

2 Vanadiumoxide

Vanadium mit der Elektronenstruktur $[\text{Ar}]3d^34s^2$ bildet in seinen Oxiden VO , V_2O_3 , VO_2 und V_2O_5 die formalen Wertigkeitsstufen 2, 3, 4 und 5 aus. Zwischen V_2O_3 und V_2O_5 existiert eine Reihe von Oxiden mit gemischter Wertigkeit, denen die allgemeinen Formeln $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 8$), die sogenannten Magnéli-Phasen, sowie $\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-1}$, die sogenannten Wadsley-Phasen, zugeschrieben werden. In diesen Oxiden liegt das Vanadium in zwei unterschiedlichen Wertigkeitsstufen vor. Die Koexistenzbereiche der Vielzahl der im System Vanadium-Sauerstoff existierenden diskreten Phasen mit einem mehr oder weniger großen Homogenitätsbereich und einem durch die Zusammensetzung stark beeinflussten, breiten Spektrum physikalischer Eigenschaften ist in Abbildung (1) dargestellt.

Die Vielfalt der elektrischen Eigenschaften reicht von isolierendem Verhalten über Halbleiter mit unterschiedlich großer Energielücke bis hin zu metallischer Leitfähigkeit. Für fast alle Phasen, die einen temperaturabhängigen Halbleiter-Isolator oder Halbleiter-Metall-Übergang aufweisen oder ihre elektrischen, magnetischen oder optischen Eigenschaften sprunghaft ändern, ist eine gitterstrukturelle Phasenumwandlung charakteristisch, die von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Oxide abhängt. Einige dieser Phasen, wie VO_2 und V_2O_3 , unterliegen einem temperaturabhängigen Metall-Isolator-Übergang [1]. Mit Ausnahme der VO -Phase sind sämtliche Vanadiumoxide durch chemischen Transport darstellbar [1]. Diese Methode ermöglicht eine definierte Einstellung der Stöchiometrie durch Ausnutzung der Temperatur- oder Druckabhängigkeit heterogener chemischer Reaktionsgleichgewichte.

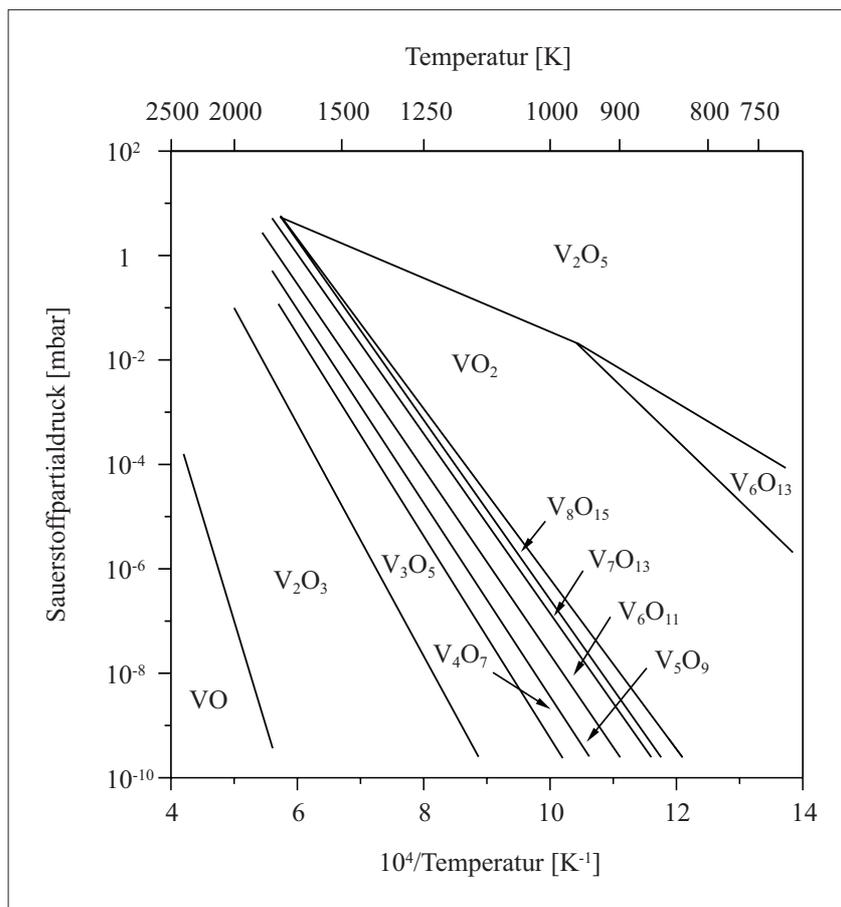


Abbildung 1: Zustandsdiagramm des Systems Vanadium-Sauerstoff, der Koexistenzdruck als Funktion der Temperatur [1].

2.1 Technische Bedeutung von Vanadiumoxiden

Die Vanadiumoxide, insbesondere das technisch wichtigste Oxid des Vanadiums, das V_2O_5 , haben ein Anwendungsspektrum, das von der Halbleitertechnologie bis zur chemischen Katalyse reicht. Im Rahmen dieser Arbeit stehen katalytisch relevante Fragestellungen im Vordergrund, so daß im folgenden Abschnitt detaillierter auf die Katalyse und die katalytische Anwendung speziell des V_2O_5 eingegangen wird.

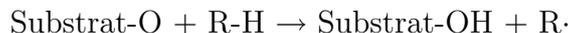
Der Begriff der Katalyse beschreibt die Beschleunigung einer chemischen Reaktion un-

ter dem Einfluß einer bestimmten Substanz, des sogenannten Katalysators. Die Menge dieses Katalysators erfährt während der Reaktion keine Änderung und geht in die stöchiometrische Gleichung nicht mit ein. Liegt der Katalysator in der gleichen Phase wie die Reaktanden vor, so spricht man von einer homogenen Katalyse. Bei der heterogenen Katalyse hingegen liegen Katalysator und Reaktand in unterschiedlichen Phasen vor. Der Katalysator ist hierbei in der Regel fest und die Reaktanden adsorbieren an seiner Oberfläche. Ein Großteil aller produzierten Chemikalien wird heutzutage katalytisch hergestellt, und technische Anlagen mit großen Produktionskapazitäten arbeiten nach katalytischen Verfahren. Zur Charakterisierung der Katalysatoren hinsichtlich ihrer strukturellen und chemischen Eigenschaften, sowie um Einblicke in deren Funktionsweisen zu gewinnen, sind physikalische und chemische Untersuchungsmethoden unentbehrliche Hilfsmittel. Die katalytischen Reaktionen verlaufen zumeist über instabile Zwischenverbindungen. Reicht die Lebensdauer dieser Zwischenverbindungen aus, so sind diese mit Hilfe spektroskopischer Methoden nachweisbar. Die an diesen Reaktionen beteiligten Oberflächenatome des Katalysators, bei denen es sich zumeist um besonders exponierte energiereiche Oberflächenatome oder Ecken und Kanten der Katalysatoroberfläche handelt, werden als aktive Zentren bezeichnet und sind von großer Bedeutung. Vereinfacht findet bei der Adsorption auf einem Substrat ein Elektronenübergang vom Adsorbat zum Substrat und umgekehrt statt, der zu reaktionsfähigen adsorbierten Ionen oder Radikalen führt. Daraus ergeben sich Zusammenhänge zwischen katalytischer Aktivität und den elektronischen Eigenschaften der Festkörper. Die Aktivität eines Katalysators wird durch die chemischen Eigenschaften der aktiven Komponente bestimmt. Einkomponentensysteme genügen in der Regel nicht den Anforderungen der Praxis, so daß in der industriellen Anwendung durchweg Mehrkomponentensysteme eingesetzt werden. Hilfskomponenten, die als Promotoren bezeichnet werden, beeinflussen die elektronischen Eigenschaften der Katalysatoroberfläche und erhöhen sowohl die Aktivität als auch die Selektivität des Ba-

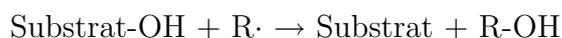
siskatalysators. Außerdem ist für die katalytische Aktivität neben der Gesamtoberfläche vor allem die Anzahl der aktiven Zentren maßgebend. Bei einer Erhöhung der Temperatur wachsen die Kristalle infolge zunehmender Beweglichkeit zu größeren Kristalliten mit geringerer Oberflächenenergie zusammen, und die spezifische Oberfläche nimmt ab. Um diesem als Sinterung bezeichneten Vorgang entgegenzuwirken, werden die katalytisch aktiven Komponenten auf einer hochschmelzenden Substanz, dem sogenannten Träger aufgebracht, der seinerseits ebenfalls die katalytischen Eigenschaften beeinflussen kann.

Eine industriell wichtige Reaktionsklasse, die durch Katalysatoren beschleunigt wird, ist die Redox-Reaktion. Sie wird gewöhnlich durch Feststoffe katalysiert, die ihrerseits selbst Redox-Systeme darstellen. Sie besitzen eine Reihe physikalisch-chemischer Eigenschaften, die sich aus dem Vorhandensein beweglicher Elektronen erklären lassen. Diese Redox-Reaktionen werden auch als homolytische Reaktionen bezeichnet und zeichnen sich durch Elektronenübergänge in den reagierenden Molekülen aus. Eine interessante Gruppe in der Reihe dieser Redox-Systeme sind die Vanadiumoxide, insbesondere das in dieser Arbeit untersuchte Vanadiumpentoxid. In seiner Eigenschaft als starkes Oxidationsmittel zeigt es eine ausgeprägte Neigung zur Sauerstoffabgabe, worauf seine Verwendung als aktive Komponente beispielsweise bei der Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren, bei der selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen wie o-Xylol (o-Dimethylbenzol) zu Phthalsäureanhydrid oder Benzol zu Maleinsäureanhydrid sowie bei der Zersetzung von Stickoxiden beruht (diese genannten Syntheseverfahren werden in den folgenden Abschnitten detaillierter beschrieben). Das katalytische Verhalten von V_2O_5 wird nach dem von Mars und van Krevelen [2] entwickelten Redox-Mechanismus erklärt, bei dem der Reaktand durch Abstraktion eines Gittersauerstoffatoms oxidiert wird. Die Regeneration des Katalysators erfolgt durch anschließende Reoxidation mittels eines Sauerstoffatoms aus der Gasphase. Formal läßt sich die Oxidation von Kohlenwasserstoffen in mehrere Reak-

tionsschritte zerlegen [3]. Ein an der V_2O_5 -Oberfläche sitzendes Sauerstoffatom abstrahiert das Wasserstoffatom eines Kohlenwasserstoff-Moleküls und bildet eine am Substrat haftende Hydroxylgruppe.



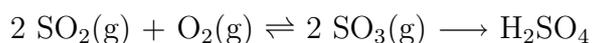
Diese Hydroxylgruppe desorbiert unter Einfluß des verbliebenen organischen Radikals $\text{R}\cdot$ oder eines weiteren Kohlenwasserstoff-Moleküls von der Oberfläche.



Durch weitere Sauerstoff-Abstraktionen lassen sich auf diesem Weg Carbonylfunktionen in das Molekül einbauen.

2.1.1 Gewinnung von Schwefelsäure

Schwefelsäure gilt als eines der Grundprodukte der chemischen Industrie und diente lange Zeit als Indikator für den Leistungsstand der chemischen Industrie eines Landes. Die Schwefelsäure wird aus Schwefeldioxid hergestellt, welches zu Schwefeltrioxid oxidiert wird und anschließend mit Wasser in konzentrierter Schwefelsäure zu Schwefelsäure umgesetzt wird.

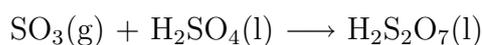


Der flüssige Schwefel wird mit Luft verbrannt und die Verbrennungsgase werden unter Dampferzeugung abgekühlt. Die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid und dessen Überführung in Schwefelsäure erfolgt heute fast ausschließlich nach dem Kontaktverfahren. Diesem Verfahren liegt das folgende Gleichgewicht zugrunde, das sich jedoch nur in Gegenwart eines Katalysators genügend schnell einstellt:



Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der Ausgangs-

materialien, so daß bei möglichst tiefer Temperatur gearbeitet werden muß. Die untere Temperaturgrenze wird dabei durch die Betriebstemperatur des Katalysators bestimmt. Als Katalysatoren finden heutzutage nur V_2O_5 -Katalysatoren Verwendung, deren untere Arbeitstemperatur bei etwa 420°C liegt. Es wird angenommen, daß die Änderung der Wertigkeit zwischen V^{4+} und V^{5+} einen entscheidenden Schritt bei dieser katalytischen Reaktion darstellt [4]. Im Detail setzt sich der Katalysator aus einer Salzschnmelze zusammen, die im gekühlten Zustand im wesentlichen aus Vanadiumoxid und Kaliumsulfat besteht und auf einem porösen Träger aufgebracht ist [4]. Das schwefeldioxidhaltige Gas strömt über diesen Katalysator und wird zu Schwefeltrioxid oxidiert. Da eine direkte Reaktion von Schwefeltrioxid mit Wasser nicht problemlos durchführbar ist, wird das Schwefeltrioxid in Schwefelsäure eingeleitet, wobei sich Di-Schwefelsäure $H_2S_2O_7$ bildet.



Durch Zusatz von Wasser wird dann die Schwefelsäure der gewünschten Konzentration gewonnen.



2.1.2 Gewinnung von Maleinsäureanhydrid

Maleinsäureanhydrid wird vornehmlich zur Erzeugung ungesättigter Polyesterharze, als Rohstoff bei der Lackherstellung oder als Grundsubstanz zur Produktion von Pflanzenschutzmitteln eingesetzt [5]. Darüber hinaus fällt Maleinsäureanhydrid auch als Nebenprodukt bei der Oxidation aromatischer Ausgangsprodukte an, wie beispielsweise bei der Oxidation von Naphthalin oder o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, auf deren Synthese im nächsten Abschnitt detaillierter eingegangen wird. Die zahlreichen Verfahren der Benzol-Oxidation zu Maleinsäureanhydrid greifen alle auf einen ähnlichen V_2O_5 -Basiskatalysator zurück, der beispielsweise mit MoO_3 oder H_3PO_4 modifiziert sein kann [5]. Das Benzol

wird mit Luft gemischt und bei einem Druck von 2 bis 5 bar und einer Temperatur von 400 bis 450° C am Katalysator zu Maleinsäureanhydrid totaloxidiert. Der Katalysator liefert den Sauerstoff zur selektiven Oxidation des Benzols, der stufenweise nach einem Redox-Mechanismus eingebaut wird. Die Regeneration des Katalysators erfolgt dann mit Sauerstoff aus der Luft.

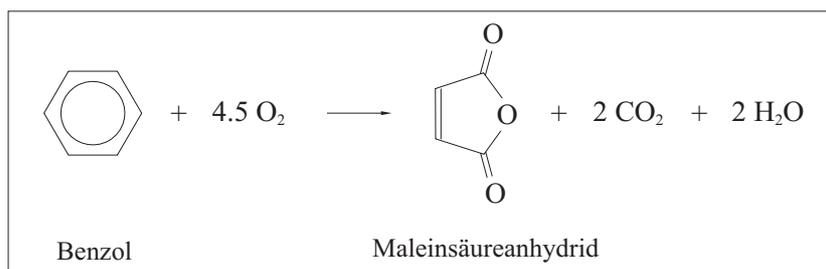


Abbildung 2: Maleinsäureanhydrid durch Benzol-Oxidation.

Dieser stark exotherme oxidative Benzolabbau in der Gasphase führt zu einer Wärmeentwicklung von bis zu 29000 kJ pro umgesetztem Kilogramm Benzol [5], so daß die Herstellung in zunehmendem Maße auf eine C₄-Basis, wie beispielsweise die Buten- oder Butanoxidation, umgestellt wird. Die Oxidation der zwei überschüssigen Kohlenstoffatome wie beim Benzol ist damit nicht mehr notwendig. Buten ist leicht zugänglich und fällt als Nebenprodukt bei der Crackung von Leichtbenzin an [5]. Die Verfahrensbedingungen gleichen denen der Benzoloxidation und basieren ebenfalls auf Vanadinoxiden, die sich jedoch in den Promotoren wie Phosphor respektive den Oxiden von Eisen, Chrom, Titan oder Kobalt unterscheiden. Die katalytische Reaktion wird in gleicher Weise an Luft bei 350 bis 450° C und 2-3 bar durchgeführt.

In heutiger Zeit findet jedoch zunehmend Butan als preiswerteres Einsatzmittel zur Herstellung des Maleinsäureanhydrids Verwendung.

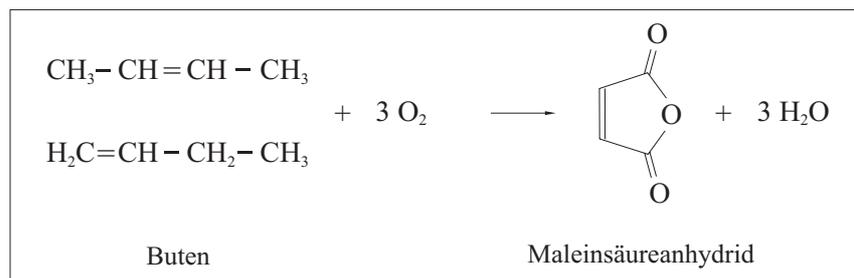


Abbildung 3: Maleinsäureanhydrid durch Buten-Oxidation.

2.1.3 Gewinnung von Phthalsäureanhydrid

Phthalsäureanhydrid ist ein wichtiges Zwischenprodukt zur Herstellung von Weichmachern, Polyesterharzen oder auch Farbstoffen [5]. Wurde es früher ausschließlich aus Naphthalin auf Basis von Steinkohleteer hergestellt, so führte der Rückgang der Steinkohle-Verkokung und die damit einhergehende Verteuerung des Naphthalins zur Verwendung des o-Xylols als preiswertere und leichter zugänglichere Alternative. Analog zum oxidativen Abbau von Benzol zu Maleinsäureanhydrid entsteht aus Naphthalin das Phthalsäureanhydrid.

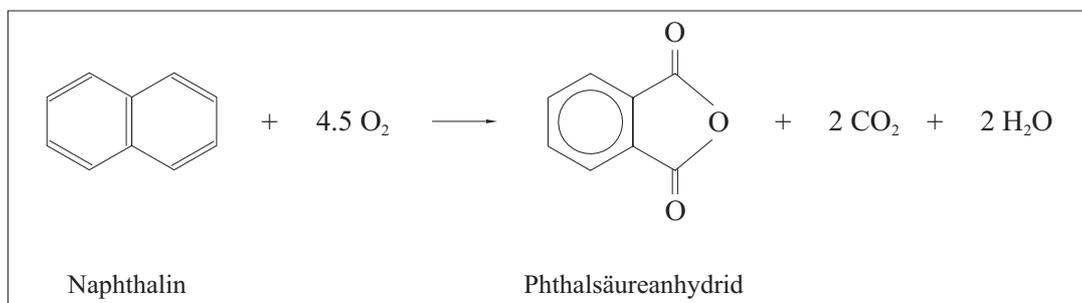


Abbildung 4: Naphthalin-Oxidation zu Phthalsäureanhydrid.

Der Katalysator besteht zumeist aus einem $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -Gemisch mit K_2SO_4 als Promotor. Das Naphthalin und die Luft werden eingespeist, und die Reaktion setzt bei etwa 360°C ein. Das entstandene Reaktionsgas wird abgekühlt und das anfallende Phthalsäureanhydrid nachentwässert und destillativ gereinigt.

Das kostengünstigere *o*-Xylol-Oxidationsverfahren basiert gleichermaßen auf einer Gasphasenoxidation an einem Katalysator auf V_2O_5 -Basis. Bei diesem Verfahren wird das *o*-Xylol bei etwa 375 bis 410° C mit einem Luftüberschuß an V_2O_5 -Katalysatoren oxidiert [5]. Der Katalysator besteht zumeist aus einem Gemisch von V_2O_5 und TiO_2 mit Promotoren wie Aluminium oder Zirkon.

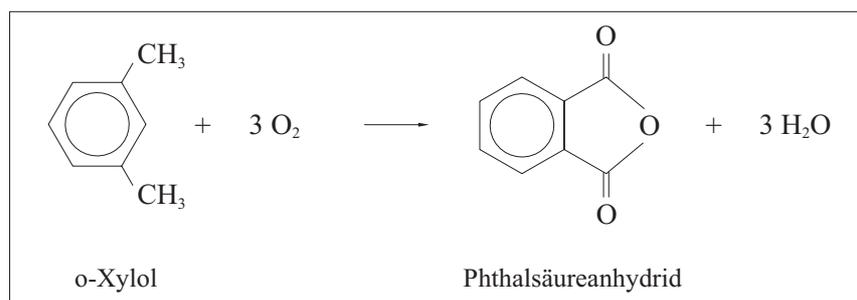


Abbildung 5: *o*-Xylol-Oxidation zu Phthalsäureanhydrid.

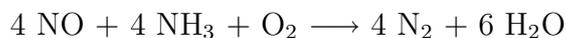
Als wertvolles Nebenprodukt läßt sich das bereits erwähnte Maleinsäureanhydrid wirtschaftlich aus dem Reaktionsgas isolieren. Wird dieses Gas gekühlt, so fällt ein Teil als Anhydridschmelze aus. Der Rest wird als Maleinsäure mit Wasser ausgewaschen und durch Destillation mit *o*-Xylol zu Maleinsäureanhydrid entwässert.

2.1.4 Zersetzung von Stickstoffoxiden

Der Großteil der in der Atmosphäre befindlichen Stickstoffoxide stammt aus Kraftwerken und Kraftfahrzeugen, wogegen die Stickstoffoxidemissionen beispielsweise aus großtechnischen Anlagen zur Herstellung von Salpetersäure nur einen geringen Anteil stellen. Auf Grund der erhöhten Forderungen nach Reinhaltung der Luft steht die selektive Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak verstärkt im Vordergrund [4]. Dabei wird ein V_2O_5 -Katalysator eingesetzt. Bei 230° bis 350° C laufen bevorzugt die folgenden Reaktionen ab:



und



2.2 Vanadium(V)-Oxid: V_2O_5

Im V_2O_5 befindet sich das Vanadium in seiner höchsten Oxidationsstufe. Es ist fünffach positiv geladen, und man bezeichnet es als d^0 -Elektronensystem, da die 3d-Niveaus des Vanadiums formal unbesetzt sind, wohingegen das Valenzband, welches formal durch Sauerstoff-2p-Orbitale gebildet wird, vollständig besetzt ist. Zwischen Valenz- und Leitungsband befindet sich eine Bandlücke von etwa 2.3 eV [6].

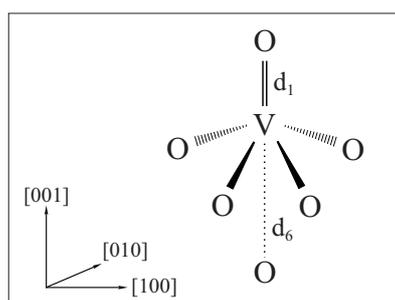


Abbildung 6: Trigonal-bipyramidale VO_5 -Einheit

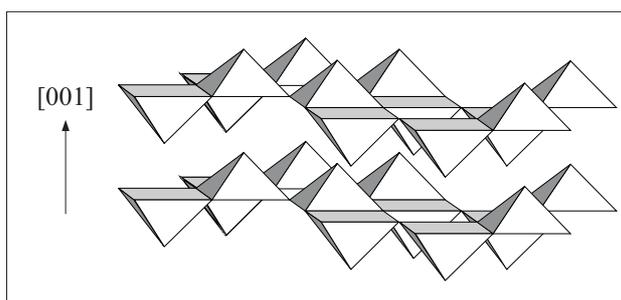


Abbildung 7: Darstellung zweier V_2O_5 -Schichten

Die Kristallstruktur des V_2O_5 , dargestellt in den Abbildungen (6), (7) und (9), besteht aus verzerrten, trigonal-bipyramidalen VO_5 -Einheiten, die in Richtung [100] über gemeinsame Kanten zu zickzackförmigen Doppelketten entlang der Richtung [010] miteinander verknüpft sind. In Richtung [001] sind die einzelnen Schichten durch schwache Van-der-Waals-Kräfte gebunden. V_2O_5 liegt in der Raumgruppe $Pmmn (D_{13}^{2h})$ vor, und die Gitterparameter der orthorhombischen Elementarzelle, dargestellt in Abbildung (8), sind $a=11.510 \text{ \AA}$, $b=4.369 \text{ \AA}$ und $c=3.563 \text{ \AA}$ [7].

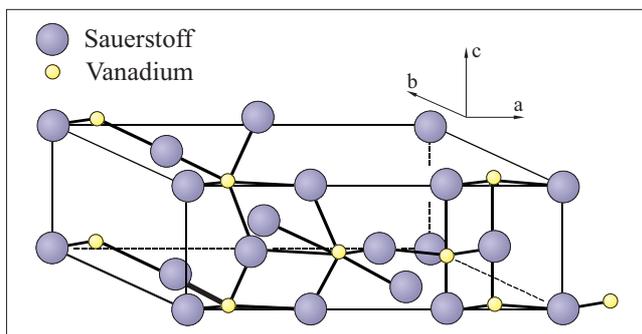


Abbildung 8: Orthonrhombische Elementarzelle des V_2O_5 .

Die kürzeste VO-Bindungslänge ($d_1=1.585 \text{ \AA}$) innerhalb einer VO_5 -Einheit entspricht einer Doppelbindung (Abbildung (6)) und trägt die Bezeichnung Vanadyl-Bindung. Die längste VO-Bindung ($d_6=2.785 \text{ \AA}$) ist eine schwache Van-der-Waals-Bindung [8]. Diese ist verantwortlich für die Schichtstruktur des V_2O_5 und die damit verbundene leichte Spaltbarkeit der Kristallite entlang der Ebene (001).

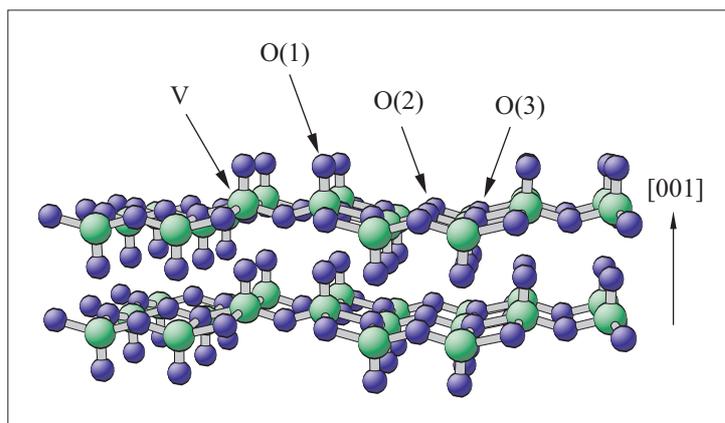


Abbildung 9: Darstellung zweier V_2O_5 -Netzebenen entlang (001). O(1) bezeichnet ein einfach, O(2) ein zweifach und O(3) ein dreifach koordiniertes Sauerstoffatom [9].

Im V_2O_5 treten leicht Fehlstellen und Inhomogenitäten auf. Es wird dabei zwischen zwei Arten von Punktdefekten unterschieden. Zum einen die F1-Defekte, die durch V^{4+} -Ionen in der Nähe von Sauerstoffvakanzan zustandekommen, und zum anderen F2-Defekte, die von V^{4+} -Ionen herrühren, welche an Gitterdefektstellen lokalisiert sind [1]. Als häufigste Punktdefekte gelten Vanadyl-Sauerstoffvakanzan.

2.3 Vanadium(IV)-Oxid: VO₂

Das Vanadium(IV)-Oxid VO₂ weist einen Metall-Halbleiter-Übergang bei 340 K auf [10]. In der metallischen Hochtemperaturphase liegt das VO₂ in der Rutilstruktur vor, die gekennzeichnet ist durch eine oktaedrische Koordination der Sauerstoffionen. Dieses ist in Abbildung (10) dargestellt. Der Oktaeder ist etwas verzerrt, und die Abstände der sechs Sauerstoffionen sind nur annähernd gleich. Jeder Oktaeder ist mit zwei anderen durch je eine gemeinsame Kante derart verknüpft, daß sich Ketten parallel zur *c*-Achse ergeben. Die Symmetrie dieser Struktur ist tetragonal mit einer 4₂-Schraubenachse, den Gitterkonstanten $a_{tetr}=4.551 \text{ \AA}$ und $c_{tetr}=2.851 \text{ \AA}$ sowie der Raumgruppe P4₂/mnm (D_{4h}¹⁴) [11].

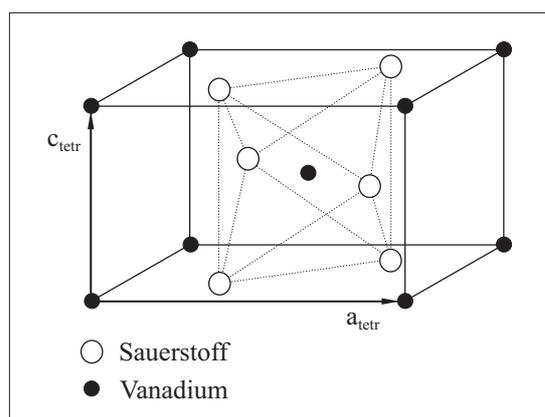


Abbildung 10: Die tetragonale Elementarzelle der metallischen VO₂-Hochtemperaturphase.

Beim Übergang in die isolierende Tieftemperaturphase erniedrigt sich die Symmetrie des Gitters zur monoklinen Raumgruppe P2₁/c (C_{2h}⁵) mit den Gitterkonstanten $a_{mkl}=5.743 \text{ \AA}$, $b_{mkl}=4.517 \text{ \AA}$ und $c_{mkl}=5.375 \text{ \AA}$ sowie dem Winkel $\beta_{mkl}=122.61^\circ$ [7]. Dabei wird die Elementarzelle in Richtung c_{tetr} verdoppelt und bildet dann die monokline a_{mkl} -Achse. $-a_{tetr}$ geht in die monokline b_{mkl} -Achse über, und c_{mkl} entsteht aus Addition der Achsen c_{tetr} und b_{tetr} .