

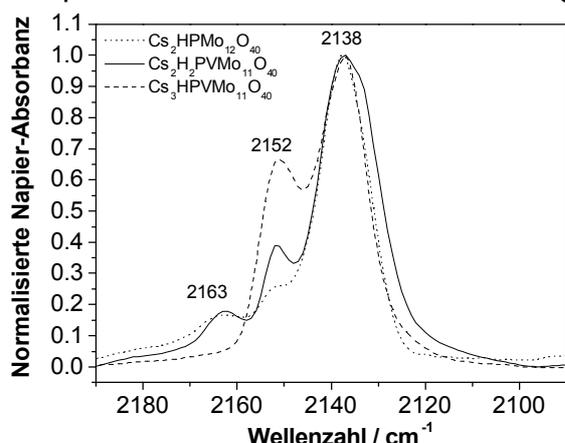
# Identifikation katalytisch aktiver Zentren von Heteropolyverbindungen durch Infrarotspektroskopie an adsorbierten Sondenmolekülen

Friederike C. Jentoft, Jutta Kröhnert, Robert Schlögl

Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Dahlem)

Heteropolyverbindungen des Typs  $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  mit  $2 < x < 3$  werden im großtechnischen Verfahren als Katalysatoren für die Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure eingesetzt.<sup>1</sup> Eine genaue Untersuchung dieser Materialien ist aus mehreren Gründen interessant: (i) Die Standzeit der Katalysatoren ist unbefriedigend; (ii) die Heteropolyverbindung scheint nur eine Vorstufe zur eigentlichen aktiven Phase zu sein, und (iii) die Säureeigenschaften der aktiven Phase und ihre Bedeutung für die katalytische Reaktion sind nicht geklärt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, saure Zentren aktivierter Heteropolyverbindungen wie OH-Gruppen oder koordinativ ungesättigte Kationen zu identifizieren. Dazu wurde kleine Sondenmoleküle ( $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ ) adsorbiert und infrarotspektroskopisch untersucht.

Heteropolyverbindungen des o.g. Typs sowie vanadiumfreie Vergleichsverbindungen der Konstitution  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  wurden nach dem Oxidverfahren hergestellt, bei dem zunächst die Säuren aus  $\text{MoO}_3$ , ggf.  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  entstehen, und die Cs-Salze durch Fällung mit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -Lsg. erhalten werden. Die IR-Spektroskopie wurde in Transmission oder Diffuser Reflexion nach Aktivierung der Proben bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum oder im Inertgas durchgeführt.



IR-Spektren von  $\text{CO}$  adsorbiert an verschiedenen Heteropolyverbindungen. Aktivierung: 523 K, Vakuum. Meßbedingungen: 77 K, 5.1-6.3 hPa  $\text{CO}$ .

niedrigen Wellenzahlen, hinter der sich eine weitere  $\text{CO}$ -Spezies, z.B. adsorbiert an Mo- oder V-Kationen, verbergen könnte. Auch aus den Spektren des adsorbierten  $\text{CO}_2$  geht hervor, daß es solche koordinativ ungesättigten Metallkationen und somit Sauerstoffdefekte gibt. Diese Zentren könnten die Oxidationsfunktion bereitstellen. Insgesamt resultiert aus der Studie, daß die katalytisch interessanten Heteropolyverbindungen über eine Kombination von sauren Brønsted- und Lewiszentren verfügen.

Die abgebildeten Spektren zeigen die Adsorption von  $\text{CO}$  bei tiefen Temperaturen an ausgewählten Proben. Die Banden lassen sich wie folgt zuordnen:<sup>2</sup>  $2163 \text{ cm}^{-1}$  –  $\text{CO}$  adsorbiert an sauren OH-Gruppen,  $2152 \text{ cm}^{-1}$  –  $\text{CO}$  adsorbiert an Cs-Kationen und  $2138 \text{ cm}^{-1}$  – schwach wechselwirkendes  $\text{CO}$ . Die Spektren spiegeln danach den hohen Cs-Gehalt von  $\text{Cs}_3\text{HPVMO}_{11}\text{O}_{40}$  wieder, zeigen aber gleichzeitig, daß diese besonders stabile und katalytisch wenig effektive Verbindung keine sauren OH-Gruppen besitzt. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Banden erkennt man bei  $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  eine Verbreiterung zu

[1] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **41** (1996) 113.

[2] T. Saito, G. Koyano, M. Misono, *Chem. Lett.* **11** (1998) 1075.