuki, *Bull. Soc. Chem. Jap.*, 47, (1974), 3074
- <sup>93</sup> M. Ai, *Bull. Soc. Chem. Jap.*, 50, (1977), 355
- <sup>94</sup> V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, T.P. Gorshkova, G.Ya. Popova, A.A. Davydov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 12, (1979), 25
- <sup>95</sup> J. Soria, J.C. Conesa, M. Lopez Granados, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, J.F. Garcia de la Banda, H. Heinemann, *J. Catal.*, 120, (1989), 457
- <sup>96</sup> J. Zhu, B. Rebenstorf, S.L.T. Andersson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 85(11), (1989), 3645
- <sup>97</sup> G. Deo, J-E- Wachs, *J. Catal.*, 146, (1994), 335
- <sup>98</sup> A. Satsuma, A. Hattori, A. Furuta, A. Miyamoto, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 2275

- <sup>99</sup> B.K. Hodnett, Ph. Permanne, B. Delmon, *Appl. Catal.*, 6, (1983), 231
- <sup>100</sup> F. Anderle, Dissertation, Universität München, 2001
- <sup>101</sup> F. Abdelouahab, R. Olier, N. Guilhaume, F. Levebvre, *J.C. Volta, J. Catal.*, 134, (1992), 134
- <sup>102</sup> J.N. Papageorgiou, M.C. Abello, G.F. Froment, *Appl. Catal. A: General*, 120, (1994), 17
- <sup>103</sup> J.N. Papageorgiou, M.C. Abello, G.F. Froment, *Appl. Catal. A: General*, 124, (1995), 165
- <sup>104</sup> A.J. van Hengstum, J. Prager, S.M. van Hengstum-Nijhuis, J.G. van Ommen, P.J. Gellings, *J. Catal.*, 101, (1986), 323
- <sup>105</sup> J. Polz, Dissertation, Universität München, 1992, 19
- <sup>106</sup> F. Garbassi, J. Bart, R. Tassinari, G. Vlaic, P. Labarde, *J. Catal.*, 98, (1986), 317
- <sup>107</sup> G.W. Coulston, E.A. Thompson, N. Herron, *J. Catal.*, 163, (1996), 122
- <sup>108</sup> A. Kohl, Dissertation, LMU München, 2001, 85
- <sup>109</sup> M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt, *Surf. Sci.*, 41, (2000), 454
- <sup>110</sup> J. Mendialdua, R. Casanova, Y. Barbaux, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.*, 71 (3), (1995), 249
- <sup>111</sup> G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH Weinheim, 1997, Volume 4, 1584
- <sup>112</sup> S. Stegenga, N.J.J. Dekker, J.W. Bijsterbosch, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, in A. Crucq (Ed.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Elsevier, Amsterdam, 1991, 353
- <sup>113</sup> R. Dictor, S. Roberts, *J. Phys. Chem.*, 93, (1989), 5846
- <sup>114</sup> E.C. Su, W.G. Rothschild, *J. Catal.*, 99, (1986), 506
- <sup>115</sup> A. Trovarelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 38, (1996), 439
- <sup>116</sup> W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, 153, (1995), 304
- <sup>117</sup> A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. Soria, J.C. Conesa, *J. Catal.*, 182, (1999), 367
- <sup>118</sup> F. Boccuzzi, E. Guglielminotti, G. Martra, G. Cerrato, *J. Catal.*, 146, (1994), 449
- <sup>119</sup> M. Fernández-García, C. Marquez-Alvarez, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, G.L. Haller, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995), 16380
- <sup>120</sup> J.P. Hogan, D.D. Norwood, C.A. Ayres, *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, (1981), 49
- <sup>121</sup> B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 14437
- <sup>122</sup> H. Schneider, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Catal.*, 157, (1995), 312
- <sup>123</sup> W. Daniell, Dissertation, University of Nottingham, 1997
- <sup>124</sup> U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Stuttgart, 1992, 251



- <sup>125</sup> J.C. Bijsterbosch, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *J. Mol. Catal.*, 74, (1992), 193
- <sup>126</sup> C. Chien, W. Chuang, T. Huang, *Appl. Catal. A, General*, 131, (1995), 73
- <sup>127</sup> J.R. Monnier, M.J. Hanrahan, G. Apai, *J. Catal.*, 92, (1985), 119
- <sup>128</sup> W. Daniell, P. Grotz, H. Knözinger, N.C. Lloyd, C. Bailey, P.G. Harrison, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130, (2000), 2183
- <sup>129</sup> V.I. Nefedov, D. Gati, B.F. Dzhurinskii, N.P. Sergushin, Ya.V. Salyn, *Zh. Neorg. Khim.*, 20, (1975), 2307
- <sup>130</sup> W. Daniell, persönliche Mitteilung
- <sup>131</sup> D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Chichester, 1983, 130
- <sup>132</sup> P. Burroughs, A. Hamnett, A.F. Orchard, G. Thornton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976), 1686
- <sup>133</sup> G. Cimino, A. Gervasani, V. Ragaini, Z.R. Ismagilov, *Catal. Letters* 48, (1997), 39
- <sup>134</sup> A. Wöllner, F. Lange, H. Schmelz, H. Knözinger, *Appl. Catal. A, General* 94, (1993), 181
- <sup>135</sup> G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele, H.P. Urbach, *Appl. Surf. Sci.*, 5, (1980), 49
- <sup>136</sup> N.S. McIntyre, M.G. Cook, *Anal. Chem.*, 47, (1975), 13
- <sup>137</sup> J. Laine, J. Brito, F. Severino, *Catal. Letters* 5, (1990), 45
- <sup>138</sup> G. Moretti, *Surface and Interface Analysis*, 17, (1991), 745
- <sup>139</sup> J.P. Tobin, W. Hirschwald, J. Cunningham, *Appl. Surf. Sci.*, 16, (1983), 441
- <sup>140</sup> Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Berlin, New York, 1265
- <sup>141</sup> B. Wallbank, C.E. Johnson, I.G. Main, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 6, (1973), 493
- <sup>142</sup> Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, 1965, 8. Auflage, System-Nummer 60, Kupfer, Teil B – Lieferung 3
- <sup>143</sup> J.H. Scofield, *J. Electr. Spectr. Phenom.*, 8, (1976), 129
- <sup>144</sup> G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH Weinheim, 1997, Volume 1, 286
- <sup>145</sup> K.J. Chao, A.C. Wei, H.C. Wu, J.F. Lee, *Catal. Today*, 49, (1999), 277
- <sup>146</sup> M.S. Rigutto, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.*, 81, (1993), 1031
- <sup>147</sup> M.J. Haanepen, J.H.C. van Hooff, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 98, (1995), 155
- <sup>148</sup> M.J. Haanepen, A.M. Elemans-Mehring, J.H.C. van Hooff, *Appl. Catal. A*, 152, (1997), 203

- <sup>149</sup> P. Concepción, J.M. López Nieto, J. Pérez Pariente, *Catal. Lett.*, 19, (1993), 333
- <sup>150</sup> T. Blasco, P. Concepción, J.M. López Nieto, J. Pérez Pariente, *J. Catal.*, 1525, (1995), 1
- <sup>151</sup> P. Concepción, J.M. López Nieto, J. Pérez Pariente, *Catal. Lett.*, 28, (1994), 9
- <sup>152</sup> P. Concepción, J.M. López Nieto, A. Mifsud, J. Pérez Pariente, *Appl. Catal. A.*, 151, (1997), 373
- <sup>153</sup> P. Concepción, A. Galli, J.M. López Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez, *Top. Catal.*, 3, (1996), 451
- <sup>154</sup> E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37, (1988), 13
- <sup>155</sup> C. Montes, M.E. Davis, B. Murray, M. Narayama, *J. Phys. Chem.*, 94, (1990), 6431
- <sup>156</sup> S.H. Jung, Y. Uh, H. Chon, *Appl. Catal.*, 62, (1990), 61
- <sup>157</sup> B.M. Weckhuysen, I.P. Vannijvel, R.A. Schoonheydt, *Zeolites*, 15, (1995), 482
- <sup>158</sup> M.J. Haanepen, J.H.C. van Hooff, *Appl. Catal. A: General*, 152, (1997), 183
- <sup>159</sup> T. Blasco, P. Concepción, P. Grotz, J.M. López Nieto, A. Martinez-Arias
- <sup>160</sup> S.L. Suib, A.M. Winiecki, A. Kostapapas, *Langmuir*, 3, (1987), 483
- <sup>161</sup> H. Vinek, H. Noller, M. Ebel, K. Schwarz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 73, (1977), 734
- <sup>162</sup> H. Vinek, J. Latzel, H. Noller, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 74(2), (1978), 2092
- <sup>163</sup> D. Dissanayake, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *J. Catal.*, 143, (1993), 286
- <sup>164</sup> K.J. Chao, C.N. Wu, H. Chang, *J. Phys. Chem. B*, 101, (1997), 6341
- <sup>165</sup> A.T. Bell, Supports and Metal-Support Interactions in Catalyst Design, in: *Catalyst Design - Progress and Perspectives*, Herausg.: L.L. Hegedus, J. Wiley and Sons, New York, 1987, 103
- <sup>166</sup> S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, (1978), 170
- <sup>167</sup> K. Foger, Dispersed Metal Catalysts, in: *Catalysis – Science and Technology*, Herausg.: J.R. Anderson, M. Boudart, Vol. 6, 227
- <sup>168</sup> B.H. Chen, J.H. White, *J. Phys. Chem.*, 86, (1982), 3534
- <sup>169</sup> P. Meriaudeau, O.H. Ellestad, M. Dufaux, C. Naccachel, *J. Catal.*, 75, (1982), 243
- <sup>170</sup> J.J.F. Scholten, A.P. Pijpers, A.M.L. Hustings, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 27, (1985), 151
- <sup>171</sup> E.F. Vansant, P. van der Voort, K.C. Vrancken, Characterization and Chemical Modification of Silica Surface, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 93, Herausg.: B. Delmon, J.T. Yates, Elsevier Amsterdam (1995)
- <sup>172</sup> W. Zou, R.D. Gonzalez, *Catal. Lett.* 12, (1992), 73
- <sup>173</sup> D. Spielbauer, H. Zeilinger, H. Knözinger, *Langmuir*, 9, (1993), 460

- <sup>174</sup> Acta Crystallogr. Sect. B., 32, (1976), 2456
- <sup>175</sup> R.T.K. Baker, E.B. Prestrige, R.L. Garten, J. Catal., 56, (1979), 390
- <sup>176</sup> A. Bensalem, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz, Catal. Lett., 37, (1996), 63
- <sup>177</sup> M. Che, Z.X. Cheng, C. Louis, J. Am. Chem. Soc., 117, (1995), 2008
- <sup>178</sup> N.G. Maksimov, G.A. Nesterov, V.A. Zakharov, P.V. Stchastnev, V.F. Anufrienko, Yu.I. Yermakov, J. Mol. Catal., 4, (1978), 167
- <sup>179</sup> A. Krzywicki, M. Marczewski, R. Hombek, S. Malinowski, Pol. J. Chem., 53(2), (1979), 487
- <sup>180</sup> M. Anpo, Res. Chem. Intermed., 11(1), (1989), 67
- <sup>181</sup> R.A. Rajadhyaksha, G. Hausinger, H. Zeilinger, A. Ramstetter, H. Schmelz, H. Knözinger, Appl. Catal., 51, (1989), 67
- <sup>182</sup> Z. Liu, R.J. Davis, J. Phys. Chem., 98, (1994), 1253
- <sup>183</sup> V.M. Mastikhin, V.V. Terskikh, O.B. Lapina, S.V. Filimonova, M. Seidl, H. Knözinger, Solid State Nucl Magn. Res., 4, (1995), 369
- <sup>184</sup> Patentschrift: A. Ono, A. Inoue, M. Kobayashi, Waste gas treatment catalysts (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., Japan), Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1978)
- <sup>185</sup> Patentschrift: M. Kobayashi, K. Mitsui, A. Inoue, T. Suzuki (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., Japan), Ozon cracking catalysts, Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1987)
- <sup>186</sup> Y.-S. Tan, L.-Q. Don, D.-S. Lu, D. Wu, J. Catal., 129, (1991), 447
- <sup>187</sup> Y.-C. Xie, N.-F. Yang, Y.-Q. Tang, Sci. Sin. (Eng. Ed.), Ser B, (1983), 337
- <sup>188</sup> Y.-J. Liu, Y.-C. Xie, J. Ming, J. Liu, Y.-Q. Tang, Cui Hua Xue Bao, 3, (1982), 262
- <sup>189</sup> Y.-J. Liu, Y.-C. Xie, C. Li, Z.-Y. Zou, Y.-Q. Tang, Cui Hua Xue Bao, 6, (1985), 101
- <sup>190</sup> J.C.W. Chien, J. Am. Chem. Soc., 93, (1971), 4675
- <sup>191</sup> S. Srinivasan, A.K. Datye, M. Hampden-Smith, I.E. Wachs, G. Deo, J.M. Jehng, A.M. Turek, C.H.F. Peden, J. Catal., 131, (1991), 260
- <sup>192</sup> M.P. McDaniel, M.B. Welch, J. Dreiling, J. Catal., 82, (1983), 118
- <sup>193</sup> S.M. Mukhopadhyay, S.H. Garofalini, J. Non-Cryst. Solids, 126, (1990), 202
- <sup>194</sup> X. Gao, S.R. Bare, J.L.G. Fierro, M.A. Banares, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. B, 102, (1998), 5653
- <sup>195</sup> A. Fernández, J. Leyrer, A.-R. González-Elipse, G. Munuera, H. Knözinger, J. Catal., 112, (1988), 489
- <sup>196</sup> H. Landes, Dissertation, Universität München, 1999, 30

- <sup>197</sup> G. Lassaletta, A. Fernández, J.P. Espinós, A.R. González-Elipé, *J. Phys. Chem.*, 99, (1995), 1484
- <sup>198</sup> R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz, B. Delmon, *J. Catal.*, 161, (1996), 524
- <sup>199</sup> T. Yisheng, G. Zhiying, S. Liping, L. Dashun, K. Maoqing, Z. Yuzhen, *J. Fuel Chem. Tech.*, 22(3), (1994), 9
- <sup>200</sup> M.G. Reichmann, A.T. Bell, *Langmuir*, 3, (1987), 111
- <sup>201</sup> *Structure Reports*, 49A, (1982)
- <sup>202</sup> *Structure Reports*, 55A, (1988)
- <sup>203</sup> H. Knözinger, Hydrogen bonds in systems of adsorbed molecules, in: *The Hydrogen Bond – Recent developments in theory and experiments*, Herausg.: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976, Vol. 3, 1261
- <sup>204</sup> G.C. Armistaed, A.J. Tyler, F.H. Hambleton, S.A. Mitchell, J.A. Hockey, *J. Phys. Chem.*, 73, (1969), 3947
- <sup>205</sup> H. Landes, *Dissertation, Universität München*, 1999, 21