

Charakterisierung von synthetisiertem und generiertem Ammoniumvanadylpyrophosphat mittels TEM und EELS.

M. M. Pohl, H. Sauer^{*}, A. Martin, U. Steinike und R. Schlögl^{*}

Institut für angewandte Chemie e.V., Berlin

^{*} Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

Vanadiumphosphate (VPO) katalysieren die Ammoxidation von Methylaromaten zu den entsprechenden Nitrilen mit hoher Ausbeute und Selektivität. Aus verschiedenen VPO-Precursorverbindungen wird unter Reaktionsbedingungen in einer Phasentransformation ein mit XRD nachweisbares Ammoniumvanadylpyrophosphat [AVP, $(\text{NH}_4)_2(\text{VO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$] generiert. Die Generierung aus $\text{VOHPO}_4 \times 0.5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde besonders intensiv untersucht. Aus der Betrachtung des V:P – Verhältnisses und der Stöchiometrie der Phasentransformation im generierten AVP ergibt sich die Notwendigkeit der Existenz eines Vanadiumoxides. In dieser Phase muß nach Valenzbestimmungen das Vanadium als V^{4+} und V^{5+} parallel vorliegen. Die mittels XRD erfassten Unterschiede zu einem im stöchiometrischen Verhältnis synthetisierten, katalytisch inaktiven AVP sind gering. Das generierte AVP ist in Richtung der c-Achse aufgeweitet und weniger kristallin. Die Natur und die Anordnung dieser zusätzlichen V_xO_y – Phase sind weitgehend unbekannt, sind aber die Ursache der hohen katalytischen Aktivität und Selektivität.

Mit den vorliegenden Untersuchungen an generiertem AVP konnte geklärt werden, daß neben dem AVP, das sehr strahlinstabil ist, eine weitere deutlich stabilere Phase dispers vorliegt, die sich auch im EELS-Signal durch einen geringeren Phosphor- und Stickstoff-Gehalt vom AVP unterscheidet. Erste Indizien lassen auf ein Oxid des Typs $\text{V}_x\text{O}_{2x+1}$ mit $x > 2$ schließen. Da die einzelnen Phasen nicht sicher getrennt voneinander vorliegen und der Anteil der oxidischen Phase gering ist, war eine eindeutige Zuordnung zu einem konkreten Vanadiumoxid nicht möglich.