

**Strukturelle Untersuchung  
von V-Mo-(W-)Mischoxid-Materialien  
zur Oxidationskatalyse**

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Andreas Helmut Adams**  
aus Jugenheim

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hartmut Fueß
Mitberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel
Tag der Einreichung:	3. Juni 2004
Tag der mündlichen Prüfung:	21. Juli 2004

Darmstadt 2004

**D 17**



Berichte aus der Chemie

**Andreas Helmut Adams**

**Strukturelle Untersuchung  
von V-Mo-(W-)Mischoxid-Materialien  
zur Oxidationskatalyse**

Shaker Verlag  
Aachen 2004

**Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2004

Copyright Shaker Verlag 2004

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-3116-1

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Strukturforschung, der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hartmut Fueß in der Zeit vom 15. Oktober 2000 bis 3. Juni 2004 durchgeführt.



## Meinen Eltern

**„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.“**

*Justus Freiherr von Liebig (1803 – 1873)*





# Inhalt

<b>1. EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG.....	1
1.2 AUFGABENSTELLUNG.....	2
1.3 MODELLKATALYSATORSYSTEM.....	3
1.4 STRUKTURÜBERSICHT.....	6
1.4.1 <i>Thermodynamisch stabile Phasen</i> .....	6
1.4.1.1 Vanadiumpentoxid $V_2O_5$ .....	7
1.4.1.2 $V_2MoO_8$ ( $\beta$ -Phase).....	8
1.4.1.3 $\alpha$ -Molybdäntrioxid $\alpha$ - $MoO_3$ .....	9
1.4.1.4 Hexagonales Wolframtrioxid h- $WO_3$ .....	10
1.4.2 <i>Metastabile (Misch-)Oxidphasen</i> .....	11
1.4.2.1 $\beta$ -Molybdäntrioxid $\beta$ - $MoO_3$ .....	11
1.4.2.2 Hexagonales (Vanadium-)Molybdäntrioxid h-(V,Mo) $O_3$ .....	12
1.4.2.3 Vanadium-Molybdän-Oxid (V,Mo) $_2O_5$ .....	14
<b>2. EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>15</b>
2.1 PRÄPARATION.....	15
2.1.1 <i>Festkörperpräparation (Proben-Gruppe 1)</i> .....	15
2.1.2 <i>Präparation aus wässriger Lösung</i> .....	16
2.1.2.1 Herstellung der Prekursorlösungen.....	16
2.1.2.2 Prekursorpräparation durch Kristallisation ( <i>Proben-Gruppe 2</i> ).....	16
2.1.2.3 Prekursorpräparation durch Sprühtrocknung ( <i>Proben-Gruppe 3</i> ).....	17
2.1.2.4 Kalzinierung.....	17
2.2 UNTERSUCHUNGSMETHODEN UND -APPARATUREN.....	17
2.2.1 <i>Röntgendiffraktion (XRD)</i> .....	17
2.2.1.1 <i>ex situ</i> -XRD-Messungen.....	17
2.2.1.2 TP-XRD-Messungen.....	18
2.2.1.3 <i>in situ</i> -XRD-Messungen am Synchrotron.....	20
2.2.2 <i>Adsorptionsexperimente (BET)</i> .....	22
2.2.3 <i>Rasterelektronenmikroskopie (REM)</i> .....	22
<b>3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>23</b>
3.1 UNTERSUCHUNG DER THERMODYNAMISCH STABILEN PROBEN.....	23

3.1.1	Untersuchung des Bereichs der $\alpha$ -Phase .....	23
3.1.2	Untersuchung des übrigen Phasenbereichs .....	28
3.2	UNTERSUCHUNG DER BINÄREN PROBEN AUS NABCHEMISCHER PRÄPARATION .....	29
3.3	UNTERSUCHUNG VON VORBEHANDELTEN BINÄREN KATALYSATOREN .....	34
3.4	UNTERSUCHUNG DER TERNÄREN PROBEN AUS NABCHEMISCHER PRÄPARATION .....	37
3.5	TEMPERATURPROGRAMMIERTE XRD-UNTERSUCHUNGEN.....	40
3.5.1	Variation der Temperatur .....	40
3.5.2	Zeitlicher Verlauf der Phasenumwandlungen an Luft.....	47
3.5.3	Zeitlicher Verlauf der Phasenumwandlungen unter Stickstoff.....	59
3.6	IN SITU-XDR – ERSTE ERGEBNISSE .....	67
3.7	REM-UNTERSUCHUNGEN .....	72
3.7.1	Untersuchung der Morphologie .....	72
3.7.2	Ortsaufgelöste Elementaranalyse mittels EDX (element mapping) .....	79
3.8	ADSORPTIONSEXPERIMENTE .....	86
3.9	DISKUSSION DES KATALYSATORMODELLS .....	89
<b>4.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE.....</b>	<b>91</b>
<b>5.</b>	<b>AUSBLICK.....</b>	<b>93</b>
<b>6.</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>95</b>
6.1	BESTIMMUNG DER O <sub>2</sub> -AKTIVITÄT MITTELS LAMBDA-SONDE .....	95
<b>7.</b>	<b>SYMBOL- UND AKRONYMVERZEICHNIS .....</b>	<b>97</b>
<b>8.</b>	<b>ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>99</b>
8.1	ABBILDUNGEN .....	99
8.2	TABELLEN .....	104
<b>9.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>105</b>