

In situ-Diffraktometrie an heterogenen Katalysatoren

In-situ X-ray powder diffractometry of heterogeneous catalysts



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation
von Franziska Rosa-Maria Heck, M.Sc.

Erstgutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Ulrike Kramm

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung: 21. März 2024

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Mai 2024

Heck, Franziska Rosa-Maria: *In situ*-Diffraktometrie an heterogenen Katalysatoren
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2024
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-276008
Tag der mündlichen Prüfung: 06.05.2024

Veröffentlicht unter CC BY 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>



Für meine Eltern



Diese Arbeit wurde von November 2019 bis Oktober 2022 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Konferenzen vorgestellt.

Publikationen

N. Oefner, F. Heck, M. Dürl, L. Schumacher, H. K. Siddiqui, U. I. Kramm, C. Hess, A. Möller, B. Albert, B. J. Etzold, Activity, Selectivity and Initial Degradation of Iron Molybdate in the Oxidative Dehydrogenation of Ethanol, *ChemCatChem* **2022**, *14*, e202101219.

N. Oefner, C.E. Shuck, L. Schumacher, F. Heck, K. Hofmann J. Schmidpeter, W. Li, M. Bahri, B. M. Mehdi, A. Drochner, B. Albert, C. Hess, Y. Gogotsi, B. J. Etzold, MXene Aerogel Derived Ultra-Active Vanadia Catalyst for Selective Conversion of Sustainable Alcohols to Base Chemicals, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 13, 16714–16722.

T. Li, F. Heck, F. Reinauer, B. Böhm, A. Dreizler, Visualizing particle melting and nanoparticle formation during single iron particle oxidation with multi-parameter optical diagnostics, *Combust. Flame* **2022**, *245*, 112357.

Konferenzbeiträge

F. Heck, B. Albert, *In-situ* X-Ray powder diffractometry of iron molybdate catalysts during selective oxidation of ethanol, Poster, 13th International Workshop on Advanced Materials, IWAMN 2022, 20-22.2.2022, Ras Al Khaimah, Vereinigte Arabische Emirate.

F. Heck, N. Oefner, L. Schumacher, H. K. Siddiqui, K. Hofmann, U. I. Kramm, C. Hess, B.J. Etzold, B. Albert, Precipitation and characterization of iron molybdate catalysts, Poster, 30th Industrial Inorganic Chemistry – Material and Processes, , 23.2-25.2.2022, Dechema, Frankfurt, Deutschland.

F. Heck, N. Oefner, B. Etzold, B. Albert, Investigation of iron tungstate, $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$, as catalyst for ethanol oxidation, Poster, 21th Conference on Inorganic Chemistry, 26.9-28.9.2022, Marburg, Deutschland.

Danksagung

Zuerst möchte ich meiner Doktormutter, Frau Prof. Dr. Barbara Albert, meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Ihre Vergabe des spannenden und vielfältigen Themas sowie Ihre kontinuierliche Unterstützung mit weiterführenden Ideen und Ihrer guten Betreuung während der Promotion.

Ein besonderer Dank gebührt auch Frau Dr. Kathrin Hofmann für ihre herausragende fachliche Unterstützung, insbesondere auf dem Gebiet der Röntgenpulverdiffraktometrie, sowie Herrn Dr. Felix Reinauer für seine wertvolle Expertise bei den rasterelektronenmikroskopischen Messungen.

Mein Dank erstreckt sich weiterhin an Herrn Dr. Niklas Oefner für seine katalytischen Messungen, an Herrn Timo Schäfer für die Gasadsorptionsmessungen und an Herrn Dr. Leon Schumacher für seine Unterstützung bei den *operando*-Messungen.

Ein herzliches Dankeschön gilt dem gesamten Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Albert für die inspirierende Arbeitsatmosphäre. Die Zeit mit euch war nicht nur produktiv, sondern auch unvergesslich und legendär. Mein besonderer Dank geht an Christina Reichel, Sabine Kanbach, Daniel Haas, Hannah Wilhelm, Pedram Babaei und Niels Kubitzka für die wundervolle gemeinsame Zeit im Arbeitskreis. Des Weiteren möchte ich Dr. Carina Büchner, Dr. Anne-Marie Zieschang, Dr. Lea Totzauer, Dr. Anna Müller und Dr. Minh Hai Tran für ihre tatkräftige Unterstützung und Einarbeitung in die verschiedenen Messgeräten und ihre fachliche Expertise danken. Ein herzliches Dankeschön geht auch an Danny Starke, Marius Wollrab, Tobias Wittman, Valeriya Gerasimova und Hannah Wilhelm, die ich im Rahmen von Praktika oder Masterarbeiten betreuen durfte.

Meinen Kommilitonen*innen an der TU Darmstadt danke ich für ihre Unterstützung, die dazu beigetragen hat, dass meine Studienzeit zu etwas ganz Besonderem wurde.

Ein besonderer Dank gebührt meinen Freunden*innen, insbesondere Christina Reichel und Lea Hunkeler, für ihre seelische und moralische Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion, besonders in schwierigen Situationen.

Der größte Dank gebührt jedoch meinen Eltern und meinem Freund Benedikt Jacob für ihre langjährige Unterstützung, Geduld und Motivation während meines Studiums und meiner Promotion. Danke, dass ihr immer an mich geglaubt habt und mich unterstützt habt.

Zusammenfassung

Diese Arbeit widmet sich der Grundlagenforschung zur Eignung eisenbasierter anorganischer Verbindungen als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethanol. Sie untersucht Eisen(III)molybdate und Eisen(III)wolframate als potenzielle Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von (Bio-)Ethanol, wobei der Schwerpunkt auf in situ-diffraktometrischen Analysen während der Reaktion liegt. Darüber hinaus wurde der Einfluss unterschiedlicher Synthesemethoden auf die katalytischen und chemischen Eigenschaften der Katalysatoren untersucht. Ein weiterer Fokus lag auf der Untersuchung der Rolle der Nebenphase MoO_3 in $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ -Gemischen mit unterschiedlichen Mo-Verhältnissen (1,5:1 bis 3:1). Diese Arbeit liefert wertvolle Einblicke in die Verwendung von Fe-Mo- und Fe-W-Oxiden als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethanol.

This work focuses on the fundamental research of the suitability of iron-based inorganic compounds as catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethanol. It investigates iron(III) molybdates and iron(III) tungstates as potential catalysts for the oxidative dehydrogenation of (bio-)ethanol, with a special focus on in situ-X-ray powder diffraction analyses during the reaction. Additionally, the influence of different synthesis methods on the catalytic and chemical properties of the catalysts was examined. Another focus was on investigating the role of the MoO_3 secondary phase in $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mixtures with varying Mo ratios (1.5:1 to 3:1). This work provides valuable insights into the use of Fe-Mo and Fe-W oxides as catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethanol.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	10
2 Allgemeiner Teil	13
2.1 Charakterisierungsmethoden	13
2.1.1 Röntgenbeugung und Röntgenpulverdiffraktometrie	13
2.1.2 <i>Rietveld</i> -Methode	15
2.1.3 <i>In situ</i> -Diffraktometrie	17
2.1.4 <i>Operando</i> -Messungen	21
2.1.5 Infrarotspektroskopie	21
2.1.6 Raman-Spektroskopie	22
2.1.7 Mössbauer-Spektroskopie	23
2.1.8 Rasterelektronenmikroskopie	23
2.1.9 Energiedispersive Röntgenspektroskopie	25
2.1.10 Röntgenphotoelektronenspektroskopie	26
2.1.11 Optische Emissionsspektroskopie	26
2.1.12 Thermische Analyse – Dynamische Differenzkalorimetrie	27
2.1.13 Katalytische Messungen	28
2.1.14 Gasadsorptionsmessung	29
3 Spezieller Teil	30
3.1 Eisen(III)molybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	30
3.1.1 Stand der Literatur	30
3.1.2 Synthese von Eisenmolybdat	37
3.1.3 Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	38
3.1.4 Charakterisierung mittels Raman- und Infrarot-Spektroskopie	40
3.1.5 Charakterisierung mittels Mössbauer-Spektroskopie	42
3.1.6 Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie	42
3.1.7 Charakterisierung mittels thermischer Analyse und Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie	44

3.1.8 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethanol	49
3.1.9 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Methanol	52
3.1.10 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nach der Umsetzung mit Ethanol	54
3.1.11 <i>In situ-/operando</i> -Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Katalysatoren	61
3.1.12 Schlussfolgerungen	87
3.2 Untersuchung des Einflusses der Synthesemethode auf die Eigenschaften von Eisenmolybdat	89
3.2.1 Synthese von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdate	89
3.2.2 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	90
3.2.3 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten mittels Infrarot-Spektroskopie	91
3.2.4 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie	92
3.2.5 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethanol	94
3.2.6 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten nach der Umsetzung von Ethanol	97
3.2.7 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten mittels <i>in situ</i> -Diffraktometrie	98
3.2.8 Schlussfolgerungen	101
3.3 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$	103
3.3.1 Synthese von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$	103
3.3.2 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	104
3.3.3 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels Infrarotspektroskopie	107

3.3.4	Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie	108
3.3.5	Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels thermischer Analyse und Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie	110
3.3.6	Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels katalytischer Untersuchungen	111
3.3.7	Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ nach den katalytischen Messungen	114
3.3.8	Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels <i>in situ</i> -Diffraktometrie	115
3.3.9	Schlussfolgerungen	125
3.4	Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$	127
3.4.1	Stand der Literatur	127
3.4.2	Synthese von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$	128
3.4.3	Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	129
3.4.4	Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie	131
3.4.5	Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ mittels thermischer Analyse und Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie	132
3.4.6	Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ mittels katalytischer Untersuchungen	134
3.4.7	Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ nach der Umsetzung mit Ethanol	136
3.4.8	Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ mittels <i>in situ</i> -Diffraktometrie	137
3.4.9	Schlussfolgerungen	142
4	Zusammenfassung und Ausblick	143
5	Literaturverzeichnis	146

1 Einleitung

In der aktuellen Zeit, die von Energieknappheit und Konflikten geprägt ist, gewinnt die nachhaltige Bewirtschaftung von Ressourcen eine herausragende Bedeutung. Der verantwortungsbewusste Umgang mit Rohstoffen und Energie sowie der Schutz des Klimas sind nicht nur zentrale Anliegen der Politik, sondern finden auch in der Industrie und den Medien zunehmend Beachtung.^[1-2] In der chemischen Industrie wird nach Strategien zur Defossilierung gesucht, um die anstrebenden Klimaziele erreichen zu können. Daher rückt die Nutzung von Biomasse in den Fokus. Erneuerbare Rohstoffe wie z.B. Bioethanol könnten eine entscheidende Rolle spielen.^[3-4]

Bioethanol wird aus zucker- oder stärkehaltiger Biomasse wie Mais, Zuckerrohr und Zuckerrüben hergestellt.^[3-5] Mit einer neuen Technologie kann Bioethanol auch aus zellulosehaltigen Pflanzenteilen wie Stroh produziert werden.^[3-5] Im Jahr 2019 produzierten die EU-Staaten 5,6 Mrd. Liter Bioethanol und es wird erwartet, dass die Produktion in Zukunft weiter zunehmen wird.^[6] Etwa 80 % des Bioethanols wird Benzin beigemischt^[7], der Rest wird in der chemischen Industrie sowie dem Nahrungsmittelbereich verbraucht. Es gibt bereits industrielle Anlagen von *Braskem*, *Chematur*, *British Petroleum* oder *Axens*, die Ethen durch Dehydratisierung von Bioethanol herstellen.^[5] (Bio-)Ethanol dient als Ausgangsstoff für eine breite Palette von chemischen Grundstoffen, wie z.B. Acetaldehyd, Essigsäure, Ethen und Ethylacetat (Abbildung 1).

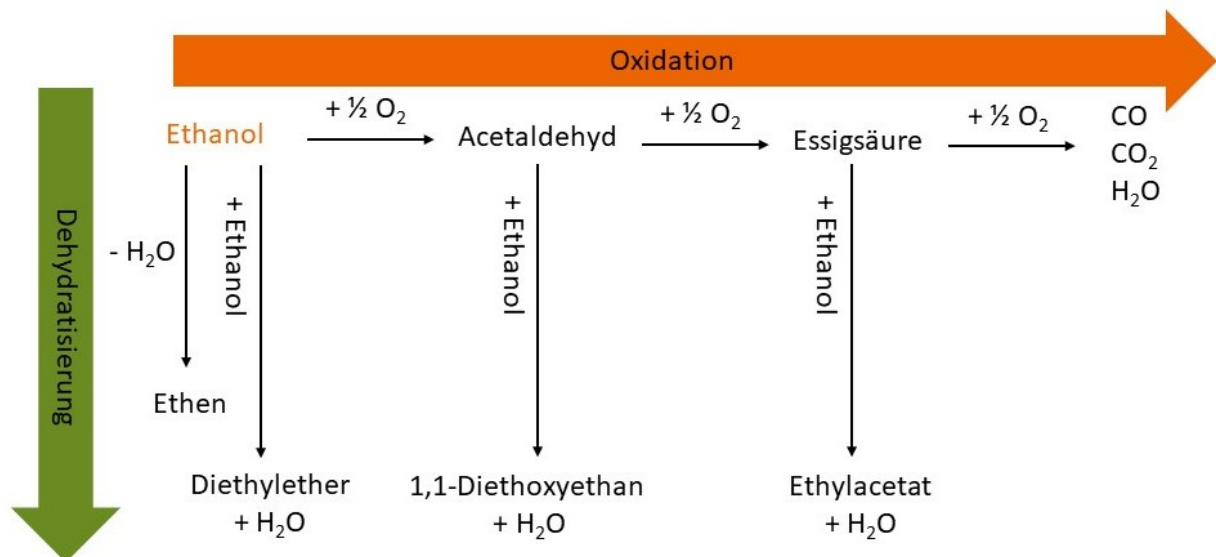


Abbildung 1: Ethanol-Oxidation und Dehydratisierung. ^[8]

In der chemischen Industrie ist Acetaldehyd eine wichtige Grundchemikalie für die Herstellung von Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Butadien, Acrolein und Pentaerythrit.^[9-11] Das globale Marktvolumen von Acetaldehyd betrug im Jahr 2022 1,34 Million Tonnen und steigt weiter an.^[12] Heutzutage wird Acetaldehyd großtechnisch über das *Wacker-Hoechst*-Verfahren hergestellt.^[13] Dabei wird durch Oxidation von Ethen mit einem PdCl₂/CuCl₂-Katalysator Acetaldehyd produziert.^[13] Im Hinblick auf die Verwendung von erneuerbaren Rohstoffen könnte die oxidative Dehydrierung (ODH) von Bioethanol ein interessantes Alternativverfahren darstellen.^[3] Als Katalysatoren für die ODH von Methanol/Ethanol wurden bislang überwiegend Metallate wie FeVO₄^[14-18] oder gemischte Metalloxide^[19-22] und Metallkatalysatoren^[23] wie Goldpartikel^[24] und kohlenstoffbasierte Katalysatoren^[25-26] untersucht.

Eisenmolybdat wurde seit den 1950er Jahren als Katalysator im *Formox*-Verfahren für die oxidative Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd eingesetzt.^[27-28] Die Literatur über Eisenmolybdatkatalysatoren fokussierte sich hauptsächlich auf die Umwandlung von Methanol, wobei über die Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd nur wenig berichtet wurde.^[29-31]

Diese Arbeit widmet sich der Grundlagenforschung mit dem Ziel, ein besseres Verständnis für die Eignung eisenbasierter anorganischer Verbindungen als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethanol zu entwickeln. Der erste Teil dieser Forschungsarbeit befasst sich mit der Charakterisierung und Anwendung von Eisenmolybdaten, insbesondere Fe₂(MoO₄)₃, als potenzielle Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethanol. Die Charakterisierung erfolgte durch Röntgenpulverdiffraktometrie, thermische Analyse (DSC/TG), FT-Infrarotspektroskopie und Raman-Spektroskopie. Zusätzlich wurden Selektivitäten und Aktivitäten der Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethanol und Methanol bestimmt. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, durch die Kombination verschiedener Analysemethoden die Katalysatoren vor und nach ihrem Einsatz zu untersuchen, um ein verbessertes Verständnis sowohl für die katalytischen Aktivitäten als auch für die Degradationsprozesse zu gewinnen.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf der *in situ*-röntgenpulverdiffraktometrischen Charakterisierung der Katalysatoren unter reaktiven, reduzierenden und oxidierenden Atmosphären. Das Ziel bestand darin, ein besseres Verständnis für die Auswirkungen von Temperatur und Gasphasenzusammensetzung auf die strukturellen Veränderungen des Katalysators aufzuzeigen. Besondere Aufmerksamkeit wurde der strukturellen Charakterisierung von Eisenmolybdat während der selektiven Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd gewidmet, da bisherige Veröffentlichungen zu diesem Thema fehlen. *Operando*-Experimente, die die *in situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie mit der IR-Spektroskopie der Gasphase kombinieren, ermöglichten die Analyse sowohl der strukturellen Veränderungen als auch der entstehenden Produkte in der Gasphase während der oxidativen Dehydrierung von Ethanol.

Der zweite Abschnitt dieser Arbeit ist der Frage gewidmet, inwieweit sich die Synthesemethoden auf die katalytischen und chemischen Eigenschaften auswirken. In der Literatur wurden bereits Unterschiede für die katalytische Aktivität unterschiedlich hergestellter Katalysatoren berichtet. In dieser Arbeit sollte ein besseres Verständnis für den Zusammenhang zwischen der gewählten Synthesemethode und der katalytischen Aktivität entwickelt werden. Um die katalytische Aktivität zu bestimmen, wurden die unterschiedlich synthetisierten Proben als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethanol evaluiert. Der Fokus lag auf *in situ*-röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen unter reaktiven Bedingungen, um Struktur-Wirkungsbeziehungen herauszuarbeiten.

Der dritte Abschnitt dieser Studie befasst sich mit der Rolle der Nebenphase MoO_3 in $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ -Gemischen, wobei Mo:Fe-Verhältnisse von 1,5:1 bis 3:1 betrachtet wurden. Zur Untersuchung des Einflusses auf Reinheit und Morphologie wurden die Proben mittels röntgenpulverdiffraktometrischer, elektronenmikroskopischer und EDS-Analysen charakterisiert. Besondere Aufmerksamkeit galt den katalytischen Eigenschaften, weshalb die Proben als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethanol eingesetzt, analysiert und miteinander verglichen wurden. Weiterhin lag ein Schwerpunkt auf der *in situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie, um den Einfluss unterschiedlicher Mo:Fe-Verhältnisse auf die strukturellen Veränderungen unter reaktiven Bedingungen zu beleuchten.

Im letzten Abschnitt dieser Studie stand die Charakterisierung und Untersuchung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ als potenzieller Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethanol im Mittelpunkt. Bisher wurde Eisenwolframat in der Literatur noch nicht als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Methanol oder Ethanol untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Synthese von Eisenwolframat durch Präzipitation, daraufhin folgte die umfassende Charakterisierung und eine Analyse und Evaluation der Eignung des Katalysators für die Ethanol-ODH. Im Zentrum der Untersuchungen standen *in situ*-Untersuchungen unter reaktiven Bedingungen, um die Temperatur- und Atmosphärenabhängigkeit des Katalysators zu erforschen. Diese detaillierten Analysen ermöglichen ein tieferes Verständnis der strukturellen und katalytischen Veränderungen von Eisenwolframat während der Ethanol-ODH.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Charakterisierungsmethoden

2.1.1 Röntgenbeugung und Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenbeugung ist eine Charakterisierungsmethode, mit der strukturelle Informationen über kristalline Substanzen erhalten werden. Kristalline Substanzen bestehen aus Atomen oder Ionen, welche regelmäßig in einer Kristallstruktur angeordnet sind. Die Atome liegen auf Netzebenen, deren Orientierung im Kristallgitter mithilfe der *Miller-Indices* beschrieben werden.^[32] In Abbildung 2 ist schematisch die Beugung der Röntgenstrahlung an einer Netzebenenschar dargestellt.

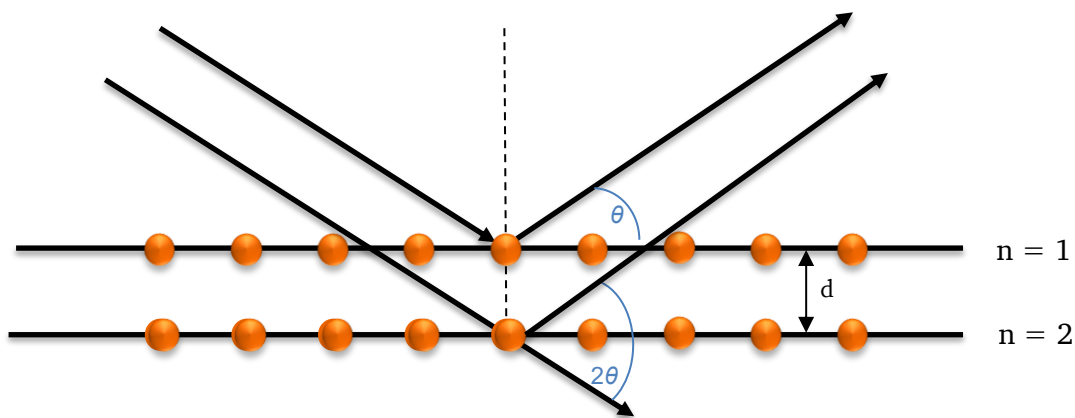


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung an einer Netzebenenschar.

Die *Bragg-Gleichung* beschreibt die Bedingung für konstruktive Interferenz, wobei der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge des Röntgenstrahls ist.^[33-34]

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (1)$$

mit d = Abstand der Netzebenen

λ = Wellenlänge

θ = Beugungswinkel

n = Beugungsordnung

Die Röntgenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,1 bis 5 Å und wird in einer Röntgenröhre erzeugt.^[33] Hierzu werden, ausgehend von der Kathode, Elektronen erzeugt und in Richtung der Anode beschleunigt. Die beschleunigten Elektronen schlagen in der Anode Elektronen aus der inneren Schale des Atoms heraus. Dieser angeregte Zustand wird durch Relaxation eines

Elektrons aus einer höheren Schale stabilisiert. Die Differenz der Energieniveaus der Schalen wird in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt.^[33] Die Anode besteht meist aus Kupfer oder Molybdän.

Es gibt zwei Typen von Messgeometrien für die Röntgendiffraktometrie: Reflexion und Transmission. Die Reflexion wird in der *Bragg-Brentano*-Anordnung und die Transmission in der *Debye-Scherrer*-Anordnung vermessen.^[33] In der Reflexion werden ebene, flache Proben vermessen. In Abbildung 3 ist ein schematischer Aufbau in der *Bragg-Brentano*-Anordnung, speziell der verwendenden $(\theta - \theta)$ -Anordnung, dargestellt. Dabei befinden sich Röntgenröhre und Detektor auf einem Halbkreisbogen (Goniometerkreis) um die Probe.^[34]

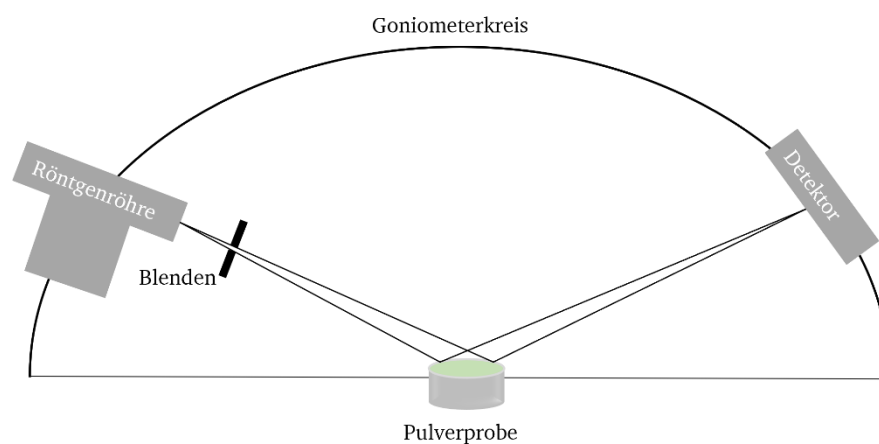


Abbildung 3: Schematischer Aufbau des Röntgenpulverdiffraktometers in der *Bragg-Brentano*-Anordnung.

In Transmission werden meist Glaskapillaren oder fein gemahlenes Pulver zwischen zwei Folien vermessen. Bei der *Debye-Scherrer*-Anordnung (Abbildung 4) wird die rotierende Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Dabei wird der Röntgenstrahl an den Kristallen in der Pulverprobe, welche die Bragg-Gleichung erfüllen, gebeugt.

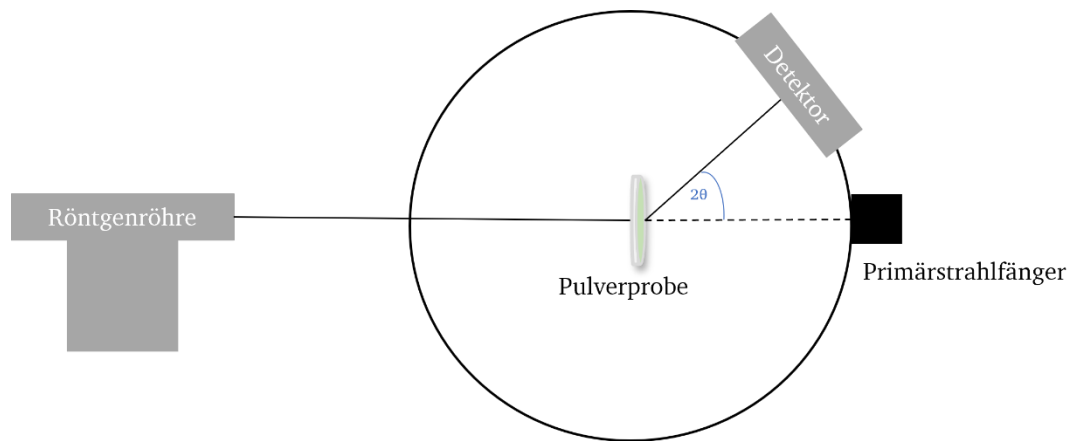


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Röntgenpulverdiffraktometers in der *Debye-Scherrer*-Anordnung.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Diffraktometer (*Stadi P, Stoe & Cie GmbH*) in der *Debye-Scherrer*-Anordnung mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), Ge (111)-Monochromator und einem Detektor (*Mythen 1K, Dectris Ltd.*) verwendet. Die Proben wurden homogenisiert und auf röntgenamorphen Klebefilmen (*3M Scotch Magic 810*) präpariert. Die *in situ*-diffraktometrischen Messungen fanden an einem Diffraktometer in der *Bragg-Brentano*-Anordnung statt (Kapitel 2.1.3). Die Auswertung der gemessenen Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programm *WinXPOW*^[35] (*Stoe & Cie GmbH*). Die Lagen und Intensitäten der Reflexe sind substanzspezifisch und können mittels einer Datenbank (*ICSD, Inorganic Crystal Structure Database*)^[36] mit denen von bekannten Substanzen verglichen werden. Eine genauere Analyse der Gitterparameter oder der Phasenzusammensetzung erfolgte mittels *Rietveld*-Methode mithilfe des Programms *TOPAS (Bruker AXS)*^[37].

2.1.2 *Rietveld*-Methode

Die von *H. Rietveld* entwickelte Methode ist ein mathematisches Verfahren zur Verfeinerung von Kristallstrukturparametern polykristalliner Proben mittels Röntgenbeugung.^[33, 38-39] Das Prinzip dieser Methode ist die Anpassung des auf Basis eines bekannten Strukturmodells berechneten Diffraktogramms an ein gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm.^[38] Ausgehend vom Modell werden strukturelle und instrumentelle Parameter verfeinert, bis eine bestmögliche Übereinstimmung des berechneten mit dem gemessenen Diffraktogramm entsteht. Die Qualität der durchgeführten *Rietveld*-Verfeinerungen wird anhand der verschiedenen R-Werte beurteilt. Dabei handelt es sich um den Profil-R-Wert (R_p), den gewichteten R-Wert (R_{wp}) und den erwarteten R-Wert (R_{exp}). Der Gütewert *GOF* (*goodness of fit*) gibt das Verhältnis des gewichteten Profilwert (R_{wp}) und des erwarteten R-Wert (R_{exp}) wieder und sollte im Idealfall einen Wert von eins annehmen.^[33]

Die mathematische Definition dieser Güterwerte zeigen die Gleichungen (2) - (5):

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (2)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (3)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (4)$$

$$GOF = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (5)$$

mit y_{io} beobachtete Intensität am Ort i
 y_{ic} berechnete Intensität am Ort i
 w_i Wichtungsfaktor ($w_i^{-1} = \sigma_i^2$)
 N Anzahl der Beobachtungen
 P Anzahl der freien Parameter
 o beobachtet (observed)
 c berechnet (calculated)

Die *Rietveld*-Verfeinerung wurde im Rahmen dieser Arbeit mithilfe des Programms *TOPAS (Bruker AXS)*^[37] nach folgendem Muster durchgeführt: Zuerst wurde der Untergrund mit dem *Chebychev*-Polynom angepasst, die Ordnung der Polynomfunktion war von den jeweiligen Messdaten abhängig. Als nächstes wurde die Profilkurve sowie eventuell die Asymmetrie der Reflexe verfeinert. Anschließend wurden die Gitterparameter sowie die Nullpunktverschiebung angepasst. Im Anschluss wurden die Atompositionen, beginnend mit dem schwersten Atom, freigegeben. Zuletzt wurden die Auslenkungsparameter und Besetzungsparameter nacheinander verfeinert. Falls alle Parameter konstant waren, wurden die Parameter schrittweise zusammen freigegeben und verfeinert. Nur die Besetzungsparameter und die Auslenkungsparameter wurden nicht zusammen freigegeben.

2.1.3 *In situ*-Diffraktometrie

Die Anlage für *in situ*-diffraktometrische Messungen ist in vier farblich gekennzeichnete Module aufgeteilt: Gasversorgungsmodul, Sättigermodul, Reaktormodul und Analytik (Abbildung 5).

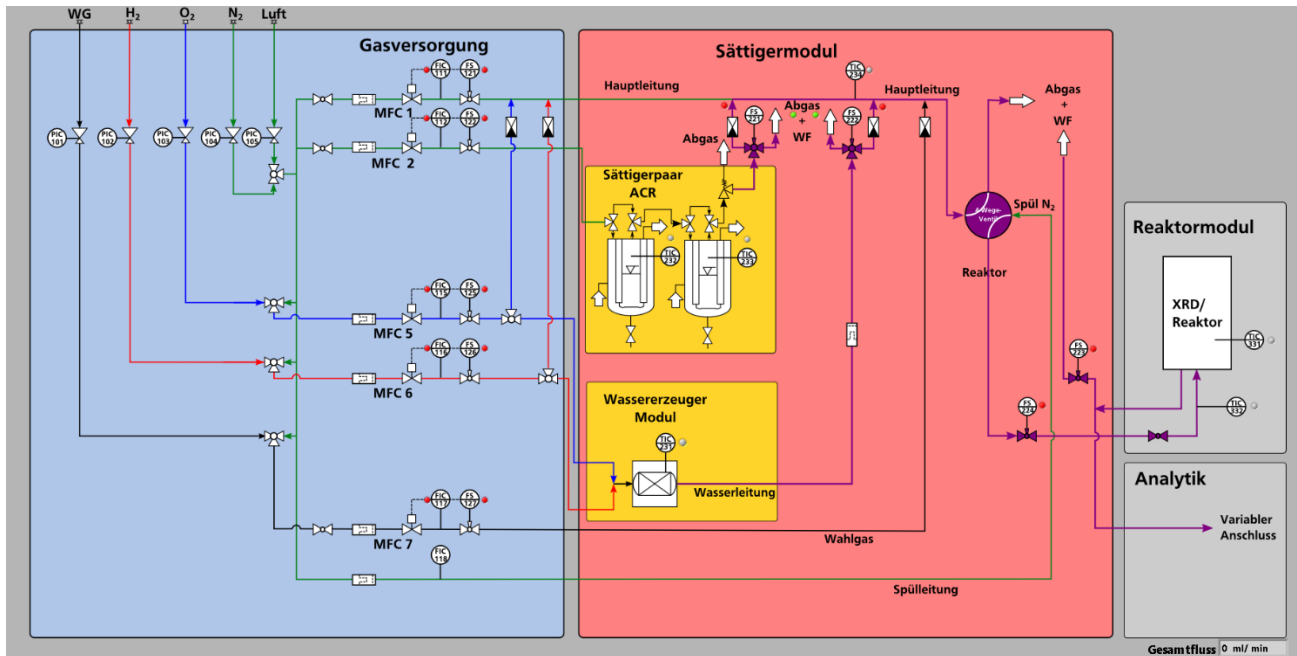


Abbildung 5: Verfahrensfliessbild der *in situ*-Anlage mit vier Modulen: Gasversorgungsmodul (blau), Sättigermodul (rot) mit Wassererzeugermodul (gelb), Reaktormodul (grau) und optionalen (für *operando*-Untersuchungen, vgl. Kap. 2.1.4, nutzbaren) Analytikmodul (grau).

Das Gasversorgungsmodul (Abbildung 5, blau) ist das Modul, mit dem ein Gasfluss (N₂, O₂, H₂ oder Druckluft) in die Reaktorkammer hergestellt werden kann. Die Reaktionsgase (N₂, O₂ und H₂) stammen aus handelsüblichen Gasflaschen. Die Steuerung der Gasvolumenströme erfolgt über digitale Massendurchflussregler (MFCs) (Typ *F-201CV-100-TBD-11-V* (N₂), Typ *F-201CV-020-TBD-11-V* (O₂, H₂), Typ *L13-TBD-11-O* (H₂O), *Wagner*) und Magnetventile (Typ 6013, 0255, 0355, *Bürkert*). Die lila dargestellten Gasleitungen werden durch Heizschnüre (HS4 500 W, *Horst GmbH*) und Thermoelemente (Typ K (NiCr-Ni), *TMH GmbH*) beheizt, um ein Auskondensieren von Ethanol zu verhindern. Dabei werden über das *Beckhoff*-Modul die Temperaturen der Thermoelemente ausgelesen sowie die Magnetventile und die Heizleistungssteller angesteuert. Das *Beckhoff*-Modul ist ein A(nalog) D(igital)-DA-Wandler (Buskoppler) und die Kommunikation zum Steuerungsprogramm *LabView* erfolgt über das Programm *TwinCAT 2*. Die Steuerung und Regelung der gesamten Anlage erfolgt mit dem Programm *LabView 2014* (National Instruments).

Das Sättigermodul (Abbildung 5, rot) besteht aus zwei in Reihe geschalteten Glasgefäßen, die mit Hilfe von Thermostaten (CC K6, *Huber*) temperiert werden. Der erste Sättiger wird benötigt, um die flüssige Komponente im Gasstrom vorzusättigen. Dazu wird eine höhere Temperatur im ersten Sättiger eingestellt, damit eine höhere Beladung des gewünschten Volumenstroms erfolgt. Durch die geringere Temperatur im zweiten Sättiger kann eine partielle Kondensation stattfinden, welche die gewünschte Beladung mit hoher Genauigkeit einstellt. Dazu wird vom dem gewählten Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{Ges} ein Teilstrom \dot{V}_G durch den Glasfildertiegel von unten durch die temperierte Flüssigkeit geleitet und in der Hauptleitung mit dem weiteren Gasstrom \dot{V}_R vereinigt. Durch die Bilanzierung des Sättigersystems (Gleichung (6)) lässt sich der Dampfdruck der flüssigen Komponente p_L^* durch Abhängigkeit des Trägergasstroms \dot{V}_G berechnen.

$$p_L^* = \frac{p_{Ges}}{\frac{\dot{V}_G}{\varphi_L \cdot \dot{V}_{Ges}} - 1} \quad (6)$$

Die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks der Flüssigkeit p_L^* erfolgt über die *Antoine*-Gleichung (Gleichung (7)). Die *Antoine*-Parameter für Ethanol wurden der Literatur^[40] entnommen und lauten wie folgt: $A = 5,24677$; $B = 1598,673$; $C = - 46,424$. Ethanol wurde zunächst über einem Molsieb (4 Å) getrocknet und anschließend in die temperierten Glassättiger gefüllt. Die eingestellten Temperaturen für die jeweiligen Volumenanteile für die beiden Sättiger sind in Tabelle 1 aufgelistet.

$$\log_{10} p^* = A - \frac{B}{C + T} \quad (7)$$

Tabelle 1: Betriebsparameter der verwendeten Sättiger und des bei einem Gesamtvolumenstrom von 100 mL min^{-1} resultierenden Volumenanteils von Ethanol im Volumenstrom.

$\varphi_{EtOH} / \%$	$T_{1.Sättiger} / ^\circ\text{C}$	$T_{2.Sättiger} / ^\circ\text{C}$
5	33	46
10	30	43

Außerdem gehört zum Sättigermodul auch das Wassererzeuger-Modul. Zur Erzeugung von Wasserdampf kann ein Aluminiumoxid-geträgerter Platinkatalysator (CEM W102A 110K, Wagner) eingesetzt werden. Als Heizung wird eine 500 W-Heizpatrone (*Horst GmbH*) verwendet. Die Umsetzung erfolgt durch die Dosierung des gewählten Volumenstromes von Sauerstoff und Wasserstoff, dabei werden beide Gase bei einer Betriebstemperatur von $280 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig zu Wasserdampf umgesetzt.

Das Reaktormodul (Abbildung 5, grau) besteht aus dem Diffraktometer (*Empyrean, Malvern Panalytical GmbH*) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,541870 \text{ \AA}$) ohne Monochromator, 1D-Detektor (*PIXcel, Malvern Panalytical GmbH*) und einer Reaktorkammer (*XRK 900, Anton Paar*) mit einem *Macor*-Probenhalter. Die Messungen erfolgen in der *Bragg-Brentano*-Geometrie ($\theta - \theta$ -Geometrie) in Reflexion (Abbildung 6). Zur Justierung des Primärstrahls wird ein *PreFIX-Modul Bragg-Brentano^{HD}* mit einer 4 mm-Blende eingesetzt. Zur Steuerung und Datenerfassung bei *in situ*-diffraktometrischen Messungen wurde das Programm *Data Collector (Malvern Panalytical)*, zur Darstellung der Diffraktogramme das Programm *Data Viewer (Malvern Panalytical)* verwendet.

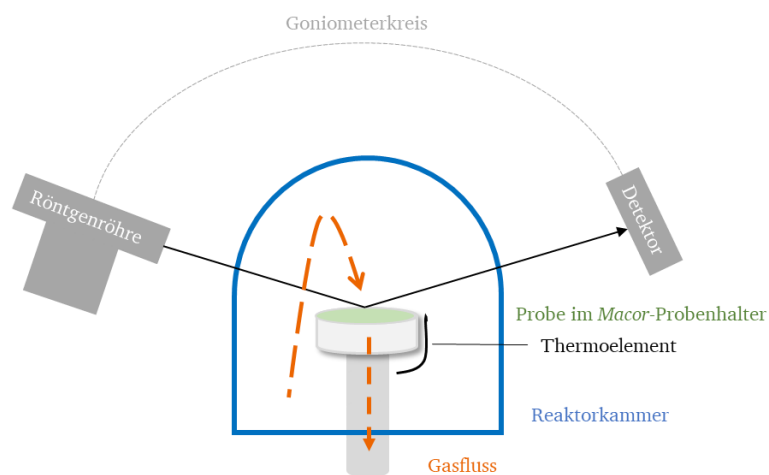


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des Diffraktometers in der *Bragg-Brentano*-Anordnung mit der Reaktorkammer *XRK 900*.

Die Reaktorkammer ist eine spezielle Heizkammer für das Röntgendiffraktometer, welche die Untersuchung von Festkörper-Gas-Reaktionen ermöglicht. Die Kammer wird durch eine Umgebungsheizung bis maximal $900 \text{ }^\circ\text{C}$ beheizt. Diese wird über ein Thermostat (*CC 304, Huber*) und eine Kontrolleinheit (*TCU 750, Anton Paar*) geregelt. Die Messung der Temperatur erfolgt mit einem NiCr-NiAl -Thermoelement, welches sich neben dem *Macor*-Probenhalter befindet.

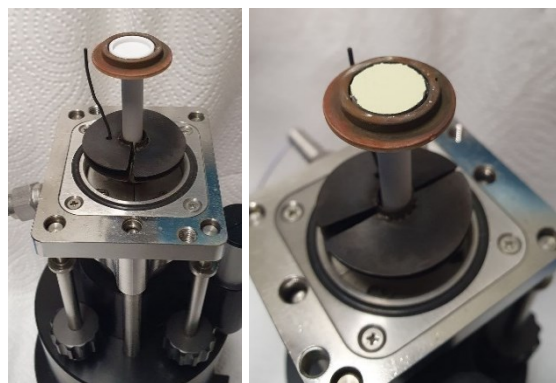


Abbildung 7: Probenhalter der Reaktorkammer mit *Macor*-Einsatz (links) und mit der präparierten Probe (rechts).

Der Gasfluss wird zunächst in die Kammer und dann durch die Probe bzw. Probenhalter geleitet. Somit wird für eine maximale Reaktionsfläche gesorgt. Die pulverförmigen Proben werden auf einem Probenhalter in einen angefertigten Einsatz aus *Macor* mit Sieblöchern präpariert. Die *Bragg-Brentano*-Geometrie erfordert eine glatte und ebene Oberfläche des zu untersuchenden Pulvers. Nach der Präparation wird der *Macor*-Probenhalter in die Reaktorkammer eingebaut und an die beheizbaren Gasleitungen angeschlossen (Abbildung 8).

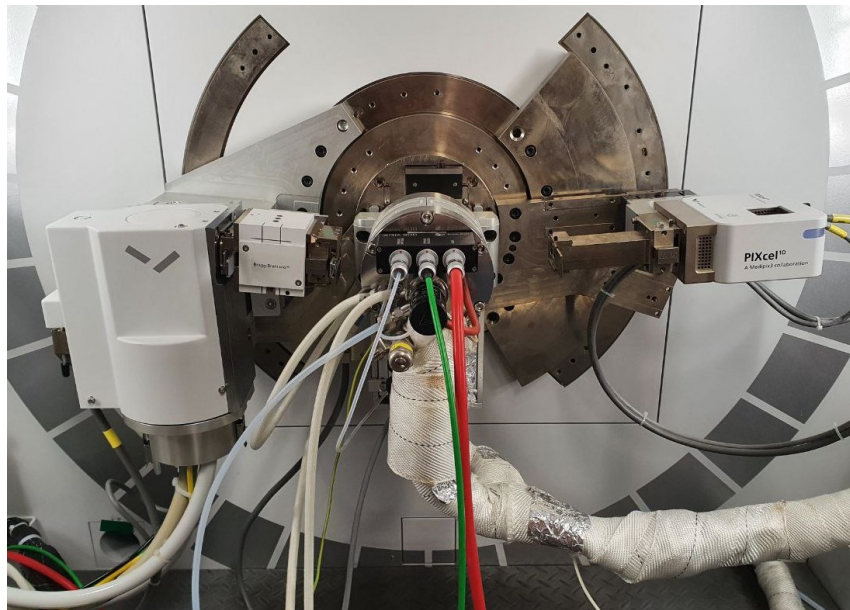


Abbildung 8: Installation der Reaktorkammer *XRK 900* mit Probenhalter und Zuleitungen.

Das Analytik-Modul (Abbildung 5, grau) kann zur Analytik der Gasphase verwendet werden. Im *in situ*-Aufbau wurde die Gasphase nicht analysiert.

Die *in situ*-Messungen wurden mit folgendem Messprogramm durchgeführt: Zunächst wurde eine Raumtemperatur-Messung in Stickstoff-Atmosphäre (100 Vol%) durchgeführt, anschließend wurde in dieser Atmosphäre auf die gewünschte Temperatur geheizt. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde das jeweilige Reaktionsgemisch über die Probe geleitet. Das Abkühlen auf Raumtemperatur fand wieder in Stickstoff-Atmosphäre (100 Vol%) statt. Bei Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde die thermische Expansion des Probenhalters und der Probe mit einer Höhenjustage vor jeder Messung automatisch angepasst.

2.1.4 *Operando*-Messungen

Die *Operando*-Messungen wurden an der Anlage für *in situ*-diffraktometrische Messungen mit zusätzlichen Gasphasenanalytik durchgeführt. An das Analytik-Modul (Abb. 5) wurde ein *FT-IR*-Spektrometer (*Tensor 27, Bruker*) zur Quali- und Quantifizierung der Gasphase angeschlossen (Abbildung 9).



Abbildung 9: *In situ*-Anlage mit *FT-IR*-Spektrometer zur Untersuchung der Gasphase.

Das verwendete *FT-IR*-Spektrometer wurde mit einer Gaszelle (*LTF 205-20, Axiom Analytical Incorporated*) bei einer Temperatur von 120 °C betrieben. Das Spektrometer wurde mit Stickstoff gespült.^[41] Die Zuleitungen wurden auf 120 °C geheizt, um Kondensation in den Gasleitungen und in der Gaszelle zu vermeiden. Zur Messung der Spektren (Programm *OPUS 7.1*^[42]) wurde eine Auflösung von 4 cm⁻¹ und eine Messzeit pro Spektrum von einer Minute gewählt. Die Spektren wurden im Bereich von 1000 bis 4000 cm⁻¹ aufgenommen. Die Hintergrundmessungen als Referenz wurden in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Zur Quantifizierung der einzelnen Gase wurden Kalibrierkurven mit bekannten Gaskonzentrationen angefertigt. Eine Zuordnung der IR-Banden erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[43]

2.1.5 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR) ist eine physikalische Methode zur Analyse der Struktur von Molekülen und Festkörpern. Als Infrarotstrahlung wird elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge (λ) von 1 bis 10⁻⁷ m bezeichnet.^[44]

Ein IR-Spektrometer misst die Absorption als Funktion der Wellenzahl. Es werden Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FT-IR) eingesetzt, welche eine Analyse aller Wellenlängen in einer Messung erlauben. Der Aufbau dieser Spektrometer besteht aus einer thermischen Quelle, welche infrarotes Licht erzeugt, einem *Michelson*-Interferometer und einem Detektor.^[45] Durch das Interferometer erfolgt die Zerlegung des Lichtstrahls und somit die Analyse aller Wellenlängen.^[44] Durch mathematische Fouriertransformation kann das Interferogramm in spektrale Informationen überführt werden.^[43] Die abgeschwächte Totalreflexion (ATR), auch als interne Reflexionsspektroskopie bekannt, ist eine Standardtechnik zur Messung von FT-IR-Spektren. Dabei wird die IR-Strahlung in einem bestimmten Winkel auf ein internes Reflexionselement gerichtet.^[45] Durch den Kontakt der Probe mit dem internen Reflexionselement kommt es zur Absorption. Als interne Reflexionselemente werden Kristalle mit einem hohen Brechungsindex wie z.B. Silicium, Germanium und Diamant verwendet.

In dieser Arbeit wurden die IR-Analysen mit einem FT-IR-Spektrometer (*Nicolet 6700, ThermoFischer Scientific*) mit einem ATR-Aufsatz und einem Diamant-Reflexionselement durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden die pulverförmigen Proben durch Verschraubung an die Diamant-Oberfläche des ATR-Aufsatzes gepresst. Die Messung der Spektren sowie die Einstellung der Messparameter erfolgten mit der Software OMNIC™ (*ThermoFischer Scientific*). Die Parameter für die Messungen wurden mit 96 Scans in einem Bereich von 4000 – 400 cm⁻¹ mit einem Datenintervall von 0,964 cm⁻¹ eingestellt.

2.1.6 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine Schwingungsspektroskopie, bei der die Wechselwirkungen von Licht und Probe genutzt werden, um Informationen über intra- und intermolekulare Schwingungen zu erhalten.^[46] Die Methode beruht auf Lichtstreuungsprozessen, während die IR-Spektroskopie auf der Absorption und Emission von Lichtquanten beruht. Wenn die Probe mit elektromagnetischer Strahlung einer einzigen Frequenz bestrahlt wird, kann das Licht elastisch oder inelastisch gestreut werden.^[44, 46] Bei der elastischen Streuung, auch *Rayleigh*-Streuung genannt, bleibt die Frequenz der Strahlung nach der Streuung gleich.^[44, 46] Durch inelastische Streuung kommt es zur Emission von Licht mit einer anderen Frequenz, die sogenannte *Raman*-Streuung.^[44] Dabei werden Änderungen in der Polarisierbarkeit von Bindungen beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Raman-Spektren von Eisenmolybdat vor und nach der Katalyse von L-Schumacher im Arbeitskreis von Prof. Dr. Hess (TU Darmstadt) aufgenommen. Dazu wurde ein Transmissionsspektrometer (*HL5R, Firma Kaiser Optical*) mit einem Argon-Ionen-Laser (*35 LAP 431, Firma Melles Griot*) mit einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm und einem elektrisch gekühlten CCD-

Detektor (-40 °C) verwendet. Die spektrale Auflösung betrug 5 cm^{-1} mit einer Wellenlängen-Stabilität von über $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Der Laser wurde mit einer Leistung von 4 mW betrieben. Die Raman-Spektren wurden mittels kosmischem StrahlungsfILTER und einem automatischen Dunkelspektrum korrigiert. Die Auswertung der Raman-Spektren erfolgte im Vergleich mit Literaturdaten.

2.1.7 Mössbauer-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Oxidationsstufen von Eisen kann Mössbauer-Spektroskopie eingesetzt werden. Die Mössbauer-Spektroskopie beruht auf dem Mössbauer-Effekt, welcher die Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung durch Atomkerne beschreibt.^[47-48] Bei der Mössbauer-Spektroskopie wird eine Modulation von Gammastrahlung auf die Probe gerichtet, deren Atomkerne die Gammaquanten absorbieren können.^[47] Mittels eines entsprechenden Detektors und anschließender Auswertung kann ein materialtypisches Transmissionsspektrum aufgenommen werden. Über die Hyperfein-Parameter können Aussagen zu den elektronischen Eigenschaften, wie z.B. dem Oxidationszustand oder den Spinzuständen, getroffen werden.

Die Mössbauer-Spektren in dieser Arbeit wurden von H. Kathoon Siddiqui im Arbeitskreis von Prof. Dr. Kramm (TU Darmstadt) mit einem speziell angefertigten Aufbau mit einer 57 Co/Rh -Strahlungsquelle aufgenommen. Die Auswertung fand mithilfe der *Lorentzian*-Funktion im Programm *Recoil*^[49] statt.

2.1.8 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop ermöglicht die Abbildung von Probenoberflächen mit einer höheren Auflösung und besseren Schärfentiefe im Vergleich zu einem Lichtmikroskop.^[50] Zur Generierung des Bildes wird die Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen und den Atomen der zu untersuchenden Probe ausgenutzt.^[51] Als Elektronenquelle können Glühkathoden aus Wolfram (W), Lanthanhexaborid (LaB_6) oder eine Feldemissionskathode (FEG, *field emission gun*) verwendet werden. Bei den Glühkathoden wird die Kathode erhitzt und emittiert Elektronen, welche in einem elektrischen Feld mit einer Spannung bis 30 kV beschleunigt werden.^[52] Bei der Feldemissionskathode werden die Elektronen durch das Anlegen einer sehr hohen Spannung an einer feinen, einkristallinen Wolfram-Nadelspitze in Richtung der Anode beschleunigt. Um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden, wird dieser Vorgang im Hochvakuum durchgeführt. Im Gegensatz zu den Glühkathoden weisen Feldemissionskathoden eine höhere Energiedichte (Wolfram $10^4 \text{ A cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$, LaB_6 $10^5 \text{ A cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$, FEG $10^7 \text{ A cm}^{-2} \text{ sr}^{-1}$)^[51] auf und erlauben somit höhere Auflösung.^[50] Der erzeugte Elektronenstrahl wird mithilfe von Kondensorenlinen zu einem Strahl gebündelt und durch Objektivlinen

fokussiert.^[52] Der fokussierte Elektronenstrahl hat einen Durchmesser von ca. 5 bis 10 nm und kann durch Ablenkspulen über die Oberfläche der Probe gerastert werden.^[50] Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen, welche unterschiedliche Informationen über die Probe liefern (Abbildung 10).

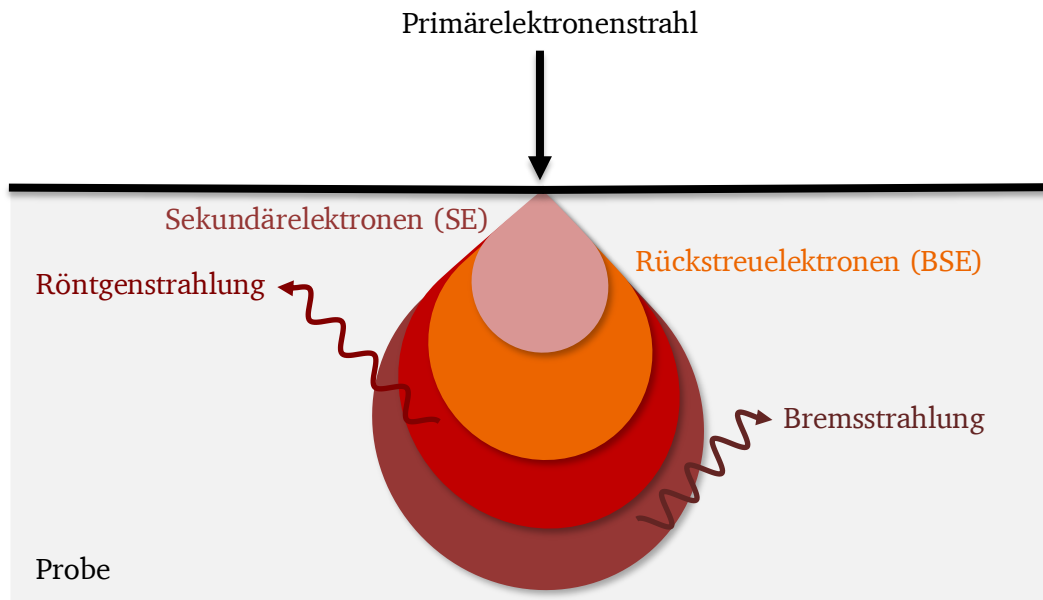


Abbildung 10: Entstehung der verschiedenen Signale bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe.

Zur Bildgebung werden meist die Sekundärelektronen (SE, *secondary electrons*) und die Rückstreuelektronen (BSE, *backscattered electrons*) verwendet. Bei den Sekundärelektronen handelt es sich um niederenergetische Elektronen, die durch inelastische Streuung entstehen.^[50-52] Diese werden mit einem Detektor, welcher seitlich in der Probenkammer geneigt angeordnet ist, erfasst.^[50] Die oberflächennahen Sekundärelektronen eignen sich, um die Topographie der Oberfläche wiederzugeben. Rückstreuelektronen sind höherenergetische Elektronen, die elastischen Wechselwirkungen mit der Probe entstehen.^[50-51] Der BSE-Detektor befindet sich direkt unterhalb der Endlinse. Die Ausbeute der Rückstreuelektronen hängt stark von der Ordnungszahl der Elemente ab, dadurch können Materialkontraste dargestellt werden.^[51] Schwere Elemente emittieren mehr als leichte Elemente, dadurch erscheinen Bereiche mit schweren Elementen im Bild heller als Bereiche mit leichten Elementen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (*XL 30 FEG, Philips*) mit Feldemissionskathode verwendet. Für die Aufnahmen der Proben, die in Kapitel 3.4 diskutiert werden, wurde ein Rasterelektronenmikroskop (*JSM-400, JEOL*) mit Wolfram-Glühkathode verwendet. Für die magnetischen Proben und die Rückstreuaufnahmen wurde ein Rasterelektronenmikroskop (*Evo 10, Zeiss*) verwendet. Zur Präparation wurden eine Spatelspitze der Probe auf einen Kohlenstoff-Klebefilm gegeben. Falls die Proben eine elektrische Aufladung aufwiesen, wurde eine Goldschicht durch Sputtern aufgebracht (Stromstärke 15 mA, Dauer 150 s).

2.1.9 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Zur Analyse der Zusammensetzung einer Probe kann die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) eingesetzt werden. Das Grundprinzip dieser Methode beruht auf der Freisetzung von charakteristischer Röntgenstrahlung aufgrund der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe. Durch ein energiereiches Elektron des Primärstrahls kann ein Elektron aus der inneren Schale des Atoms der Probe herausgeschlagen werden.^[51] Dieser erzeugte ionisierte Zustand ist instabil und die entstandene Lücke wird durch ein energiereicheres Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt.^[44] Der Energieunterschied zwischen den verschiedenen Schalen wird als spezifische Röntgenstrahlung freigesetzt und ist für jedes Element charakteristisch.^[44] In Abbildung 11 ist schematisch die Entstehung von spezifischer Röntgenstrahlung dargestellt.

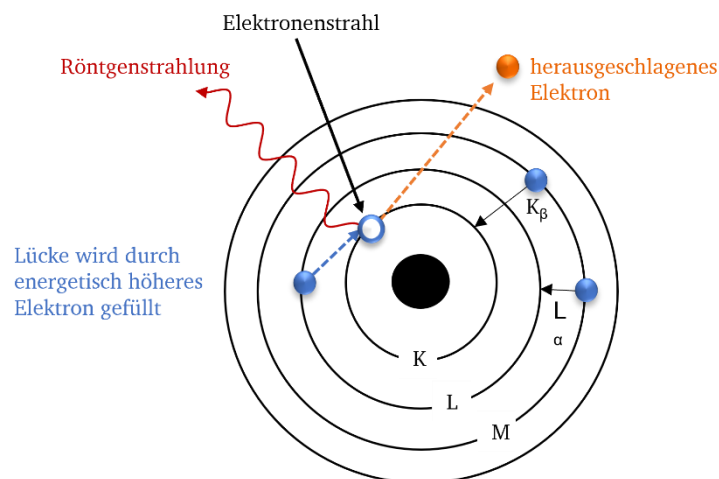


Abbildung 11: Entstehung der spezifischen Röntgenstrahlung durch Anregung eines kernnahen Elektrons durch die Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit dem Atom.

Der charakteristische Übergang wird mit M_n benannt. Dabei beschreibt M die Schale, aus der das angeregte Elektron stammt und n, wie viele Schalen zwischen der Lücke und dem auffüllenden Elektron liegen. Zur Detektion der Röntgenstrahlung werden häufig Silicium-Halbleiterdetektoren eingesetzt, diese bilden Elektronen-Loch-Paare.^[44] In der vorliegenden Arbeit wurden je nach Rasterelektronenmikroskop verschiedene EDS-Detektoren (HREM: *Genesis*, *EDAX Inc.*, REM: *Apollo X*, *EDAX Inc.*) verwendet.

2.1.10 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine Methode zur chemischen Analyse der Oberfläche einer Probe. Die Methode beruht auf der Emission eines Photoelektrons aus der inneren Schale des Atoms, das durch ein Röntgenphoton angeregt wird.^[44, 53] Die Photoelektronen können nur aus oberflächennahen Schichten einer Probe bis zu einer Tiefe von ca. 10 nm austreten.^[44]

Die Untersuchungen von Eisenmolybdat fanden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Hess (TU Darmstadt) statt. Die Spektren wurden mit einem Spektrometer (SSX 100 ESCA, Surface Science Laboratories Inc.) unter Verwendung einer monochromatischen AlK_{α} -Röntgenquelle (1496,6 eV, 9 kV, 10 mA) aufgenommen. Der Basisdruck in der Kammer betrug $<10^{-8}$ Torr, um eine Streuung der Photoelektronen an den Gasmolekülen in der Atomsphäre zu verhindern. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 0,05 eV aufgenommen. Zur Berücksichtigung der Probenaufladung wurde die Verschiebung der Bindungsenergien in den Spektren mittels des C 1s-Peaks bei 284,4 eV korrigiert. Die Atomkonzentrationen wurden anhand der relativen Empfindlichkeitsfaktoren (RSFs) berechnet.

Tabelle 2: Relative Empfindlichkeitsfaktoren zur Verwendung der Atomkonzentration der XPS-Spektren.

	C 1s	O 1s	Mo 3d	Fe 2p _{3/2}	Si 2p
RSF	1,00	2,50	9,79	7,96	0,90

2.1.11 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) ist ein Analyseverfahren zum quantitativen Nachweis chemischer Elemente. Die Methode basiert auf Emission charakteristischer elektromagnetischer Strahlung nach Anregung von Atomen oder Ionen.^[53] Zur Anregung der Probe wird ein induktiv gekoppeltes Plasma verwendet. Die angeregten Atome emittieren bei der Relaxation in den Grundzustand elementspezifische Strahlung. Durch das optische System wird die Strahlung in die einzelnen Wellenlängen aufgetrennt. Die Intensitäten der Strahlung bei bestimmten Wellenlängen sind proportional zur Konzentration des Analyten und werden von einem Detektor registriert.^[53] Zur Auswertung der Elementkonzentrationen werden Kalibrierungsstandards verwendet.

In der vorliegenden Arbeit wurde optische Emissionsspektroskopie an einem Spektrometer (Optima 2000DV, *PerkinElmer*) im Arbeitskreis von Prof. Dr. Etzold (TU Darmstadt) durchgeführt. Hierfür wurden die Proben in Königswasser gelöst und mit demineralisiertem Wasser verdünnt.

2.1.12 Thermische Analyse – Dynamische Differenzkalorimetrie

Bei der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC) werden die Änderungen des Wärmestroms einer Probe während des Heizens oder Kühlens im Vergleich zu einer Referenz bestimmt.^[54-55] Vorgänge, die zu einer Änderung des Wärmestroms führen, sind entweder exotherme oder endotherme Phasenumwandlungen und Reaktionen. Endotherme Effekte sind z.B. Glasübergänge, Schmelzvorgänge oder Verdampfen. Exotherme Effekte sind Rekrystallisation oder chemische Reaktionen.^[54]

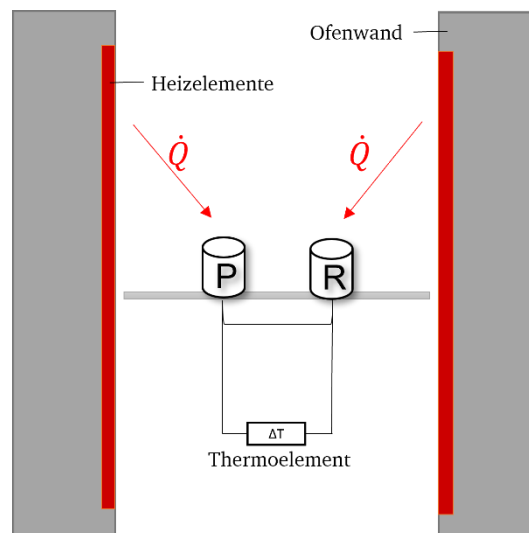


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters.

Der experimentelle Aufbau (Abbildung 12) besteht aus einem Ofen, in dem Probe (P) und Referenz (R) zusammen mit einem Temperaturprogramm geheizt bzw. gekühlt werden.^[54-55] Die Änderungen des Wärmestroms werden mit Thermoelementen gemessen, die sich direkt unter den Referenz- und Probentiegeln befinden.^[56] Die Massenänderungen der Probe und Referenz werden in Abhängigkeit von der Temperatur simultan durch Thermogravimetrie (TG) gemessen.

In dieser Arbeit wurden die thermischen Analysen in Form von simultanen DSC/TG-Messungen an dem Wärmestrom-Differenzkalorimeter (*STA 449 F3 Jupiter, Netzsch Gerätebau GmbH*) mit einem DSC-Messkopf (Typ *S, Netzsch Gerätebau GmbH*) durchgeführt. Die Proben wurden in Aluminiumoxidtieglern mit Deckeln in Argon-Atomosphäre oder in synthetischer Luft mit einer konstanten Heizrate ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) vermessen.

2.1.13 Katalytische Messungen

Katalytische Messungen wurden von N. Oefner im Arbeitskreis von Prof. Dr. Etzold (TU Darmstadt) durchgeführt. Hierbei wurde die Aktivität (Y), Selektivität (S) und der Umsatz (X) des Katalysators für die oxidative Dehydrierung von Methanol und Ethanol bestimmt. Diese Größen lassen sich über die folgenden Gleichungen berechnen:^[57]

$$X_A = 1 - \frac{n_A}{n_{A,0}} \quad (8)$$

$$S_P = \frac{n_P - n_{P,0}}{n_A - n_{A,0}} \quad (9)$$

$$Y = X_A \cdot S_P \quad (10)$$

$n_{A,0}$ = eingesetzte Stoffmenge des Edukts

n_A = umgesetzte Stoffmenge des Edukts

$n_{P,0}$ = eingesetzte Stoffmenge des Produkts

n_P = umgesetzte Stoffmenge des Produkts

Zur Untersuchung der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion wurde ein Strömungsrohrreaktor aus Quarzglas (Abbildung 13) eingesetzt.^[57] Die Katalysatorprobe wurde in dem Quarzglasreaktor (Innendurchmesser 4 mm) durch Glaswolle fixiert.

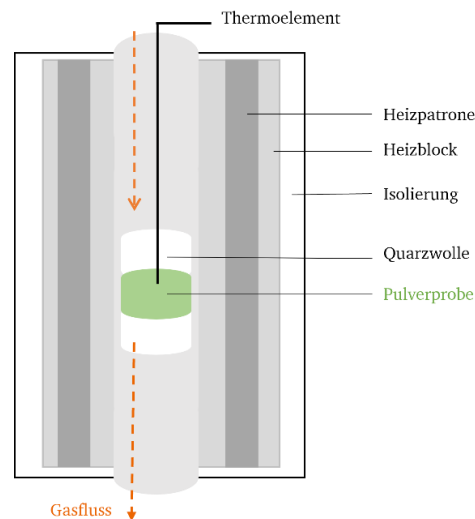


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Rohrreaktors mit der Katalysatorprobe.

Die Reaktanten Methanol (> 99 %, *Carl Roth*) und Ethanol (>99 %, *Fischer Scientific*) wurden mithilfe eines Sättigersystems dosiert, Helium (5,0, *Westfalen*) und Sauerstoff (4,8, *Air Liquide*) wurden mit Massendurchflussreglern geregelt. Das Gesamtgasvolumen betrug bei allen Messungen 20 ml min^{-1} . Die qualitative und quantitative Analytik des Produktgasgemisches wurde mit einem Massenspektrometer (*GAM 400, InProcess Instruments*) und einem Online-Gaschromatographen (*GC 2010 Plus, Shimadzu*)

durchgeführt. Als Detektoren wurden bei der Gaschromatographie ein Flammenionisationsdetektor (FID) und ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) eingesetzt.^[58]

Für die oxidative Dehydrierung von Methanol wurde eine Gaszusammensetzung von 10 Vol% Methanol, 10 Vol% Sauerstoff und 80 Vol% Helium gewählt. 100 mg Katalysator wurden mit diesem Reaktionsgemisch bei 320 °C vorbehandelt, bis ein stationärer Zustand erreicht war. Danach wurde die Temperatur in 20 °C-Schritten zwischen 220 und 320 °C variiert.^[58]

Für die oxidative Dehydrierung von Ethanol wurde eine Reaktionsgemisch von 5 Vol% Ethanol, 10 Vol% Sauerstoff und 85 Vol% Helium verwendet. Die Untersuchung wurde ebenfalls mit 100 mg Katalysator durchgeführt. Die Vorbehandlung erfolgte im Reaktionsgemisch bei 280 °C. Danach wurde die Temperatur in 20 °C-Schritten zwischen 200 und 300 °C variiert.

2.1.14 Gasadsorptionsmessung

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche einer Probe kann die physikalische Gasadsorption (Physisorption) verwendet werden. Die spezifische Oberfläche und Porengröße sind nützliche Informationen für die Entwicklung eines geeigneten Katalysators. Die Physisorption ist eine Gleichgewichtsreaktion und beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem zu adsorbierenden Gas (Adsorptiv) und der Oberfläche der Probe (Adsorbens).^[58-59] Dabei entsteht ein Oberflächenkomplex (Adsorbat), welcher durch *van-der-Waals*-Kräfte gebunden ist.^[57] Das Gleichgewicht hängt von dem Partialdruck und der Temperatur des Gases sowie der Oberflächengröße des Adsorbens ab.^[57, 59]

Für die Messungen wird das Gas über die zu untersuchende Probe geleitet. Durch Kühlung wird die Menge des Adsorbates mittels eines Druckmessgeräts bestimmt. Anschließend wird der Partialdruck verringert und ein Teil des Adsorbates wird desorbiert. Daraus können bei konstanter Temperatur Adsorptions-Desorptions-Isotherme erhalten werden. Zur quantitativen Beschreibung der Isotherme werden verschiedene Modelle verwendet. Die *Langmuir*-Isotherme beschreibt nur die Adsorption einer Monolage. Die *BET*-Methode beschreibt die Adsorption mehrerer Schichten.^[59] Dabei steht *BET* für die Nachnamen der Entwickler dieses Modells, *S. Brunauer*, *P.H. Emmett* und *E. Teller*, welche Sie 1938 erstmals publiziert haben.^[60]

Die Physisorption wurde für die vorliegende Arbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Rose (TU Darmstadt) an einem Adsorptionsanalysator (Quadratorb, *Quantachrome GmbH & Co KG*) bestimmt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte mittels einer modifizierten *BET*-Methode.

3 Spezieller Teil

3.1 Eisen(III)molybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

3.1.1 Stand der Literatur

Zu den Eisenmolybdaten gehören die Verbindungen Eisen(III)molybdat, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und Eisen(II)molybdat, FeMoO_4 . $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wird seit 1950 industriell im Rahmen des sogenannten *Formox*-Prozess als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Methanol verwendet.^[27, 61] Dabei wird Methanol direkt mit Sauerstoff (~ 10 % MeOH, 10 % O_2 in N_2) zu Formaldehyd bei Temperaturen von 260 bis 400 °C oxidiert.^[62] Der industriell eingesetzte Katalysator besteht aus einer Mischung aus $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und Molybdänoxid, MoO_3 . Das Mo:Fe-Verhältnis kann 2:1 bis 5:1 betragen.^[63] Abhängig vom Mo:Fe-Verhältnis kommt es zu unterschiedlichen Farben des Pulvers.^[64-65] Molybdänreiche Verbindungen weisen eine gelbe Farbe auf, während eisenreiche eine gelb-braune Farbe ausweisen.^[65-66] Eisen(III)molybdat als Katalysator zeigt katalytische Aktivität mit einer Selektivität zu Formaldehyd von über 90 % und einen Umsatz von Methanol von 88 bis 91 %.^[67] Für die Reaktion wurde ein *Marsvan-Krevelen*-Mechanismus vorgeschlagen.^[66, 68]

Ein großer Nachteil dieses industriell eingesetzten Katalysators ist die geringe Standzeit von sechs bis zwölf Monaten.^[66, 69] Diese wurde auf eine Deaktivierung durch eine Molybdän-Verarmung zurückgeführt.^[70] Unter Reaktionsbedingungen werden flüchtige Molybdän-Oxy-Methoxy- oder Molybdän-Oxy-Hydroxy-Spezies gebildet.^[70-73] Diese flüchtigen Stoffe setzen sich in den kälteren Zonen des Reaktors ab, wodurch der Reaktor verstopft und es zu einem Druckabfall kommt.^[74] Durch die Sublimation von Molybdän entstehen eisenreiche Verbindungen wie $\beta\text{-FeMoO}_4$. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wird zu inaktiven $\beta\text{-FeMoO}_4$ reduziert (Gleichung (11)).^[73, 75-76] Nach der Sublimation von MoO_3 und der Bildung von Eisen(II)molybdat $\beta\text{-FeMoO}_4$ kann es in Gegenwart von Sauerstoff auch zu einem Zerfall in die binären Oxide unter Reoxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) kommen (Gleichung (12)).^[66, 77]

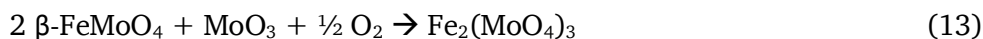


Die Verbindungen, wie FeMoO_4 und Fe_2O_3 , oder reduziertes Molybdän(IV)oxid MoO_2 begünstigen die Totaloxidation, zeigen also eine Selektivität für die Bildung der Oxidationsprodukte CO oder CO_2 .^[78-81] Während Molybdän(VI)oxid MoO_3 eine hohe Selektivität zu Formaldehyd bei geringer Aktivität zeigt,

weist Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ eine mäßige Selektivität zu Formaldehyd, aber zugleich eine hohe Aktivität, auf.^[68, 78-79, 82-85] Aus diesem Grund besteht der industriell eingesetzte Katalysator aus beiden Phasen, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und MoO_3 , und erreicht somit eine hohe Selektivität und Aktivität.^[86] Die aktive Phase stellt das Eisenmolybdat dar, aber der Überschuss von Molybdän ist für die Vermeidung der Bildung von eisenreichen Verbindungen während der Katalyse wichtig.^[64, 66, 87-88] Zusätzliches Molybdänoxid soll die an MoO_x -verarmte Oberfläche auffüllen.^[78, 89] Eisen(III)molybdat soll den Transfer von O_2 und H_2O von der Oberfläche in die Gasphase fördern und die Reoxidation von reduziertem MoO_2 erleichtern.^[90-91]

Unter oxidierenden Bedingungen konnte die Bildung von eisenreichen Phasen beobachtet werden, welche zu einem Abfall der Aktivität führte, während die Selektivität zu Formaldehyd bei $> 92\%$ blieb ($\text{Mo:Fe} = 2:1$).^[75] Weiterhin konnten auch bei Eisenmolybdat-Molybdänoxid-Gemischen mit unterschiedlichem Mo-Gehalten ($1,6:1 \leq \text{Mo:Fe} \leq 2:1$) die Verflüchtigung von MoO_3 sowie ein anfänglicher Aktivitätsverlust beobachtet werden.^[75, 92] Mittels *operando*-XAS/XRD-Messungen konnte für Eisenmolybdat ($\text{Mo:Fe} = 2:1$) ein Verlust von MoO_3 , sowie die Abnahme der katalytischen Aktivität nachgewiesen werden.^[72] Weitere Untersuchungen ergaben, dass das Verdampfen von MoO_3 mit steigender Methanol-Konzentration sowie abnehmender O_2 -Konzentration und steigender Temperatur zunahm.^[72]

Unter reduzierenden Bedingungen wurde die Reduktion zu $\beta\text{-FeMoO}_4$ sowie undefinierten sauerstoffarmen pseudo-Molybdat-Phasen and MoC-Phasen beschrieben.^[76] Bei *in situ*-XAS-XRD-Experimenten wurde die Reduktion zu $\beta\text{-FeMoO}_4$ und MoO_2 ab 270 °C und die vollständige Reduktion ab 330 °C beobachtet.^[73, 93] House *et al.* beschrieben für einen Eisenmolybdat-Katalysator ($\text{Mo:Fe} = 2,2:1$) bei über 250 °C die Bildung von $\beta\text{-FeMoO}_4$, MoO_2 und Mo_4O_{11} und führten diese auf die entstehenden Sauerstoffleerstellen zurück.^[94] Auch bei $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$ -Gemischen mit einem Mo:Fe -Verhältnis von $3:1$ wurde die Reduktion zu $\beta\text{-FeMoO}_4$ und MoO_3 beobachtet.^[95] Carbucchio *et al.* konnten mittels *in situ*-Mössbauer-Spektroskopie die Reduktion zu $\beta\text{-FeMoO}_4$ in Methanol/Helium-Atomsphäre detektieren.^[83] House *et al.* zeigte unter reduzierenden Bedingungen eine ähnliche Aktivität und Selektivität zu Formaldehyd wie unter oxidierenden Bedingungen. Das deutet darauf hin, dass gasförmiger Sauerstoff nicht direkt an der Reaktion beteiligt war.^[94] Stattdessen wurde Sauerstoff zur Reoxidation der Katalysatoroberfläche verwendet.^[94] Die Reoxidation nach Gleichung (13) wurde in einer Atmosphäre von 5% O_2/Ar durchgeführt.^[95]



O'Brien et al. konnten den reduzierten Katalysator mit Luft bei 350 °C wieder oxidieren.^[76] Eine komplette Regeneration konnten *Gaur et al.* ab 500 °C in oxidativen Atmosphäre beobachten.^[73]

Im Gegensatz zur industriell durchgeführten Methanol-ODH gibt es für die Ethanol-ODH nur wenige Informationen über Eisenmolybdate mit einem Mo:Fe-Verhältnis > 1,5:1 als Katalysatoren.^[29-31] Dabei zeigte der Eisenmolybdat-Katalysator (Mo:Fe = 1,9) bei 180 °C eine Selektivität zu Acetaldehyd $S = 98\%$ und einen Umsatz von Ethanol $X = 30-45\%$.^[29] *Thavornprasert et al.* untersuchte den Eisenmolybdat-Katalysator, welcher mit steigender Temperatur eine bessere katalytische Aktivität zeigte.^[31] Bei 247 °C besitzt der Katalysator (Mo:Fe = 2,6) einen Umsatz $X = 31\%$ und eine Selektivität zu Acetaldehyd $S = 91\%$.^[30-31] Insbesondere gibt es keine Veröffentlichungen, die sich mit der strukturellen Charakterisierung von Eisenmolybdaten während der oxidativen Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd beschäftigen.

Die Herstellung von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Häufig verwendete Herstellungsverfahren sind die Co-Fällung^[77, 87], Hydrothermalsynthese^[65, 75], Sol-Gel-Synthese^[77, 89] und Festkörperreaktionen^[58, 66].

Die meistverwendete Synthese von Eisenmolybdat ist über eine Fällungsreaktion aus Eisennitrat und Ammoniumheptamolybdat in wässriger Lösung.^[84, 87] Zudem wurde berichtet, dass verschiedene Variablen bei der Fällung die physikalisch-chemischen Eigenschaften und damit die katalytische Aktivität beeinflussen.^[96-97] Faktoren können dabei das Mo:Fe-Verhältnis, die Konzentration der Lösungen, Reihenfolge des Zutropfens, die Temperatur, der pH-Wert sowie die Rührgeschwindigkeit, Rührzeit und Kalzinierungsbedingungen sein.^[66, 98] Alternativ können Natriummolybdat und Eisenchlorid als Ausgangsstoffe verwendet werden.^[98] Die thermische Behandlung findet zwischen 400 und 600 °C ein bis zehn Stunden statt.^[66, 84, 87] Über die Fällungsreaktionen hergestellte Eisenmolybdate zeigen bei der Methanol-Oxidation eine gute Performance.

Das Hydrothermalverfahren verwendet ebenfalls Eisennitrat und Ammoniumheptamolybdat als Ausgangsstoffe. Die Reaktion findet in einem Teflon-Autoklaven bei 150-180 °C statt.^[65, 75] Anschließend kann optional eine thermische Behandlung bei 535 °C für zwei Stunden durchgeführt werden.^[65, 75] Eisenmolybdat aus Hydrothermalverfahren zeigten eine höhere Selektivität für Formaldehyd als Katalysatoren, die über eine Fällungsreaktion erhalten wurden.^[65]

Für die Sol-Gel-Synthese von Eisenmolybdat werden Eisen- und Molybdän-Präkursoren in einem organischen-sauren Medium gelöst. Zunächst wird eine kolloidale Suspension, das sogenannte Sol

hergestellt. Anschließend wird durch einen Gelbildner, wie Zitronensäure^[89] oder Propionsäure^[77,97] aus dem Sol ein hochporöses dreidimensionales Netzwerk gebildet. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und ein viskoelastischer Festkörper, sogenanntes Gel entsteht.^[99] Wenn die Trocknung des Gels bei Normaldruck und erhöhten Temperaturen erfolgt, wird von einem Xerogel gesprochen, wie z.B. bei *Routray et al.*^[89]. Im Gegensatz dazu, wie bei *Soares et al.*^[97] entstehen Aerogele durch die Trocknung bei überkritischen Bedingungen. Eisenmolybdat aus Sol-Gel-Synthese zeigen eine höhere Oberfläche im Vergleich zu über das Fällungsverfahren hergestellte.^[66] *Soares et al.* konnte zeigen, dass die über das Sol-Gel-Synthese hergestellten Eisenmolybdate unter gleichen Bedingungen eine geringere katalytische Aktivität als gefällte Katalysatoren erbringen.^[97, 100]

Darüber hinaus können Eisenmolybdate über eine Festkörperreaktion hergestellt werden. Als Ausgangsstoffe werden Oxide verwendet. Die Reaktion findet zwischen 600 und 850 °C für 10-15 Stunden statt.^[58, 66] Festkörperchemisch synthetisiertes Eisenmolybdat weist eine geringere Oberfläche als gefälltes Eisenmolybdat auf.^[58] *Liu et al.* konnten durch den Einsatz von Kugelmöhlen die Selektivität des Katalysators gegenüber Formaldehyd steigern.^[101]

Die Synthesemethode hat einen starken Einfluss auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie auf die katalytische Aktivität.^[102]

Bei Raumtemperatur kristallisiert $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P12_1/a$.^[103-104] Wie anhand der Elementarzelle (Abbildung 14) zu sehen, sind die Molybdänatome tetraedrisch und die Eisenatome oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Jede Elementarzelle hat 16 FeO_6 -Oktaeder und 24 MoO_4 -Tetraeder, welche miteinander eckenverknüpft sind.^[103] Oberhalb 786 K wandelt sich Eisen(III)molybdat in eine Modifikation um, die im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pbcn$ kristallisiert.^[105]

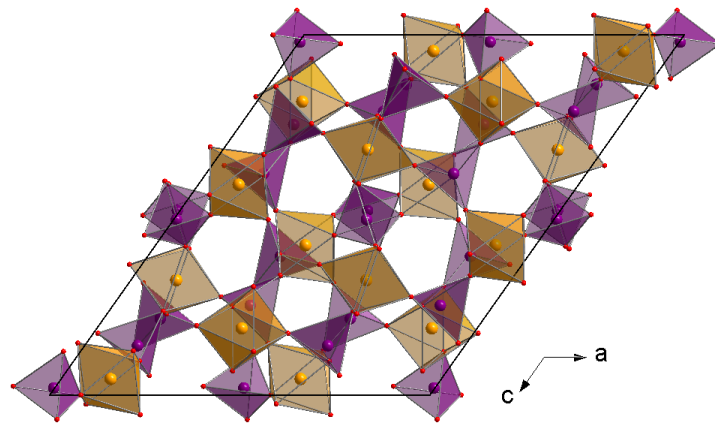


Abbildung 14: Elementarzelle von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ im monoklinen Kristallsystem mit Eisenatomen (orange), Molybdänatomen (lila) und Sauerstoffatomen (rot). Zur Veranschaulichung der Koordination der Eisen- und Molybdänatome sind Koordinationspolyeder eingezeichnet. ^[103]

Tabelle 3: Raumgruppe und Gitterparameter von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nach *Chen et al.* ^[103]

Summenformel	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$
Raumgruppe	$P12_1/a$
$a/\text{\AA}$	15,707(6)
$b/\text{\AA}$	9,231(3)
$c/\text{\AA}$	18,204(7)
$\beta/^\circ$	125,25(2)
$V/\text{\AA}^3$	-
ρ (ber.)/ g/cm^3	3,645
R_{wp}	0,030
R	0,028

Es gibt drei Modifikationen von Eisen(II)molybdat: $\alpha\text{-FeMoO}_4$, $\beta\text{-FeMoO}_4$ und $\text{FeMoO}_4\text{-II}$. $\alpha\text{-FeMoO}_4$ ist eine Phase, welche bei niedrigen Temperaturen stabil ist und isotyp zu NiMoO_4 und $\alpha\text{-CoMoO}_4$ ist. ^[106] $\beta\text{-FeMoO}_4$ ist die Hochtemperatur-Modifikation, welche isotyp zu $\alpha\text{-MnMoO}_4$ und $\alpha\text{-MgMoO}_4$ ist. Die Hochdruckmodifikation $\text{FeMoO}_4\text{-II}$ kristallisiert als triklone Variante des monoklinen NiWO_4 -Strukturtyps. ^[107] Die α - und β -Phase kristallisieren im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/m$. ^[107] Bei 400 °C ist eine Umwandlung von der α - in die β -Phase mittels HT-Röntgenbeugung und DTA nachweisbar. ^[107] Die Elementarzelle der β -Phase ist um 6 % dichter als die Elementarzelle der α -Phase. Die α -Phase weist zwei kristallographisch verschiedene, tetraedrisch koordinierte Molybdänatompositionen auf, während die β -Phase zwei oktaedrisch koordinierte, kristallographisch unabhängige Molybdänatompositionen aufweist. ^[106, 108] Die Kristallstruktur von $\beta\text{-FeMoO}_4$ ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Eisenatome sind oktaedrisch und die Molybdänatome tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben.

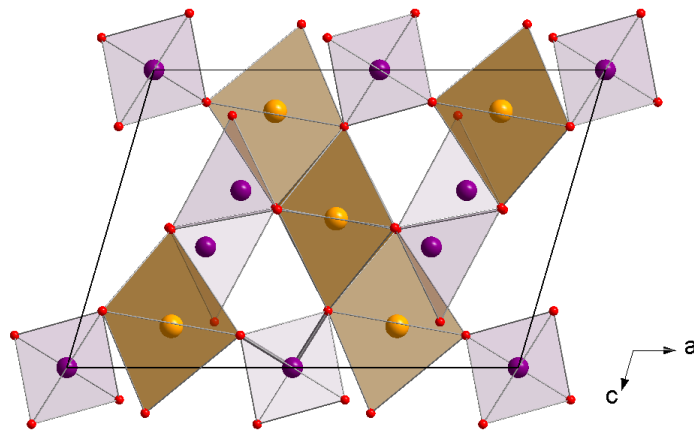


Abbildung 15: Elementarzelle von FeMoO_4 im monoklinen Kristallsystem mit Eisenatomen (orange), Molybdänatomen (lila) und Sauerstoffatomen (rot).

Eisen(III)oxid Fe_2O_3 kristallisiert mit der Korundstruktur in der Raumgruppe $R3c$.^[109] Die Sauerstoffatome bilden eine hexagonal-dichteste Packung, in der zwei Drittel der Oktaederlücken durch Eisenatome besetzt sind.

Die thermodynamisch stabilste Modifikation von Molybdänoxid ist $\alpha\text{-MoO}_3$. Es gibt zwei weitere metastabile Phasen, $\beta\text{-MoO}_3$ und $h\text{-MoO}_3$. $\alpha\text{-MoO}_3$ kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pbnm$.^[110] Wie anhand der Elementarzelle (Abbildung 16) zu sehen, sind die Molybdänatome oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Oktaeder sind kanten- und eckenverknüpft und bilden Schichten.^[111]

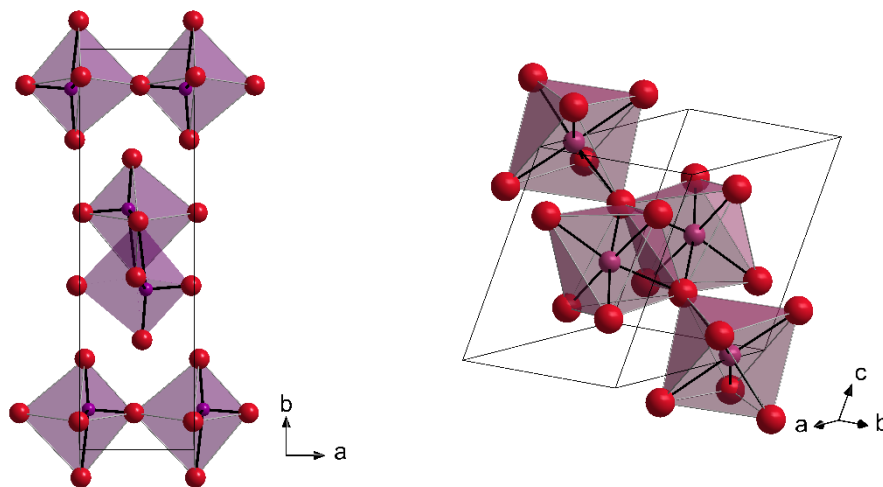


Abbildung 16: Elementarzelle von Molybdän(VI)oxid MoO_3 (links) im orthorhombischen Kristallsystem mit Molybdänatomen (lila) und Sauerstoffatomen (rot) und Elementarzelle von Molybdän(IV)oxid MoO_2 (rechts) im monoklinen Kristallsystem mit Molybdänatomen (lila) und Sauerstoffatomen (rot).

Eine reduzierte Form von Molybdän(VI)oxid ist Molybdän(IV)oxid MoO_2 .^[112] Molybdän(IV)oxid kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P21c$.^[113-114] Die Kristallstruktur ist in Abbildung 16 dargestellt. Dabei werden die Molybdänatome von sechs Sauerstoffatomen koordiniert und bilden verzerrte MoO_6 -Oktaeder. Diese Oktaeder bilden kantenverknüpfte Ketten. Die benachbarten Ketten sind über Ecken miteinander verknüpft.

3.1.2 Synthese von Eisen(III)molybdat

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in Anlehnung an die Literatur^[87] aus Eisennitrat und Ammoniumheptamolybdat hergestellt. Hierfür wurden 3,933 g (22,3 mmol, 1,5 Äq.) Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat (Merck, $\geq 99\%$) in einem Dreihalskolben vorgelegt und in 200 mL VE-Wasser gelöst. 6,004 g (14,9 mmol, 1 Äq.) Eisennitrat-Nonahydrat (Merck, $\geq 99\%$) wurden in 100 mL VE-Wasser gelöst und langsam unter starkem Rühren mittels Tropftrichter hinzugegeben. Nach der vollständigen Zugabe wurde der pH-Wert überprüft und gegebenenfalls mit konz. HNO_3 auf $\text{pH} = 1$ eingestellt. Die entstandene gelbe Suspension wurde drei Stunden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die gelbgrüne Suspension wurde abgekühlt, über einen Büchnertrichter filtriert und mit jeweils 200 mL warmem VE-Wasser und Ethanol gewaschen. Der gelbe Feststoff wurde bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht getrocknet. Anschließend wurde das Produkt in einer Reibschale innig homogenisiert und in einem Korundtiegel thermisch behandelt. Die thermische Behandlung fand in einem Kammerofen (Carbolite Gero CWF 1600) zehn Stunden bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 2 K min^{-1} statt.

Um eine ausreichende Produktmenge zu erhalten, wurde die Synthese dreimal unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die exakten Einwaagen für die Synthesen sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Einwaagen für die Synthesen von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Probenbezeichnung	Edukt	
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{ H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$
I	6,004 g (14,9 mmol, 1 Äq.)	3,934 g (22,3 mmol, 1,5 Äq.)
II	6,004 g (14,9 mmol, 1 Äq.)	3,934 g (22,3 mmol, 1,5 Äq.)
III	6,002 g (14,9 mmol, 1 Äq.)	3,933 g (22,3 mmol, 1,5 Äq.)

3.1.3 Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Um die Reinheit und Zusammensetzung des thermisch behandelten Eisenmolybdat zu überprüfen, wurden die Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. Mittels *Rietveld*-Verfeinerung konnte gezeigt werden, dass das Strukturmodell von *Chen et al.*^[103] erfolgreich an das Pulverdiffraktogramm angepasst werden kann (Abbildung 17). Die Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Drei Ansätze mit gleicher Zusammensetzung zeigten keine Unterschiede, somit konnte eine erfolgreiche Synthese von kristallinem $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nachgewiesen werden.

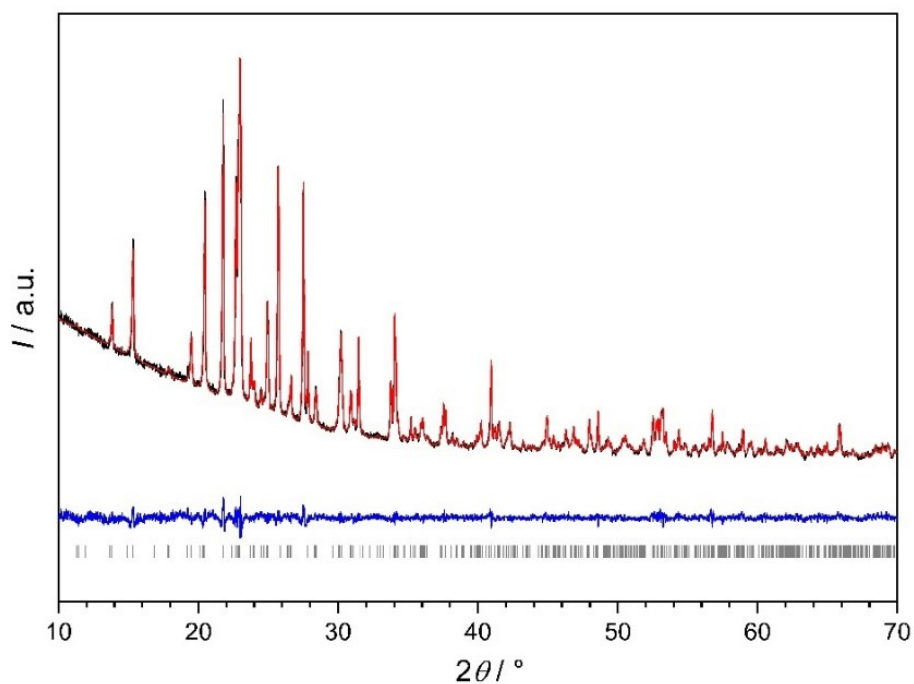


Abbildung 17: Röntgenpulverdiffraktogramm von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (schwarz) mit Auftragung des mittels *Rietveld*-Verfeinerung berechneten Diffraktogramms (rot), darunter die Differenzkurve (blau) und die Lagen der erwarteten Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau).^[58, 115]

Tabelle 5: Gitterparameter und Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramm der Kristallstruktur von Eisen(III)molybdat auf Basis des Strukturmodells von *Chen et al.*^[103]

Summenformel	Fe ₂ (MoO ₄) ₃
Raumgruppe	<i>P121/a</i>
<i>a</i> /Å	15,70(3)
<i>b</i> /Å	9,24(2)
<i>c</i> /Å	18,23(3)
β /°	125,24(9)
<i>V</i> /Å ³	2159,50(7)
ρ (ber.)/g/cm ³	3,72(1)
Diffraktometer	<i>Stadi P, Stoe & Cie GmbH</i>
Nullpunktverschiebung / °2 θ	0,0602(2)
Ordnung der Untergrundfunktion	10
Anzahl verfeinerter Parameter	16
<i>R</i> _{wp}	2,24
<i>R</i> _p	1,74
<i>R</i> _{exp}	1,86
GOF	1,21

Tabelle 6: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von Fe₂(MoO₄)₃.

Atom	Wyckoff-Position	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Besetzungsfaktor	<i>B</i> _{eq}
Mo1	4e	-0,0056(6)	0,246(1)	0,487(4)	1,0(7)	2,21(4)
Mo2	4e	0,360(5)	0,126(6)	0,135(4)	1,0(9)	2,21(4)
Mo3	4e	0,143(4)	0,110(6)	0,251(4)	1,0(9)	2,21(4)
Mo4	4e	0,150(5)	0,617(6)	0,384(4)	1,0(9)	2,21(4)
Mo5	4e	0,350(4)	0,632(6)	0,213(4)	1,0(9)	2,21(4)
Mo6	4e	0,003(6)	0,745(1)	0,0187(4)	1,0(6)	2,21(4)
Fe1	4e	0,375(8)	0,963(9)	0,319(7)	1,0(1)	1,64(8)
Fe2	4e	0,370(1)	0,458(2)	0,0450(1)	1,0(1)	1,64(8)
Fe3	4e	0,117(2)	0,458(2)	0,186(1)	1,0(1)	1,64(8)
Fe4	4e	0,105(1)	0,984(2)	0,419(1)	1,0(1)	1,64(8)
O1	4e	0,605(2)	0,342(3)	0,020(2)	1,0(3)	2,20(2)
O2	4e	0,980(3)	0,390(3)	0,171(2)	1,0(3)	2,20(2)
O3	4e	0,807(2)	0,214(3)	0,088(2)	1,0(3)	2,20(2)
O4	4e	0,761(2)	0,477(3)	0,0498(2)	1,0(8)	2,20(2)
O5	4e	0,525(2)	0,421(3)	0,146(2)	1,0(3)	2,20(2)
O6	4e	0,742(3)	0,506(3)	0,271(2)	1,0(3)	2,20(2)
O7	4e	0,416(2)	0,138(3)	0,407(2)	1,0(3)	2,20(2)
O8	4e	0,197(2)	0,282(3)	0,259(2)	1,0(3)	2,20(2)
O9	4e	0,547(2)	0,360(3)	0,451(2)	1,0(3)	2,20(2)
O10	4e	0,375(2)	0,305(3)	0,963(2)	1,0(3)	2,20(2)
O11	4e	0,075(2)	0,378(3)	0,066(2)	1,0(3)	2,20(2)

O12	4e	0,422(2)	0,343(3)	0,504(2)	1,0(3)	2,20(2)
O13	4e	0,869(2)	0,386(3)	0,232(2)	1,0(3)	2,20(2)
O14	4e	0,266(2)	0,033(3)	0,518(2)	1,0(3)	2,20(2)
O15	4e	0,113(2)	0,138(3)	0,319(2)	1,0(3)	2,20(2)
O16	4e	0,535(24)	0,947(3)	0,363(2)	1,0(3)	2,20(2)
O17	4e	0,729(3)	0,938(5)	0,1819(3)	1,0(3)	2,20(2)
O18	4e	0,6860(3)	0,939(3)	0,317(2)	1,0(3)	2,20(2)
O19	4e	0,957(2)	0,928(3)	0,299(2)	1,0(3)	2,20(2)
O20	4e	0,081(2)	0,317(3)	0,577(2)	1,0(3)	2,20(2)
O21	4e	0,152(2)	0,814(3)	0,388(2)	1,0(3)	2,20(2)
O22	4e	0,044(2)	0,646(3)	0,123(2)	1,0(3)	2,20(2)
O23	4e	0,369(2)	0,599(3)	0,128(2)	1,0(3)	2,20(2)
O24	4e	0,341(2)	0,828(3)	0,227(2)	1,0(3)	2,20(2)

3.1.4 Charakterisierung mittels Raman- und Infrarot-Spektroskopie

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wurde mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie untersucht. Das Infrarot-Spektrum ist in Abbildung 18 gezeigt. Die Banden konnten in Übereinstimmung mit den Literaturdaten^[96, 116-119] den Schwingungen von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ zugeordnet werden und sind Tabelle 7 zusammengefasst.

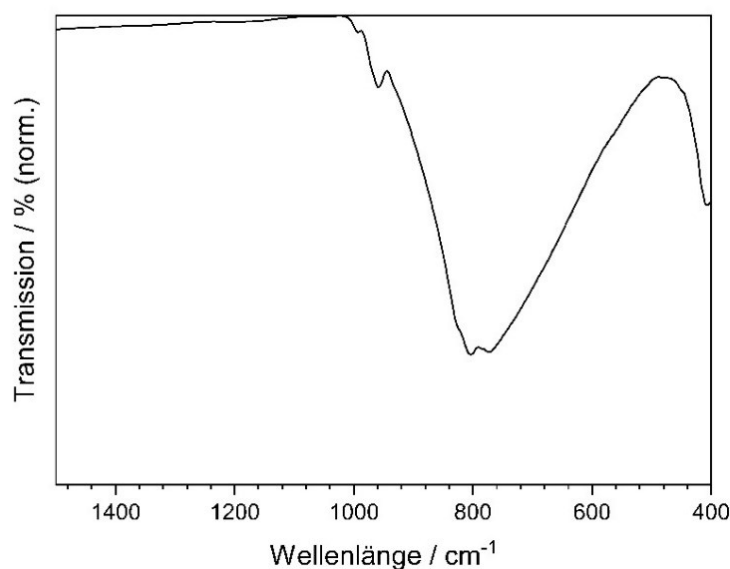


Abbildung 18: Infrarotspektrum von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Tabelle 7: Wellenzahl und Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von Eisen(III)molybdat.

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung der Banden
774 - 810	antisymmetrische Mo-O ₆ -Schwingung [96, 116, 118]
961	Fe-O-Mo-Schwingung [66, 117]
993	terminale Mo=O-Schwingung [87, 96, 117]

In Abbildung 19 ist das Raman-Spektrum der Probe dargestellt. Die Raman-Banden von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ konnten in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten zugeordnet werden. [66, 118-119] Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 8 zusammengefasst. Anhand der IR- und Raman-Spektren kann die Phasenreinheit des Produktes bestätigt werden, es waren keine Banden von Molybdänoxid als Nebenphase erkennbar.

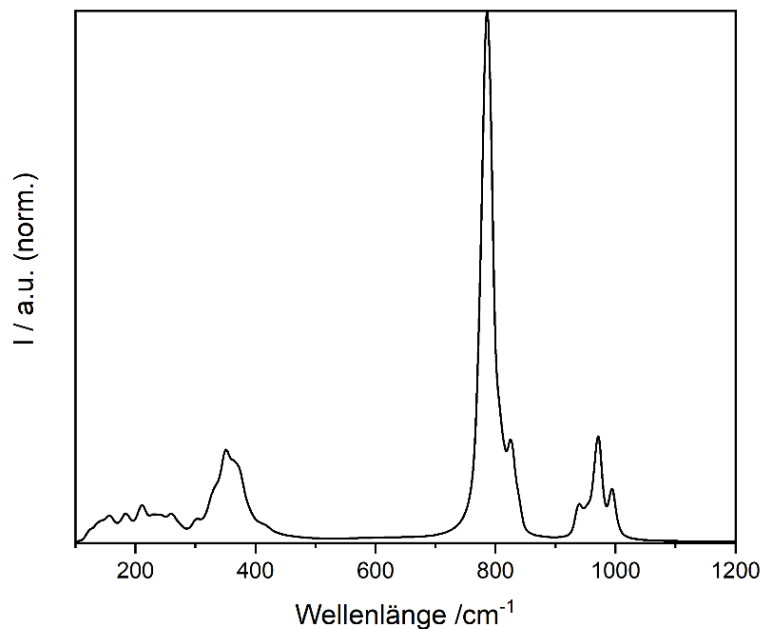


Abbildung 19: Raman-Spektrum von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. [58, 115]

Tabelle 8: Wellenzahl und Zuordnung der Banden des Raman-Spektrums von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung der Banden
117 – 258	Gitterschwingung [118-119]
299 - 370	symmetrische Mo-O ₄ -Streckschwingung [118-119]
785 - 823	antisymmetrische Mo-O ₄ -Streckschwingung [66, 118-119]
938 - 991	terminale Mo=O-Schwingung [66, 118]

3.1.5 Charakterisierung mittels Mössbauer-Spektroskopie

Mössbauer-Spektroskopie wurde eingesetzt, um den Oxidationszustand von Eisen in Eisenmolybdat zu überprüfen. In Abbildung 20 ist das Mössbauer-Spektrum von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ gezeigt. Die Mössbauer-Parameter sind in Tabelle 9 zusammengefasst und zeigen, dass Eisenatome in der Oxidationsstufe +3, wie erwartet, ^[83, 87, 120] vorliegen.

Tabelle 9: Mössbauer-Parameter von Eisen(III)molybdat. ^[58, 115]

	Isomer-Verschiebung/ mm s^{-1}	Quadrupol-Aufspaltung/ mm s^{-1}	FWHM/ mm s^{-1}
Probe	0,42	0,15	0,40
Literatur ^[83, 87, 120]	0,42-0,44	0,20-0,22	0,27-0,32

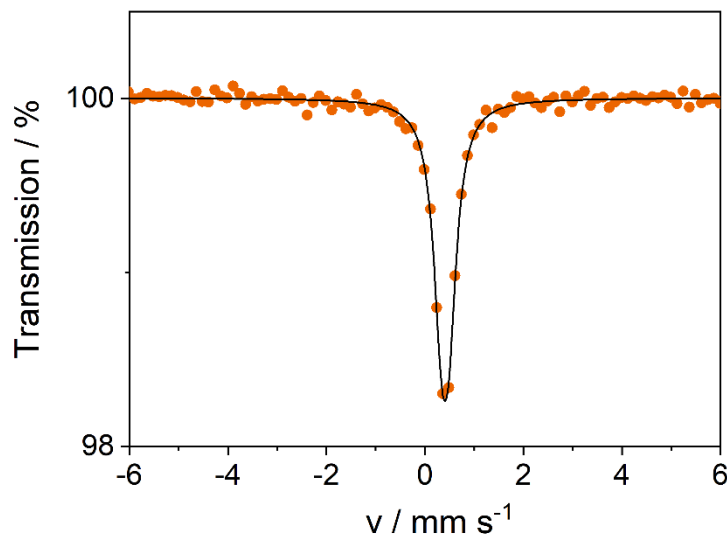


Abbildung 20: Mössbauer-Spektrum von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.^[58, 115]

3.1.6 Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Um die Oberflächenmorphologie zu bestimmen, wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop angefertigt. In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 21) des thermisch behandelten Eisenmolybdats ist eine homogene Oberfläche aus sphärischen Partikeln zu erkennen. Die Partikel (Abbildung 22) sind 2 bis 6 μm groß und bestehen aus Platten, die sich zu sphärischen Partikeln zusammenlagern.

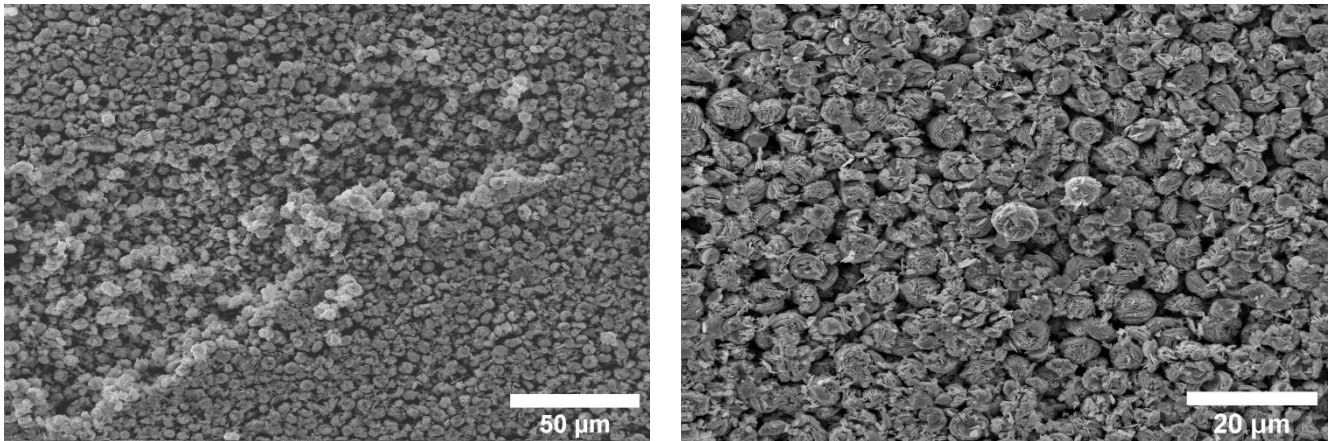


Abbildung 21: Rasterelektronmikroskopische Aufnahmen von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. [58, 115]

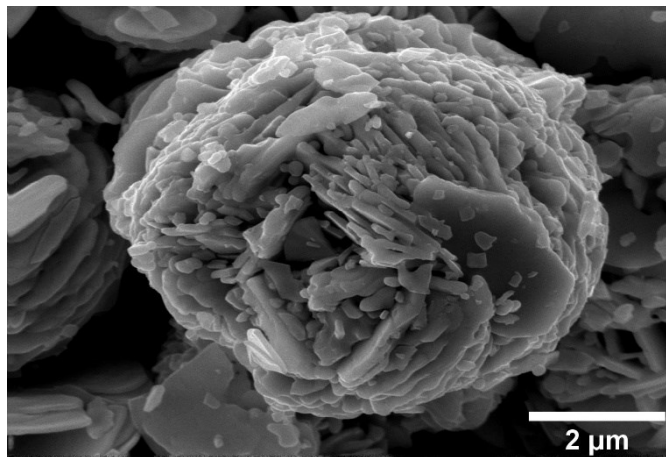


Abbildung 22: Rasterelektronmikroskopische Aufnahme eines Eisenmolybdat-Partikels.

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie wurde das Mo:Fe-Verhältnis im Rahmen der Messungenauigkeit zu 1,5:1 bestimmt und damit das Vorliegen von reinem $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bestätigt. Die erhaltenen EDS-Ergebnisse verschiedener Messpunkte sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Elementzusammensetzung von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ gemäß EDS. [58, 115]

	Mo/ At.-%	Fe/ At.-%	O/ At.-%	Mo:Fe
theoretisch	17,0	11,0	70,0	1,5
Spot 1	21,1 ± 1,1	15,4 ± 1,8	63,5 ± 2,2	1,36
Spot 2	19,2 ± 1,0	13,9 ± 0,5	66,9 ± 0,8	1,38
Spot 3	17,0 ± 0,5	11,4 ± 0,8	71,6 ± 0,9	1,49

Desweiteren konnte mittels ICP-OES das Verhältnis von Mo:Fe ebenfalls zu 1,5:1 bestimmt werden. Die Elementzusammensetzung, die mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie ermittelt wurde (Tabelle 11), zeigte eine deutliche Abweichung von dem erwarteten Mo:Fe-Verhältnis. Hier wurde ein Mo:Fe-Verhältnis von 3,5:1 beobachtet, was für eine molybdänreiche Oberfläche der Probe sprach.

Tabelle 11: : Elementzusammensetzung von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels XPS.^[58, 115]

	Mo/ At.-%	Fe/ At.-%	O/ At.-%	Mo:Fe
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	4,5	15,8	61,4	3,51

3.1.7 Charakterisierung mittels thermischer Analyse und Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie

Um die thermische Stabilität von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ zu untersuchen, wurden STA-Messungen und hochtemperaturpulverdiffraktometrische Untersuchungen in verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Abbildung 23 zeigt das Ergebnis der thermischen Analyse von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in einem Temperaturbereich von 25 bis 700 °C in (a) Luft und (b) Argon-Atmosphäre. Das breite endotherme Signal bei 100 °C mit einem Massenverlust von 0,4 % spricht für an der Oberfläche adsorbiertes Wasser. Das endotherme Signal bei 511 °C (Aufheizen) bzw. das exotherme bei 480 °C (Abkühlen) zeigt die Phasenumwandlung, wie in der Literatur^[121] beschrieben. Dabei handelt es sich um eine reversible Phasenumwandlung vom monoklinen ins orthorhombische Kristallsystem.

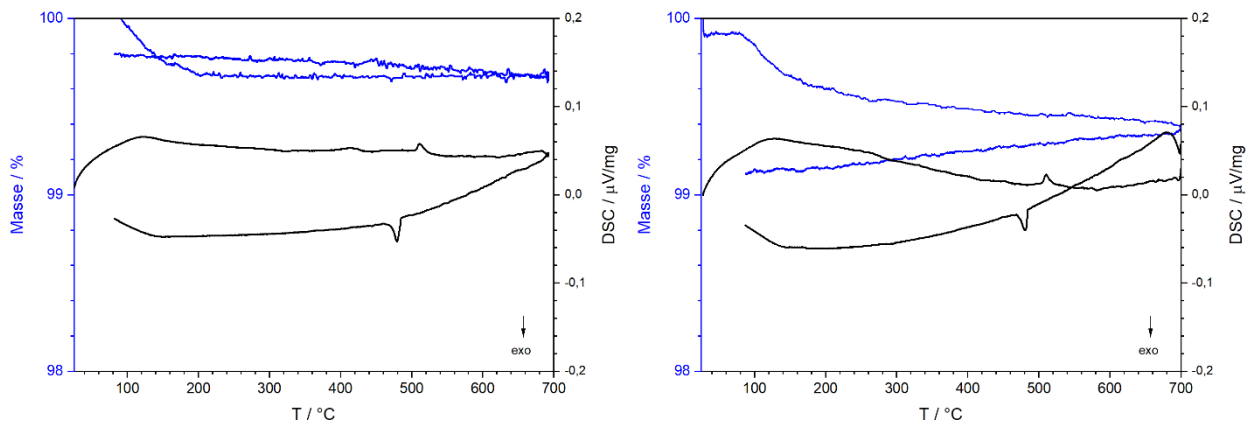


Abbildung 23: STA-Messung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ in (links) Luft und (rechts) Argon-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 25-700 °C, blau: TG-Kurve, schwarz: DSC-Kurve.

Zusätzlich wurde die thermisch behandelte Probe mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie in (a) Luft und (b) Argon-Atmosphäre analysiert (Abbildung 24). Auch hier war die Phasenumwandlung vom monoklinen ins orthorhombische Kristallsystem bei 550 °C zu beobachten. Diese Phasenumwandlung ist durch das Verschwinden des Reflexes bei $26,5^\circ/2\theta$ im Röntgenpulverdiffraktogramm erkennbar.

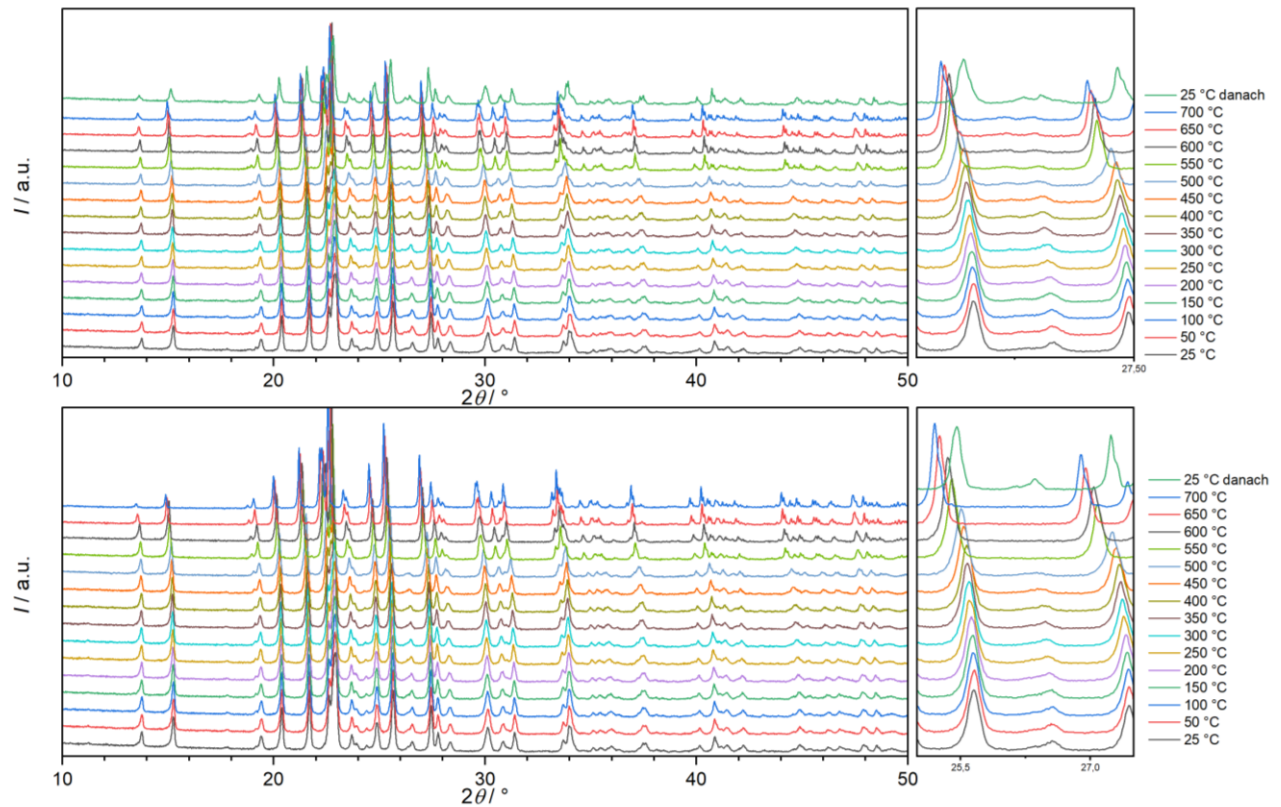


Abbildung 24: Temperaturabhängig gemessene Röntgenpulverdiffraktogramme von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in (oben) Luft und (unten) Argon-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 25-700 °C.

Abbildung 25 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme und die Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung bei 100 °C und 600 °C. Das Röntgenpulverdiffraktogramm bei 100 °C konnte basierend auf dem monoklinen Strukturmodell^[103] angepasst werden. Mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm bei 600 °C wurde eine *Rietveld*-Verfeinerung basierend auf dem orthorhombischen Strukturmodell^[105] durchgeführt. Die Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

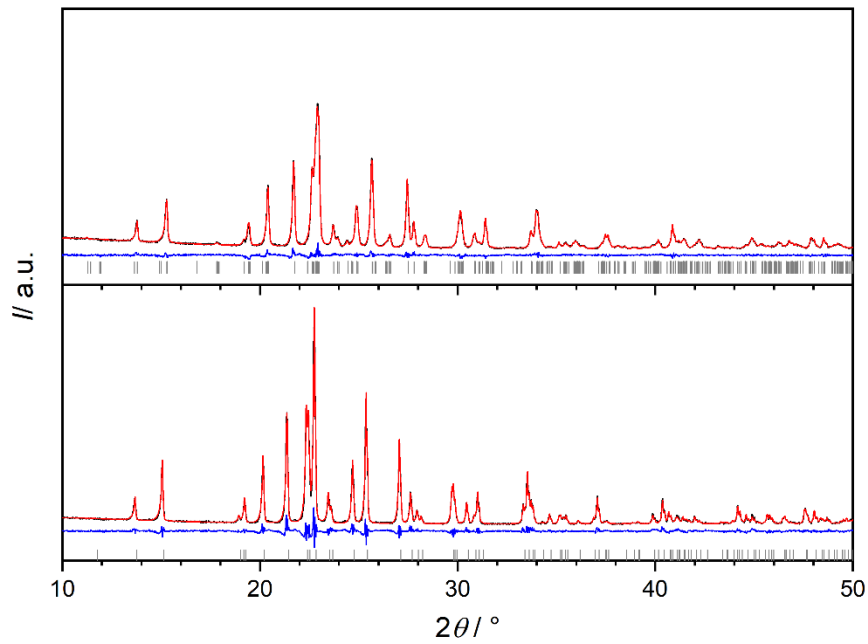


Abbildung 25: Röntgenpulverdiffraktogramme von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei (oben) 100 °C und (unten) 600 °C in Luft mit Auftragung des mittels *Rietveld*-Verfeinerung berechneten Diffraktogramms (rot), darunter die Differenzkurve (blau) und die Lage der erwarteten Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau).

Tabelle 12: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung der Strukturen der beiden Modifikationen von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei 100 und 600 °C in Luft.

	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	
	<i>P1211/a</i>	<i>Pbcn</i>
Summenformel		
Raumgruppe	<i>P1211/a</i>	<i>Pbcn</i>
Temperatur	100 °C	600 °C
$a/\text{Å}$	15,77(4)	12,88(3)
$b/\text{Å}$	9,24(2)	9,25(2)
$c/\text{Å}$	18,24(5)	9,34(2)
$\beta/^\circ$	125,57(2)	-
$V/\text{Å}^3$	2160,87(9)	1112,44(5)
ρ (ber.)/ g/cm^3	3,637(2)	3,605(2)
Diffraktometer	<i>Empyrean, Malvern Panalytical</i>	
Probenhöhe / mm	0,0170(5)	0,125(1)
Ordnung der Untergrundfunktion	10	
Anzahl verfeinerter Parameter	19	18
R_{wp}	4,85	7,00
R_{p}	3,71	5,32
R_{exp}	4,30	4,33
GOF	1,11	1,61

Tabelle 13: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von Fe₂(MoO₄)₃ bei 100 °C in Luft.

Atom	Wyckoff-Position	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	B _{eq}
Mo1	4e	-0,006(6)	0,239(9)	0,487(4)	1,0(5)	1,51(4)
Mo2	4e	0,357(4)	0,127(5)	0,146(3)	1,0(6)	1,51(4)
Mo3	4e	0,141(5)	0,124(8)	0,261(4)	1,0(7)	1,51(4)
Mo4	4e	0,152(4)	0,605(5)	0,390(3)	1,0(4)	1,51(4)
Mo5	4e	0,348(5)	0,620(8)	0,222(4)	1,0(7)	1,51(4)
Mo6	4e	-0,004(6)	0,757(1)	0,021(5)	1,0(5)	1,51(4)
Fe1	4e	0,396(8)	0,990(1)	0,314(7)	1,0(9)	1,27(7)
Fe2	4e	0,360(7)	0,454(1)	0,0488(7)	1,0(8)	1,27(7)
Fe3	4e	0,130(8)	0,467(1)	0,178(7)	1,0(9)	1,27(7)
Fe4	4e	0,109(8)	0,982(2)	0,429(8)	1,0(9)	1,27(7)
O1	4e	0,545(2)	0,374(3)	-0,071(2)	1,0(2)	0,82(2)
O2	4e	0,965(2)	0,420(2)	0,136(2)	1,0(3)	0,82(2)
O3	4e	0,834(2)	0,205(3)	0,094(2)	1,0(3)	0,82(2)
O4	4e	0,837(2)	0,356(3)	0,078(2)	1,0(3)	0,82(2)
O5	4e	0,543(2)	0,427(3)	0,181(2)	1,0(1)	0,82(2)
O6	4e	0,762(2)	0,517(2)	0,282(1)	1,0(3)	0,82(2)
O7	4e	0,414(2)	0,139(2)	0,400(2)	1,0(3)	0,82(2)
O8	4e	0,163(2)	0,324(2)	0,243(2)	1,0(2)	0,82(2)
O9	4e	0,594(2)	0,348(3)	0,489(2)	1,0(3)	0,82(2)
O10	4e	0,421(2)	0,364(3)	1,00(2)	1,0(3)	0,82(2)
O11	4e	0,067(2)	0,366(2)	0,083(2)	1,0(3)	0,82(2)
O12	4e	0,423(2)	0,324(2)	0,511(1)	1,0(3)	0,82(2)
O13	4e	0,8575(4)	0,3829(6)	0,232(2)	1,0(3)	0,82(2)
O14	4e	0,258(2)	0,016(2)	0,5128(3)	1,0(3)	0,82(2)
O15	4e	0,112(2)	0,087(2)	0,334(2)	1,0(3)	0,82(2)
O16	4e	0,557(2)	0,936(2)	0,358(2)	1,0(3)	0,82(2)
O17	4e	0,751(2)	0,971(2)	0,228(2)	1,0(3)	0,82(2)
O18	4e	0,624(2)	0,883(3)	0,282(2)	1,0(3)	0,82(2)
O19	4e	0,983(2)	0,943(2)	0,324(2)	1,0(3)	0,82(2)
O20	4e	0,091(2)	0,309(2)	0,579(2)	1,0(3)	0,82(2)
O21	4e	0,146(2)	0,797(2)	0,359(2)	1,0(2)	0,82(2)
O22	4e	-0,012(2)	0,607(3)	0,020(2)	1,0(5)	0,82(2)
O23	4e	0,311(2)	0,606(3)	0,131(2)	1,0(3)	0,82(2)
O24	4e	0,353(2)	0,827(2)	0,226(2)	1,0(2)	0,82(2)

Tabelle 14: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei 600 °C in Luft.

Atom	Wyckoff-Position	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	B_{eq}
Fe1	$8d$	0,380(4)	0,250(6)	0,467(4)	1,0(5)	2,57(1)
Mo2	$4c$	0	0,469(3)	$\frac{1}{4}$	1,0(4)	3,31(1)
Mo3	$8d$	0,354(2)	0,395(3)	0,113(3)	1,0(1)	2,1(9)
O1	$8d$	0,146(8)	0,071(1)	0,095(1)	1,0(1)	1,9(4)
O2	$8d$	0,066(7)	0,363(1)	0,129(1)	1,0(1)	5,7(5)
O3	$8d$	0,262(7)	0,317(1)	0,016(1)	1,0(1)	4,6(4)
O4	$8d$	0,411(6)	0,077(1)	0,331(9)	1,0(1)	4,2(4)
O5	$8d$	0,465(7)	0,324(1)	0,0698(9)	1,0(1)	5,5(4)
O6	$8d$	0,337(7)	0,356(9)	0,289(9)	1,0(9)	1,8(4)

3.1.8 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethanol

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität und Selektivität von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei der oxidativen Dehydrierung von Ethanol wurden die Katalysatorproben (100 mg $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) im Rohrreaktor analysiert (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% He, kontinuierlicher Gasfluss). Aktivitäten und Selektivitäten wurden durch die Analyse des Produktgemisches mittels GC/MS-Spektroskopie ermittelt. Die Umsetzung erfolgte isotherm bei Reaktionstemperaturen zwischen 200 °C und 300 °C, wobei der Temperaturbereich in 20°-Schritten untersucht wurde. Vor Beginn der Messserie wurden Reaktor und Katalysator im Reaktionsgemisch bei 280 °C für 20 Stunden vorbehandelt, wobei nach zwei Stunden stationäres Verhalten zu beobachten war (Abbildung 26).

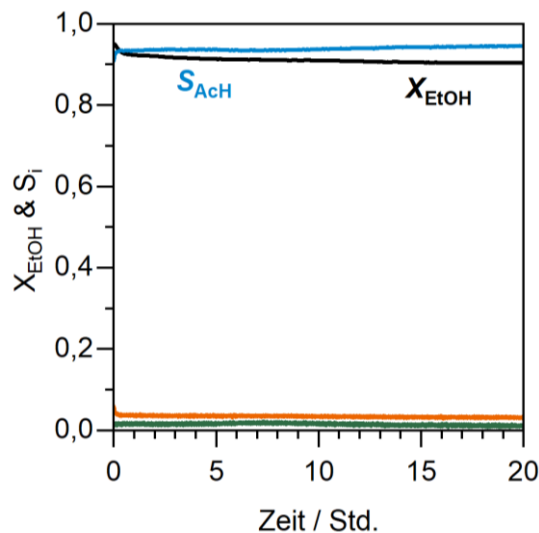


Abbildung 26: Katalytische Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei der Vorbehandlung bei 280 °C mit dem Umsatz von Ethanol (X_{EtOH})(schwarz) und Selektivitäten zu Acetaldehyd (S_{AcH}) (blau), Ethen (S_{Ethen}) (grün) und CO_x (S_{CO_x}) (orange).^[58]

Die Ergebnisse der Experimente bei den verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 27 dargestellt. Neben dem gewünschten Produkt Acetaldehyd wurde bei höheren Umsätzen ($X > 90\%$) die Bildung von Ethen und CO nachgewiesen. Bei 200 °C zeigte $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in den ersten zwei Stunden einen Anstieg im Umsatzgrad von 12 auf 17 %, bei allen anderen Temperaturstufen wurde ein stabiler Umsatzgrad sowie stabile Selektivitäten beobachtet.

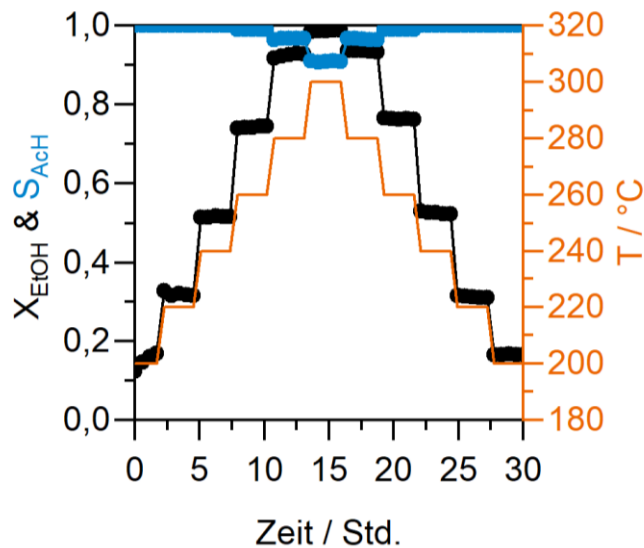


Abbildung 27: Untersuchung von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Katalysator für die oxidative Dehydrierung, Auftragung des Umsatzes von Ethanol (X_{EtOH} , schwarz) und der Selektivität zu Acetaldehyd (S_{AcH} , blau) gegen die Reaktionszeit, gezeigt für elf isotherme Messbereiche zwischen 200 °C und 300 °C.^[58, 115]

Bei allen Temperaturstufen konnte eine hohe Selektivität zu Acetaldehyd ($S > 90 \%$) für Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Katalysator ermittelt werden. Weiterhin war mit steigender Reaktionstemperatur auch eine Steigerung des Umsatzes von Ethanol erkennbar. Abbildung 28 zeigt die über einen isothermen Messbereich gemittelten stationären Ergebnisse der Umsätze und Selektivitäten (10 pro Stufe) für die unterschiedlichen Temperaturstufen. Bei 280 °C zeigt $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ die beste Performance mit einer Aktivität von $6,71 \text{ mmol}_{\text{AcH}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}$ und einem Umsatz von Ethanol $X_{\text{EtOH}} = 93,5 \%$, sowie einer Acetaldehyd-Selektivität $S_{\text{AcH}} = 96,8 \%$ ($Y_{\text{AcH}} = 90,3 \%$). Nach der schrittweisen Erhöhung der Temperatur auf 300 °C wurde die Temperatur schrittweise gesenkt, um eine mögliche Temperaturhysterese zu untersuchen. Die gemittelten stationären Werte der Umsätze und der Selektivitäten zur Absenkung der Temperatur sind in Abbildung 28 mit den offenen Kreisen dargestellt. Dabei ist die vollständige Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu beobachten.

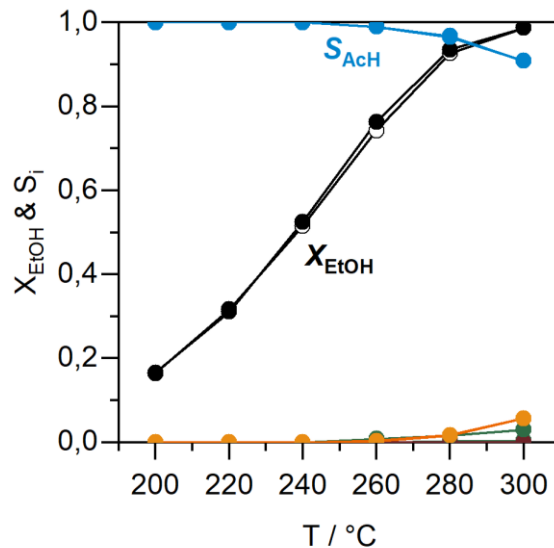


Abbildung 28: Umsatz von Ethanol (X_{EtOH} , schwarz) und Selektivität zu Acetaldehyd (S_{AcH} , blau), Ethen (S_{Ethen} , grün) und CO_x (S_{CoX} , orange), Essigsäure (braun), gemittelt jeweils über isotherme Messungen pro Stufe, aufgetragen gegen die Reaktionstemperatur bei Verwendung von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Katalysator für die ODH von EtOH. [58, 115]

Abbildung 29 zeigt die Messungen bei 250 $^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 48 Stunden, nach der Vorbehandlung. Dabei ist ausgehend von einem Umsatzgrad von 94 % ein langsamer Rückgang auf 85 % nach 45 Stunden zu beobachten. Die Selektivität zu Acetaldehyd bleibt konstant bei 97-98 %. Auch die Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlenstoffdioxid als Nebenphase bleiben konstant bei 0,02 %. Die Aktivität von Eisenmolybdat sinkt von $4,8 \text{ mmol}_{\text{AcH}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}$ auf $4,5 \text{ mmol}_{\text{AcH}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}$. Die Langzeitmessung zeigt, dass der Katalysator nach 45 Stunden erste Veränderungen in der katalytischen Aktivität hin zu einer Desaktivierung aufzeigt.

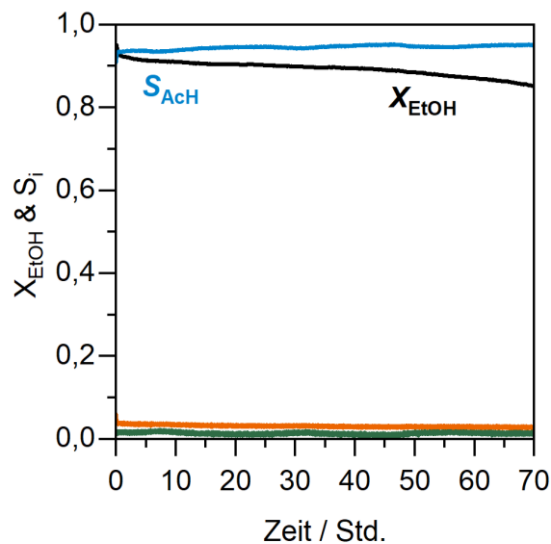


Abbildung 29: Langzeituntersuchung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei 250 $^\circ\text{C}$ für 48 Stunden Auftragung des Umsatzes von Ethanol (X_{EtOH} , schwarz) und der Selektivitäten zu Acetaldehyd (S_{AcH} , blau), Ethen (S_{Ethen} , grün) und CO_x (S_{CoX} , orange) gegen die Reaktionszeit. [58]

3.1.9 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Methanol

Um die Ergebnisse dieser Arbeit mit den Literaturdaten zu vergleichen, wurde die Selektivität und Aktivität bei der oxidativen Dehydrierung (ODH) von Methanol untersucht. Für die Methanol-ODH wurden 100 mg $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ zunächst bei 300 °C vier Stunden mit dem Reaktionsgemisch (5 Vol% MeOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% He, kontinuierlicher Gasfluss) vorbehandelt. Wie in Abbildung 30 zu sehen ist, zeigte Eisenmolybdat nach einer Reaktionszeit von einer Stunde stationäres Verhalten bezüglich des Umsatzes von Methanol und der Selektivität zu Formaldehyd und Dimethylether.

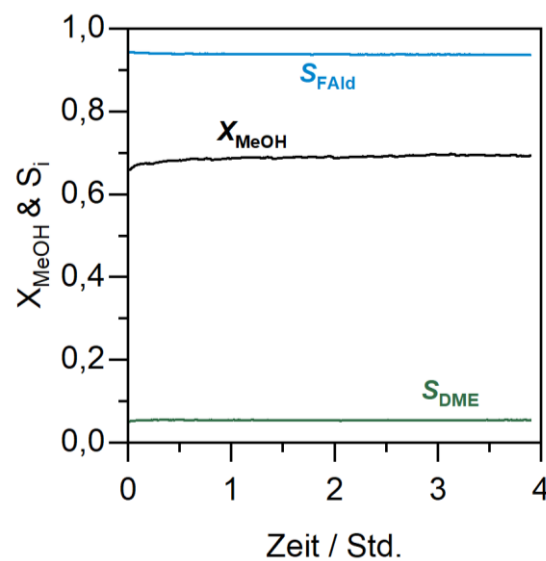


Abbildung 30: Vorbehandlung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei 300 °C mit Umsatz von Methanol (X_{MeOH} , schwarz) und Selektivitäten zu Formaldehyd (S_{FAId} , blau) und Dimethylether (S_{DME} , grün).^[58]

Nach Erreichen des stationären Verhaltens wurde Eisenmolybdat in einem Temperaturbereich von 240 °C bis 340 °C mit dem Reaktionsgemisch (10 Vol% MeOH, 10 Vol% O_2 , 80 Vol% He) untersucht. Abbildung 31 zeigt die isothermen Experimente mit den resultierenden Umsätzen und Selektivitäten. Es ist zu erkennen, dass mit sinkender Temperatur die Selektivität zu Formaldehyd abnahm. Die Umsätze von Methanol zeigten bei den jeweiligen Temperaturen stationäres Verhalten. Neben dem Produkt Formaldehyd konnten auch Dimethylether, Dimethoxymethan und CO als Nebenprodukte detektiert werden. Bei einer Temperatur von 240 °C war Dimethoxymethan das Hauptprodukt mit einer Selektivität von 20 %.

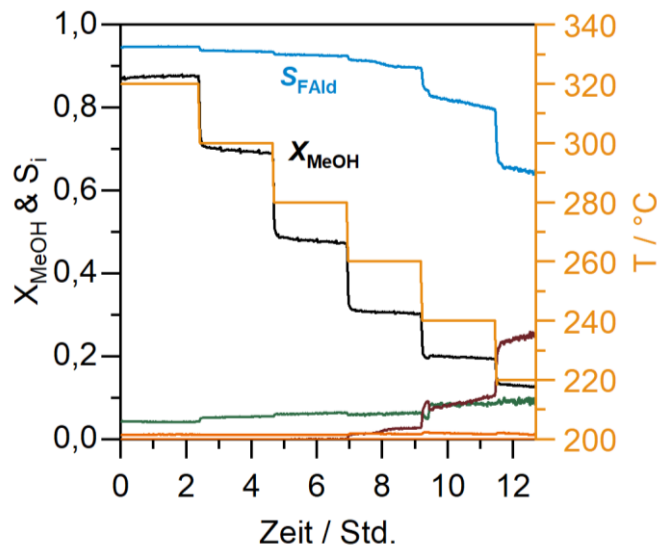


Abbildung 31: Isotherme Untersuchungen von $Fe_2(MoO_4)_3$ als Katalysator bei der oxidativen Dehydrierung von Methanol, Umsatz von Methanol (X_{MeOH} , schwarz) und Selektivitäten zu Formaldehyd (S_{FAlD} , blau), Dimethylether (S_{DME} , grün), CO_x (S_{COx} , orange), Dimethoxymethan (S_{DMM} , braun).^[58, 115]

Die gemittelten Umsätze und Selektivitäten bei Verwendung von Eisenmolybdat als Katalysator für die Methanol-ODH sind in Abbildung 32 gezeigt. Mit steigender Temperatur war eine Steigerung des Umsatzes von Methanol und der Selektivität zu Formaldehyd zu beobachten. Die Nebenprodukte Dimethoxymethan, Dimethylether und Kohlenstoffmonoxid/-dioxid nahmen mit steigender Temperatur ab. $Fe_2(MoO_4)_3$ wies bei 320 °C eine Selektivität zu Formaldehyd von $S_{FAlD} = 84,7 \%$ und einen Umsatz von $X_{MeOH} = 87 \%$ und eine Aktivität von $12,6 \text{ mmol}_{FAlD} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{cat}^{-1}$ auf. In der Literatur^[79] wurde eine Aktivität von $6,71 \text{ mmol}_{FAlD} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{cat}^{-1}$, $S_{FAlD} = 86 \%$ und $X_{MeOH} = 91\%$ angegeben, somit ist eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben. Mittels Gasadsorption wurde für das in dieser Arbeit verwendete Eisenmolybdat eine Oberfläche von $2,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Lit.^[85] $2,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ermittelt.

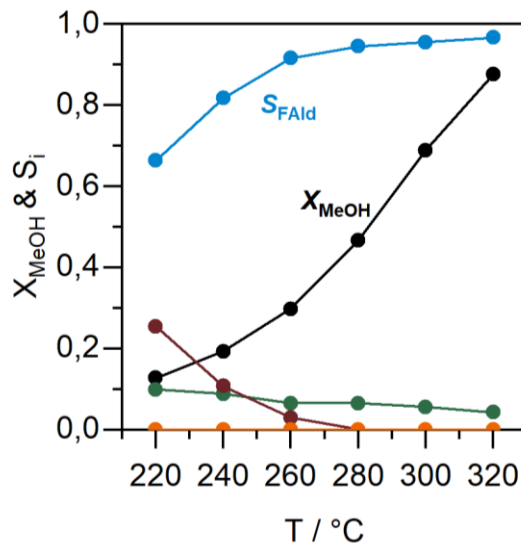


Abbildung 32: Umsatz von Methanol (X_{MeOH} , schwarz) und Selektivitäten zu Formaldehyd (S_{FAld} , blau), Dimethylether (S_{DME} , grün), CO_x (S_{CO_x} , orange) und Dimethoxymethan (S_{DMM} , braun, gemittelt jeweils über isotherme Messungen pro Stufe, aufgetragen gegen die Reaktionstemperatur bei Verwendung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Katalysator für die Methanol-ODH. [58, 115]

3.1.10 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nach der Umsetzung mit Ethanol

Zur Überprüfung der Stabilität während der Verwendung als Katalysator wurde $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nach der oxidativen Dehydrierung von Ethanol untersucht. Die Charakterisierung vor der katalytischen Umsetzung ist in den Kapiteln 3.1.3 - 3.1.7 beschrieben. Der Katalysator wurde nach den isothermen Messungen (200 – 300 °C) im Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% He) untersucht. Dafür wurde die Proben mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, REM/EDS, ICP-OES, Raman- und Mössbauer-Spektroskopie analysiert. In Abbildung 33 sind die gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme, welche mit der *Rietveld*-Methode basierend auf dem Strukturmodell von *Chen et al.* [103] verfeinert wurden, dargestellt. Es war keine Veränderung der Struktur von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ erkennbar. Neben den Reflexen von Eisenmolybdat konnten keine weiteren Reflexe von Fremdphasen nachgewiesen werden und es war keine Veränderung der Gitterparameter und Atompositionen zu beobachten (Tabelle 15 und Tabelle 16).

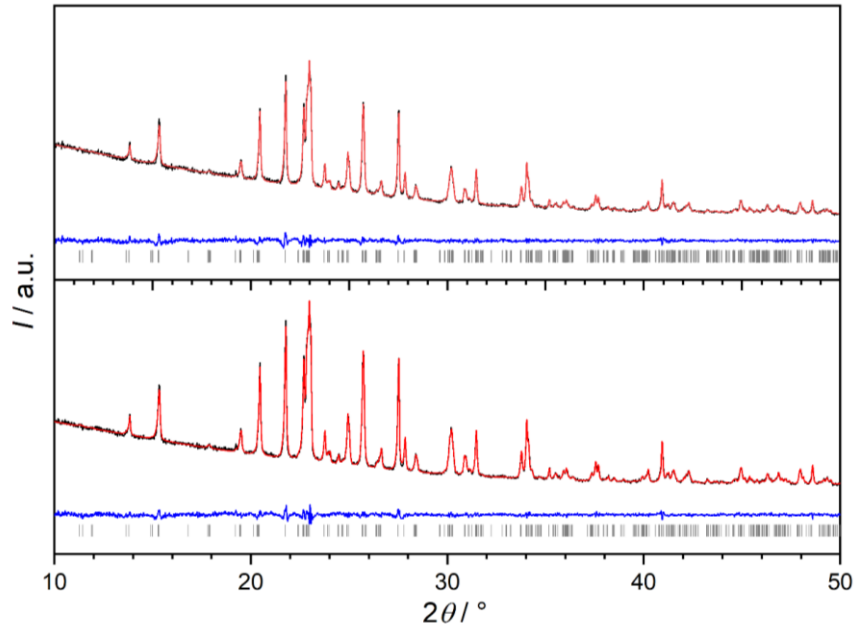


Abbildung 33: Röntgenpulverdiffraktogramme (schwarz) von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (unten) vor und (oben) nach der Katalyse mit simulierten Diffraktogrammen (rot), darunter die Differenzkurve (blau) und die Lagen der erwarteten Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau).^[58, 115]

Tabelle 15: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung der Struktur vor und nach der katalytischen Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Summenformel	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	
	vor Katalyse	nach Katalyse
Raumgruppe	<i>P12₁1/a</i>	<i>P12₁1/a</i>
<i>a</i> /Å	15,70(3)	15,70(3)
<i>b</i> /Å	9,24(2)	9,24(2)
<i>c</i> /Å	18,23(3)	18,23(4)
θ /°	125,24(9)	125,24(1)
<i>V</i> /Å ³	2159,50(7)	2160,98(9)
ρ (ber.)/g/cm ³	3,72(1)	3,65(2)
Diffraktometer	<i>Stadi P, Stoe & Cie GmbH</i>	
Nullpunktverschiebung / °2 θ	0,060(2)	0,066(2)
Ordnung der Untergrundfunktion	10	10
Anzahl verfeinerter Parameter	16	13
<i>R</i> _{wp}	2,24	2,28
<i>R</i> _p	1,74	1,74
<i>R</i> _{exp}	1,86	1,93
GOF	1,21	1,18

Tabelle 16: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ vor und nach der katalytischen Reaktion.

Atom	Wyckoff- Position	x/a		y/b		z/c		Besetzungs- faktor		B_{eq}	
		vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Mo1	4e	-0,006(1)	-0,006(6)	0,246(2)	0,246(1)	0,488(8)	0,487(4)	1,0(8)	1,0(5)	2,4(6)	2,21(4)
Mo2	4e	0,361(9)	0,357(4)	0,128(2)	0,126(6)	0,137(7)	0,146(3)	1,0(1)	1,0(6)	2,4(6)	2,21(4)
Mo3	4e	0,143(9)	0,141(5)	0,109(1)	0,110(6)	0,253(7)	0,261(4)	0,99(1)	1,0(7)	2,4(6)	2,21(4)
Mo4	4e	0,151(9)	0,152(4)	0,617(2)	0,617(6)	0,386(7)	0,390(3)	1,0(6)	1,0(4)	2,4(6)	2,21(4)
Mo5	4e	0,352(9)	0,348(5)	0,633(1)	0,632(6)	0,216(7)	0,222(4)	1,0(1)	1,0(7)	2,4(6)	2,21(4)
Mo6	4e	0,004(1)	-0,004(6)	0,744(2)	0,745(1)	0,020(8)	0,021(5)	1,0(8)	1,0(5)	2,4(6)	2,21(4)
Fe1	4e	0,377(2)	0,396(8)	0,964(3)	0,963(9)	0,321(2)	0,314(7)	1,0(1)	1,0(9)	2,2(9)	1,64(8)
Fe2	4e	0,369(2)	0,360(7)	0,463(2)	0,458(2)	0,047(2)	0,048(7)	1,0(2)	1,0(8)	2,2(9)	1,64(8)
Fe3	4e	0,117(2)	0,130(8)	0,475(3)	0,458(2)	0,187(2)	0,178(7)	1,0(1)	1,0(9)	2,2(9)	1,64(8)
Fe4	4e	0,103(2)	0,109(8)	0,985(2)	0,984(2)	0,416(2)	0,429(8)	1,0(1)	1,0(9)	2,2(9)	1,64(8)
O1	4e	0,595(4)	0,545(2)	0,376(7)	0,342(3)	0,010(4)	-0,071(2)	1,0(3)	1,0(2)	2,1(2)	2,20(2)
O2	4e	0,977(4)	0,965(2)	0,377(6)	0,390(3)	0,169(3)	0,136(2)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O3	4e	0,804(4)	0,834(2)	0,217(7)	0,214(3)	0,080(4)	0,094(2)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O4	4e	0,768(5)	0,837(2)	0,476(8)	0,477(3)	0,051(4)	0,078(2)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O5	4e	0,508(4)	0,543(2)	0,401(6)	0,421(3)	0,134(4)	0,181(2)	1,0(4)	1,0(1)	2,1(2)	2,20(2)
O6	4e	0,733(5)	0,762(2)	0,510(6)	0,506(3)	0,261(4)	0,282(1)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O7	4e	0,410(4)	0,414(2)	0,153(6)	0,138(3)	0,410(4)	0,400(2)	1,0(3)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O8	4e	0,193(5)	0,163(2)	0,289(8)	0,282(3)	0,257(4)	0,243(2)	1,0(4)	1,0(2)	2,1(2)	2,20(2)
O9	4e	0,537(4)	0,594(2)	0,357(7)	0,360(3)	0,447(4)	0,489(2)	1,0(3)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O10	4e	0,373(4)	0,421(2)	0,328(6)	0,305(3)	0,992(4)	1,00(2)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O11	4e	0,074(4)	0,067(2)	0,380(6)	0,378(3)	0,076(4)	0,083(2)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O12	4e	0,424(2)	0,423(2)	0,323(3)	0,343(3)	0,486(2)	0,511(1)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O13	4e	0,855(5)	0,856(4)	0,397(8)	0,386(3)	0,235(4)	0,232(2)	1,0(3)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O14	4e	0,262(5)	0,258(2)	0,042(7)	0,033(3)	0,520(4)	0,513(3)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O15	4e	0,113(5)	0,112(2)	0,131(6)	0,138(3)	0,320(4)	0,334(2)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O16	4e	0,540(4)	0,557(2)	0,947(6)	0,947(3)	0,363(4)	0,358(2)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O17	4e	0,732(5)	0,751(2)	0,947(6)	0,938(5)	0,187(4)	0,228(2)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O18	4e	0,665(5)	0,624(2)	0,915(6)	0,939(3)	0,307(4)	0,282(2)	1,0(3)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O19	4e	0,962(5)	0,983(2)	0,943(6)	0,928(3)	0,311(4)	0,324(2)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O20	4e	0,093(5)	0,091(2)	0,293(7)	0,317(3)	0,561(4)	0,579(2)	1,0(4)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O21	4e	0,156(5)	0,146(2)	0,825(7)	0,814(3)	0,388(4)	0,359(2)	1,0(3)	1,0(2)	2,1(2)	2,20(2)
O22	4e	0,049(4)	-0,012(2)	0,660(6)	0,646(3)	0,122(4)	0,020(2)	1,0(3)	1,0(5)	2,1(2)	2,20(2)
O23	4e	0,363(5)	0,311(2)	0,600(8)	0,599(3)	0,140(4)	0,131(2)	1,0(3)	1,0(3)	2,1(2)	2,20(2)
O24	4e	0,336(5)	0,353(2)	0,814(7)	0,828(3)	0,224(4)	0,226(2)	1,0(3)	1,0(2)	2,1(2)	2,20(2)

Mithilfe von Mössbauer-Spektroskopie wurde der Oxidationszustand von Eisen in $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nach der Katalyse bestimmt. Abbildung 34 zeigt die Mössbauer-Spektren vor (unten) und nach (oben) der Katalyse. Die zugehörigen Mössbauer-Parameter sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Daraus kann abgeleitet werden, dass Eisen weiterhin im Oxidationszustand +3 vorliegt. Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme und Mössbauer-Spektren vor und nach der Katalyse kann davon ausgegangen werden, dass sich der Katalysator strukturell und chemisch nicht verändert hat.

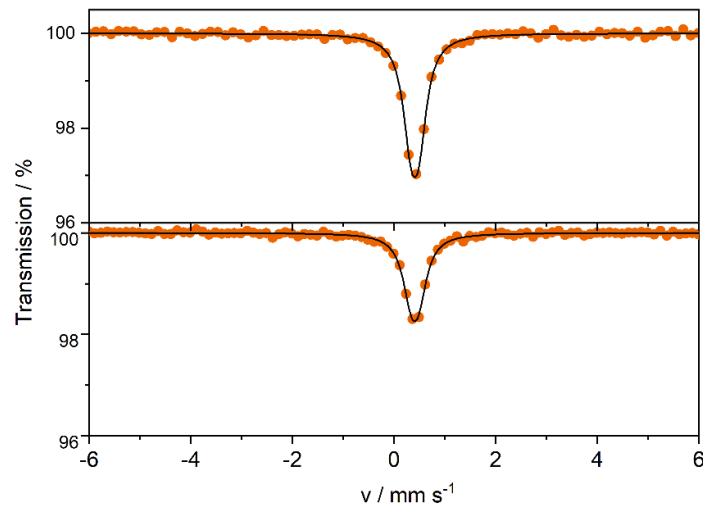


Abbildung 34: Mössbauer-Spektren von Eisenmolybdat (unten) vor und (oben) nach der katalytischen Reaktion.^[58, 115]

Tabelle 17: Mössbauer-Parameter von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ vor und nach der Ethanol-ODH.^[58, 115]

	Isomer-Verschiebung/ mm s^{-1}	Quadrupol-Aufspaltung/ mm s^{-1}	FWHM/ mm s^{-1}
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	0,42	0,15	0,40
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nach Katalyse	0,41	0,16	0,38
Literatur ^[83, 87, 120, 122]	0,42-0,44	0,20-0,22	0,27-0,32

Desweiteren wurden die Katalysatoren mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht, um mögliche Veränderung in der Morphologie erkennen zu können. Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 35 dargestellt. Nach der Katalyse (Abbildung 35 b) lagen weiterhin sphärische Partikel vor, jedoch zusätzlich kleinere Partikel und Bruchstücke. Grundsätzlich gleichen sich die Partikel der beiden Proben bezüglich Form und Größe.

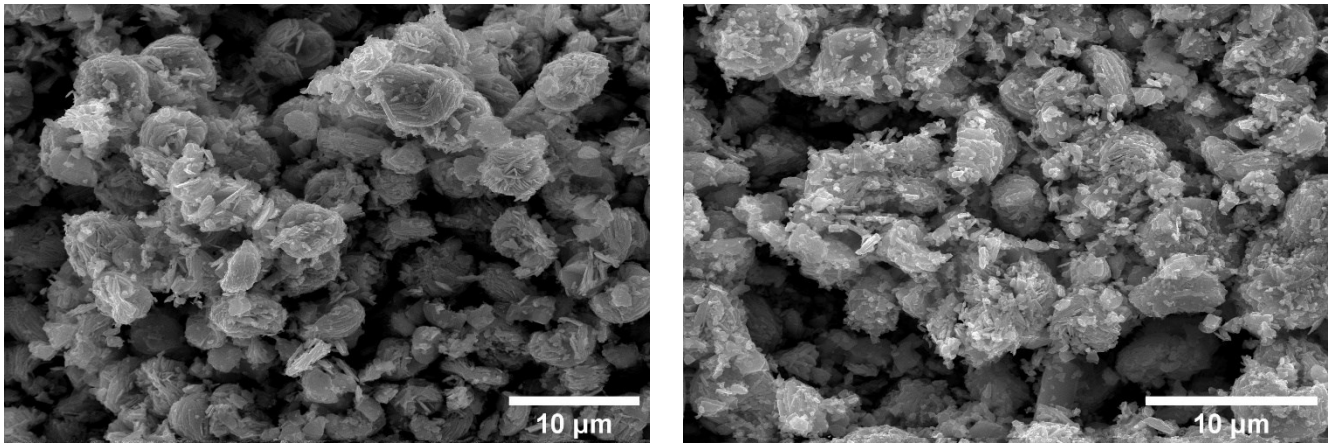


Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (links) vor und (rechts) nach der Katalyse.

Die Zusammensetzung der Proben vor und nach der Katalyse wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) und Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 wiedergegeben.

Tabelle 18: Zusammensetzung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ gemessen mit ICP-OES, EDS und XPS.^[58, 115]

	ICP-OES		EDS		XPS		
	$n_{\text{Mo}}/n_{\text{Fe}}$	Mo /At.-%	Fe/ At.-%	$n_{\text{Mo}}/n_{\text{Fe}}$	Mo/ At.-%	Fe/ At.-%	$n_{\text{Mo}}/n_{\text{Fe}}$
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ vor Katalyse	1,53	$17,0 \pm 0,5$	$11,4 \pm 0,9$	1,50	4,5	15,8	3,5
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nach Katalyse	1,55	$14,6 \pm 0,5$	$9,5 \pm 0,9$	1,53	4,2	13,6	3,2

Mittels ICP-OES und EDS konnte keine Veränderung im Mengenverhältnis von Molybdän zu Eisen vor und nach der Katalyse mit $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ermittelt werden. Die Mo:Fe-Verhältnisse lagen bei ungefähr 1,5:1, was dem durch die Summenformel vorgegebenen Verhältnis entspricht. Das mittels XPS ermittelte Mo:Fe-Verhältnis lag mit 3,5:1 deutlich höher. Dieses höhere Mo:Fe-Verhältnis deutet auf eine Anreicherung von Molybdän an der Katalysatoroberfläche hin. Nach der Ethanol-ODH war das Mo:Fe-Verhältnis mit 3,2:1 leicht geringer. Ein Austrag von Molybdän während der Reaktion, wie bereits in der Literatur^[75, 89] beschrieben, ist somit denkbar. Die spezifische Oberfläche vor und nach der katalytischen Untersuchung mittels Stickstoff-Physisorption bestimmt. Vor der Katalyse wurde für $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ eine Oberfläche von $2,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ermittelt, nach der katalytischen Untersuchung betrug sie nahezu unverändert $2,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie wurden also bestätigt. In Abbildung 36 sind die Raman-Spektren für $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ vor und nach der Katalyse dargestellt. Auch mittels Raman-Spektroskopie wurde keine Veränderung des Katalysators festgestellt. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 19 wiedergegeben.

Tabelle 19: Wellenzahl und Zuordnung der Banden des Raman-Spektrums von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ vor und nach der Katalyse.

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung der Banden
250	Gitterschwingungen ^[118-119]
351	symmetrischen Mo-O ₄ -Streckschwingungen ^[118-119]
824, 783	antisymmetrischen Mo-O ₄ -Streckschwingungen ^[66, 118-119]
988, 969, 935	terminale Mo=O-Schwingungen ^[66, 118]

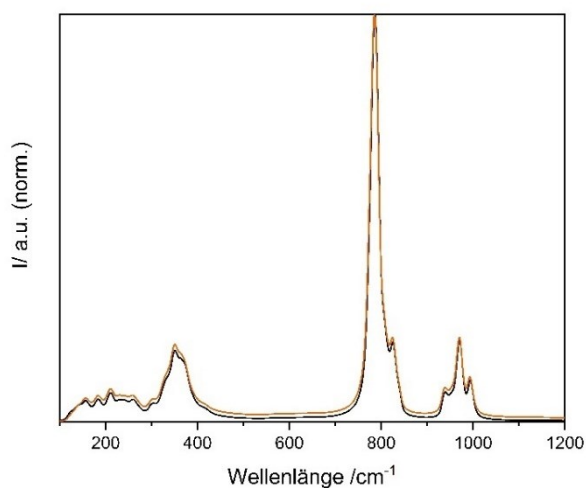


Abbildung 36: Raman-Spektren von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ vor (schwarz) und nach der Katalyse (orange).^[58, 115]

Der Katalysator erwies sich als stabil, wie mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Raman- und Mössbauer-Spektroskopie gezeigt wurde. Die oberflächenspezifische Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie zeigte Hinweise auf ein geringeres Mo:Fe-Verhältnis nach der Reaktion. In der Literatur^[75, 89] wurde nach der Methanol-Oxidation mit Eisenmolybdat von einem Austrag von MoO_x -Phasen berichtet. Dieser wurde hier für die Ethanol-ODH bestätigt.

Nach Umsetzung mit Ethanol über 70 Stunden wurde $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels Röntgendiffraktometrie (Abbildung 37) untersucht. Im Diffraktogramm ist im Vergleich zur Messung vor der Katalyse ein Reflex bei $26,0^\circ/2\theta$ sowie eine Schulter bei $37,0^\circ/2\theta$ erkennbar. Diese beiden Reflexe könnten zu den Reduktionsprodukten MoO_2 oder $\beta\text{-FeMoO}_4$ gehören. Eine eindeutige Zuordnung der Reflexe ist aufgrund der geringen Intensität und der Anzahl der Reflexe schwierig.

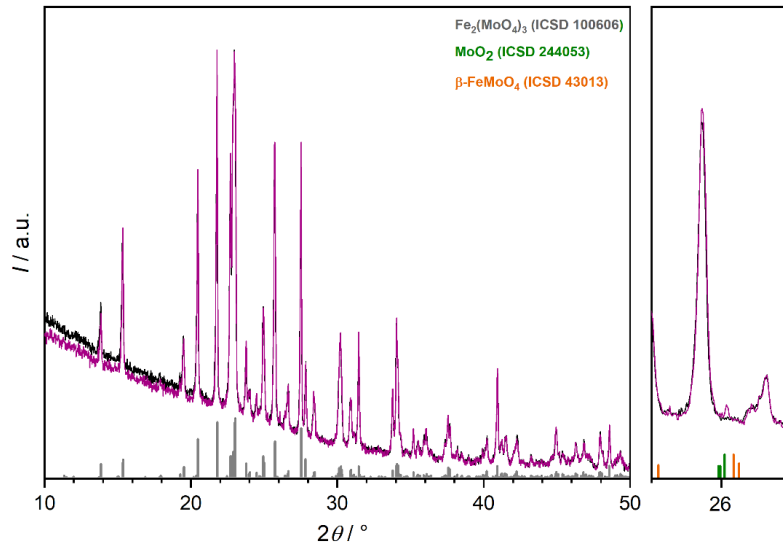


Abbildung 37: Röntgenpulverdiffraktogramme von Fe₂(MoO₄)₃ vor (schwarz) und nach der Umsetzung über 70 Stunden (lila) mit den Literaturdaten von Fe₂(MoO₄)₃ (grau), β-FeMoO₄^[107] (orange) und MoO₂^[113] (grün).

Die Untersuchung der Morphologie des Katalysators vor und nach Langzeitumsetzung erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie. Vor der Katalyse zeigte Eisenmolybdat eine homogene Oberfläche aus sphärischen Partikeln. Nach der Umsetzung konnten mittels Rasterelektronenmikroskopie Agglomerate der Partikel nachgewiesen werden (Abbildung 38). Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie wurde das Verhältnis von Molybdän zu Eisen von 1,5 bestätigt (Tabelle 20).

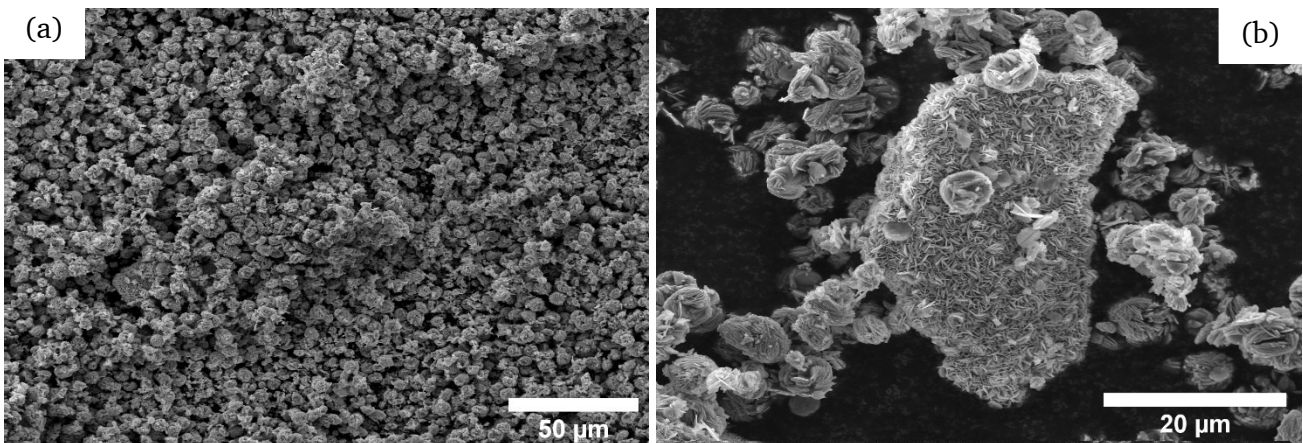


Abbildung 38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fe₂(MoO₄)₃ nach der Umsetzung über 70 Stunden.

Tabelle 20: Zusammensetzung mittels EDS von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, nach der katalytischen Langzeitmessung, ermittelt mittels EDS.^[58, 115]

	Mo/At.-%	Fe/At.-%	O/At.-%	Mo:Fe
theoretisch	17,0	11,0	70,0	1,5
Spot 1	15,4 ± 0,4	9,0 ± 0,1	75,6 ± 0,1	1,71
Spot 2	19,7 ± 0,5	11,8 ± 0,2	68,5 ± 0,1	1,66
Spot 3	18,3 ± 0,4	12,4 ± 0,2	69,3 ± 0,1	1,47

3.1.11 *In situ/operando*-Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Katalysatoren

Zur strukturellen Untersuchung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ während der oxidativen Dehydrierung von Ethanol wurde die *in situ*-Diffraktometrie eingesetzt. Hierfür wurde der Katalysator unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Alle *in situ*-Messungen wurden, um Messfehler auszuschließen, mindestens zweimal durchgeführt. Die Parameter der Messprogramme sowie die eingestellten Gasströme sind in den Tabelle 21 und Tabelle 22 zusammengefasst. Alle Messungen wurden mit einer Vorbehandlung (100 Vol% N_2) bis zum Aufheizen auf Temperatur 280 °C gestartet. Erst bei 280 °C wurden die entsprechenden Reaktionsbedingungen eingestellt. Im nächsten Schritt wurden die *in situ*-Experimente mit einem höheren Ethanol-Gehalt durchgeführt. Bevor anschließend der Sauerstoffgehalt reduziert wurde.

Tabelle 21: Reaktionsbedingungen für die *in situ*-Diffraktometrie.

Phase	Standardprogramm	O ₂ -Reduktion - Variante 1	O ₂ -Reduktion - Variante 2
Ethanol-Phase	5 Vol% EtOH	5 Vol% EtOH	5 Vol% EtOH
	10 Vol% O ₂	5 Vol% O ₂	1 Vol% O ₂
	85 Vol% N ₂	90 Vol% N ₂	94 Vol% N ₂
	Variante 3	Variante 4	Variante 5
Ethanol-Phase	10 Vol% EtOH	10 Vol% EtOH	10 Vol% EtOH
	10 Vol% O ₂	5 Vol% O ₂	1 Vol% O ₂
	80 Vol% N ₂	85 Vol% N ₂	89 Vol% N ₂

Außerdem wurde die Temperatur der Messungen auf 360 °C erhöht und anschließend wieder der Sauerstoffgehalt im Reaktionsgemisch reduziert (Tabelle 22).

Tabelle 22: Reaktionsbedingungen für die *in situ*-Diffraktometrie (360 °C).

Phase	Variante 6	Variante 7	Variante 8
Ethanol-Phase	5 Vol% EtOH	5 Vol% EtOH	5 Vol% EtOH
	10 Vol% O ₂	5 Vol% O ₂	1 Vol% O ₂
	85 Vol% N ₂	90 Vol% N ₂	94 Vol% N ₂

Abbildung 39 stellt die Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen von Fe₂(MoO₄)₃ unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) über einen Zeitraum von zehn Stunden dar. In den Diffraktogrammen konnten keine Fremdreﬂexe oder strukturellen Änderungen beobachtet werden. Eisenmolybdat war über zehn Stunden unter den gewählten katalytischen Bedingungen stabil.

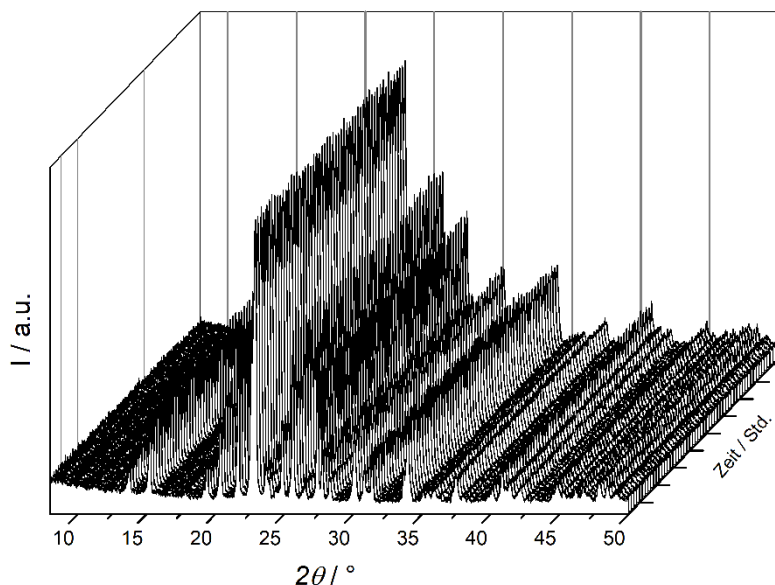


Abbildung 39: *In situ*-Diffraktogramme von Fe₂(MoO₄)₃ unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) (schwarz) bei 280 °C.

In Abbildung 40 und Tabelle 23 sind beispielhaft die Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung der Struktur von Fe₂(MoO₄)₃ im Vergleich vor und nach zehn Stunden unter reaktiven Bedingungen dargestellt und zusammengefasst. Gemäß den verfeinerten Besetzungsfaktoren und Atompositionen sind keine Änderung in der Struktur von Fe₂(MoO₄)₃ erkennbar.

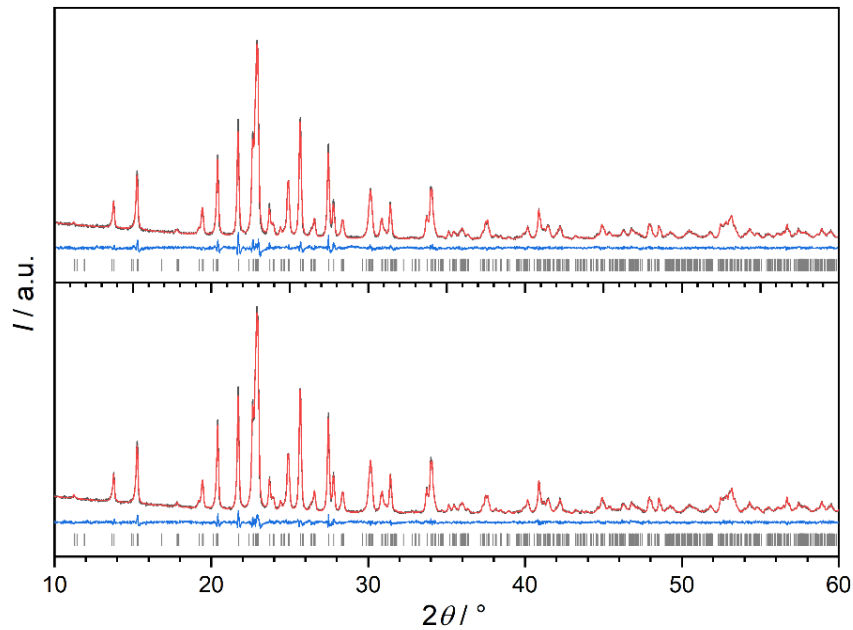


Abbildung 40: Röntgenpulverdiffraktogramm von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (schwarz) mit Auftragung des mittels *Rietveld*-Verfeinerung berechneten Diffraktogramms (rot), darunter die Differenzkurve (blau) und die Lagen der erwarteten Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau), oben: initial bei 25 °C, unten: nach zehn Stunden unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) bei 25 °C.

Tabelle 23: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung von Eisenmolybdat nach zehn Stunden unter reaktiven Bedingungen basierend auf dem Strukturmodell von *Chen et al.*^[103]

Summenformel	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	
	vor	nach Katalyse
Raumgruppe	<i>P1211/a</i>	<i>P1211/a</i>
$a/\text{Å}$	15,696(5)	15,692(4)
$b/\text{Å}$	9,232(2)	9,232(2)
$c/\text{Å}$	18,220(5)	18,220(4)
$\beta/^\circ$	125,25(2)	125,23(1)
$V/\text{Å}^3$	2155,96(1)	2156,12(9)
ρ (ber.)/g/cm ³	3,688(2)	3,713(2)
Diffraktometer	<i>Empyrean, Malvern Panalytical</i>	
Probenhöhe / mm	0,071(1)	0,051(6)
Ordnung der Untergrundfunktion	10	10
Anzahl verfeinerter Parameter	15	15
R_{wp}	5,22	4,55
R_{p}	3,85	3,47
R_{exp}	4,32	4,26
GOF	1,21	1,07

Tabelle 24: Atomlagen, Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren der Struktur von Eisenmolybdat nach zehn Stunden unter reaktiven Bedingungen.

Atom	Wyckoff-Position	x/a		y/b		z/c		Besetzungsfaktor		B _{eq}	
		vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Mo1	4e	-0,007(6)	-0,008(6)	0,245(1)	0,246(1)	0,487(4)	0,486(4)	1,0(6)	1,0(6)	3,2(5)	3,3(4)
Mo2	4e	0,361(4)	0,361(4)	0,124(6)	0,124(6)	0,138(4)	0,136(3)	1,0(9)	1,0(8)	3,2(5)	3,3(4)
Mo3	4e	0,140(4)	0,140(4)	0,110(6)	0,110(6)	0,248(3)	0,248(3)	1,0(8)	1,0(7)	3,2(5)	3,3(4)
Mo4	4e	0,151(6)	0,152(4)	0,616(6)	0,616(6)	0,385(4)	0,386(3)	1,0(8)	1,0(4)	3,2(5)	3,3(4)
Mo5	4e	0,353(4)	0,353(4)	0,633(6)	0,632(6)	0,212(3)	0,212(3)	1,0(8)	1,0(8)	3,2(5)	3,3(4)
Mo6	4e	0,0007(7)	0,001(6)	0,742(1)	0,746(1)	0,019(4)	0,019(4)	1,0(6)	1,0(5)	3,2(5)	3,3(4)
Fe1	4e	0,376(8)	0,378(7)	0,968(9)	0,966(8)	0,317(8)	0,319(7)	1,0(9)	1,0(9)	3,7(8)	3,5(7)
Fe2	4e	0,367(7)	0,365(7)	0,458(8)	0,457(8)	0,047(6)	0,044(6)	1,0(2)	1,0(9)	3,7(8)	3,5(7)
Fe3	4e	0,118(7)	0,118(7)	0,478(1)	0,478(9)	0,185(8)	0,186(8)	1,0(1)	1,0(9)	3,7(8)	3,5(7)
Fe4	4e	0,106(7)	0,106(7)	0,987(1)	0,989(1)	0,416(6)	0,418(7)	1,0(1)	1,0(9)	3,7(8)	3,5(7)
O1	4e	0,581(2)	0,590(2)	0,376(3)	0,379(3)	0,0009(2)	0,005(2)	1,0(3)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O2	4e	0,989(2)	0,988(2)	0,401(3)	0,395(3)	0,173(2)	0,176(2)	1,0(3)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O3	4e	0,840(2)	0,840(2)	0,199(3)	0,199(3)	0,098(2)	0,099(2)	1,0(3)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O4	4e	0,778(2)	0,776(2)	0,508(3)	0,511(3)	0,059(2)	0,059(2)	1,0(4)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O5	4e	0,533(2)	0,543(2)	0,434(3)	0,435(3)	0,148(2)	0,152(2)	1,0(3)	1,0(1)	3,6(2)	3,4(1)
O6	4e	0,733(5)	0,726(2)	0,510(6)	0,517(3)	0,261(4)	0,264(4)	1,0(4)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O7	4e	0,417(2)	0,415(2)	0,107(3)	0,108(3)	0,415(2)	0,417(2)	1,0(3)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O8	4e	0,188(2)	0,192(2)	0,289(3)	0,288(3)	0,247(2)	0,246(2)	1,0(3)	1,0(2)	3,6(2)	3,4(1)
O9	4e	0,540(2)	0,539(2)	0,359(3)	0,355(2)	0,438(2)	0,437(2)	1,0(3)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O10	4e	0,385(2)	0,386(2)	0,312(3)	0,310(3)	0,976(2)	0,979(2)	1,0(3)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O11	4e	0,068(2)	0,065(2)	0,374(3)	0,374(3)	0,063(2)	0,063(2)	1,0(4)	1,0(9)	3,6(2)	3,4(1)
O12	4e	0,413(2)	0,415(2)	0,361(3)	0,358(3)	0,505(2)	0,506(2)	1,0(4)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O13	4e	0,866(2)	0,865(2)	0,390(3)	0,394(3)	0,235(2)	0,234(2)	1,0(3)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O14	4e	0,249(2)	0,249(2)	0,044(3)	0,041(3)	0,513(2)	0,513(2)	1,0(4)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O15	4e	0,117(2)	0,117(2)	0,108(3)	0,110(3)	0,330(2)	0,330(2)	1,0(4)	1,0(9)	3,6(2)	3,4(1)
O16	4e	0,534(2)	0,532(2)	0,947(3)	0,949(3)	0,363(2)	0,363(2)	1,0(4)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O17	4e	0,739(2)	0,736(2)	0,957(3)	0,957(3)	0,192(2)	0,192(2)	1,0(4)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O18	4e	0,666(2)	0,667(2)	0,935(3)	0,932(3)	0,303(2)	0,305(2)	1,0(3)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O19	4e	0,963(2)	0,964(2)	0,934(3)	0,935(3)	0,314(2)	0,317(2)	1,0(4)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O20	4e	0,094(2)	0,093(2)	0,313(3)	0,315(3)	0,591(2)	0,588(2)	1,0(4)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O21	4e	0,159(2)	0,159(2)	0,806(7)	0,804(3)	0,395(4)	0,398(2)	1,0(3)	1,0(2)	3,6(2)	3,4(1)
O22	4e	0,044(2)	0,043(2)	0,657(3)	0,661(3)	0,119(2)	0,119(2)	1,0(3)	1,0(5)	3,6(2)	3,4(1)
O23	4e	0,363(5)	0,363(2)	0,600(3)	0,599(3)	0,124(2)	0,123(2)	1,0(3)	1,0(3)	3,6(2)	3,4(1)
O24	4e	0,350(2)	0,349(2)	0,818(3)	0,820(3)	0,226(2)	0,223(2)	1,0(3)	1,0(2)	3,6(2)	3,4(1)

Bei *in situ*-Messungen, in denen der Sauerstoffgehalt im Reaktionsgemisch von 10 Vol% auf 5 Vol% und 1 Vol% reduziert wurde, konnte erst bei 1 Vol% eine Veränderung beobachtet werden. Diese Bedingungen wurden gewählt, um eine schnellere Reaktion des Katalysators zu bewirken. In Abbildung 41 ist jeweils die Messung nach 12 Stunden bei 280 °C unter reaktive Bedingungen dargestellt. Hierbei ist nach 10 Stunden unter den reaktiven Reaktionsbedingungen mit 1 Vol% O₂ ein Reflex geringer Intensität erkennbar. Dieser Reflex kann der Verbindung β -FeMoO₄ oder MoO₂ zugeordnet werden und deutet somit auf eine beginnende Reduktion des Katalysators hin.

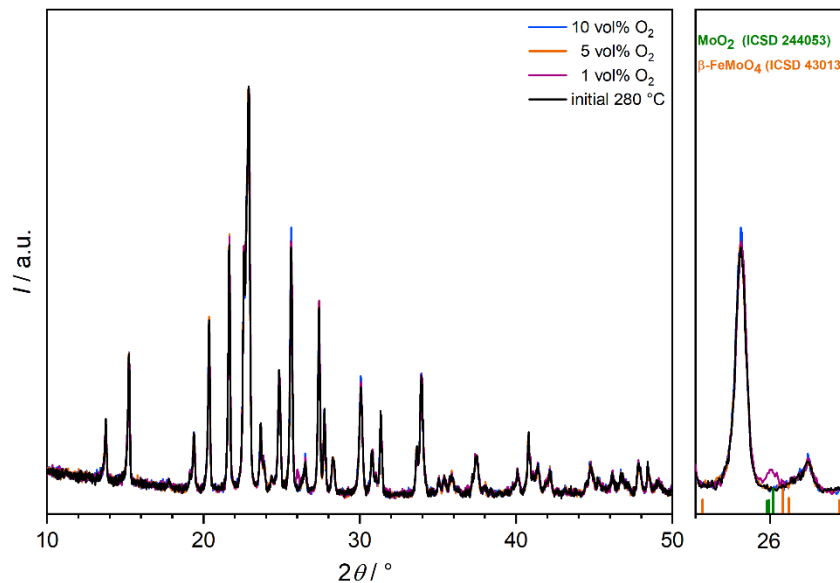


Abbildung 41: Vergleich der *in situ*-Diffraktogramme bei 280 °C nach zehn Stunden unter reaktiven Bedingungen, schwarz: initial, blau: 10 Vol% O₂, orange: 5 Vol% O₂, lila: 1 Vol% O₂ im Vergleich mit den Literaturdaten von MoO₂^[113] (grün) und β -FeMoO₄^[107](orange).

Abbildung 42 zeigt den Verlauf der *in situ*-Messung in Gegenwart von 5 Vol% EtOH, 1 Vol% Sauerstoff und 94 Vol% Stickstoff. In der Vergrößerung des Bereiches von 25 bis 29 °/2 θ ist mit zunehmender Zeit ein Reflex bei 26 °/2 θ zu sehen.

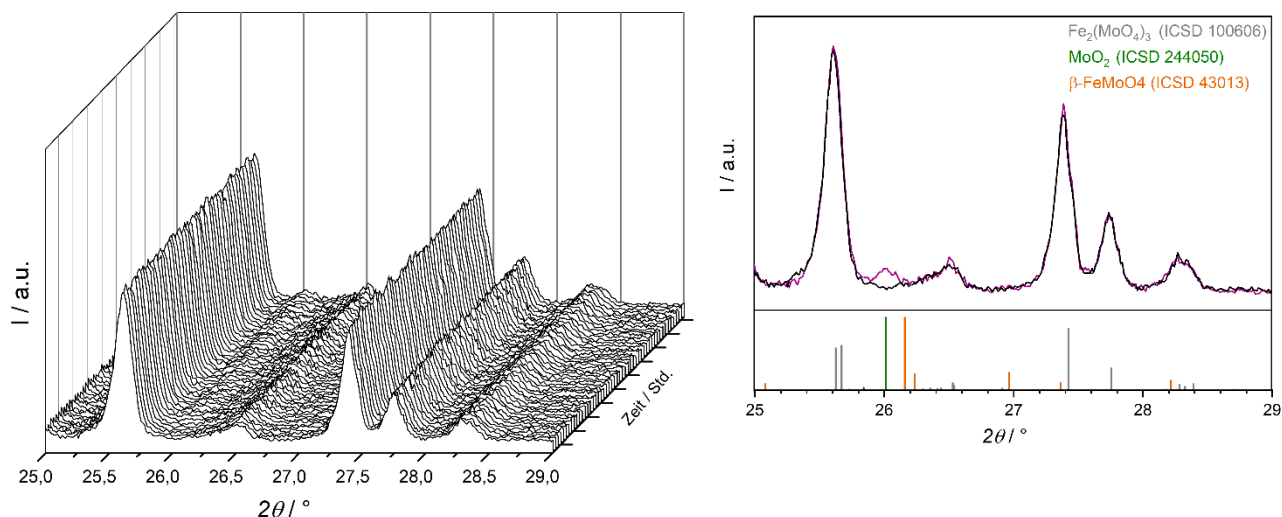


Abbildung 42: *In situ*-Diffraktogramme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 , 94 Vol% N_2) bei 280°C (links), Ausschnitt des ersten Diffraktogramms (schwarz) und des Diffraktogramms nach zehn Stunden unter Reaktionsbedingungen (orange) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau), $\beta\text{-FeMoO}_4$ ^[107] (orange) und MoO_2 ^[113] (grün) (rechts).

Anhand der *in situ*-Messungen konnte nach zehn Stunden bei niedrigem O_2 -Gehalt in Gegenwart von EtOH eine strukturelle Veränderung festgestellt werden. Diese Beobachtung spiegeln auch die katalytischen Untersuchungen wider. In der Literatur wurde für die Methanol-Oxidation beschrieben, dass strukturelle Veränderungen erst mit höheren Temperaturen, niedrigem Sauerstoffgehalt oder höheren Methanol-Konzentrationen im Reaktionsgemisch erzielt werden konnten.^[72-73, 83] Aus diesem Grund wurden die Reaktionsbedingungen, also zunächst die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und danach die Reaktionstemperatur geändert, um schnellere Veränderungen beobachten zu können. Hierfür wurden die *in situ*-Messungen mit einem höheren Ethanolgehalt und verschiedenen Sauerstoffgehalten durchgeführt. Eisenmolybdat bei 280°C wurde mit 10 Vol% Ethanol bei variiertem Sauerstoffgehalten (10 Vol%, 5 Vol% und 1 Vol%) umgesetzt. Im Vergleich der drei Messungen (Abbildung 43) sind erst bei einem Sauerstoffgehalt von 5 Vol% zwei kleine Reflexe bei 26° und $37^\circ/2\theta$ erkennbar. Diese Reflexe deuten auf MoO_2 oder $\beta\text{-FeMoO}_4$ als Reduktionsprodukte hin. Bei 1 Vol% O_2 sind die Reflexe deutlicher ausgeprägter. Jedoch ist weiterhin die eindeutige Zuordnung zu einer Verbindung aufgrund der Anzahl der Reflexe und der geringen Intensität schwierig.

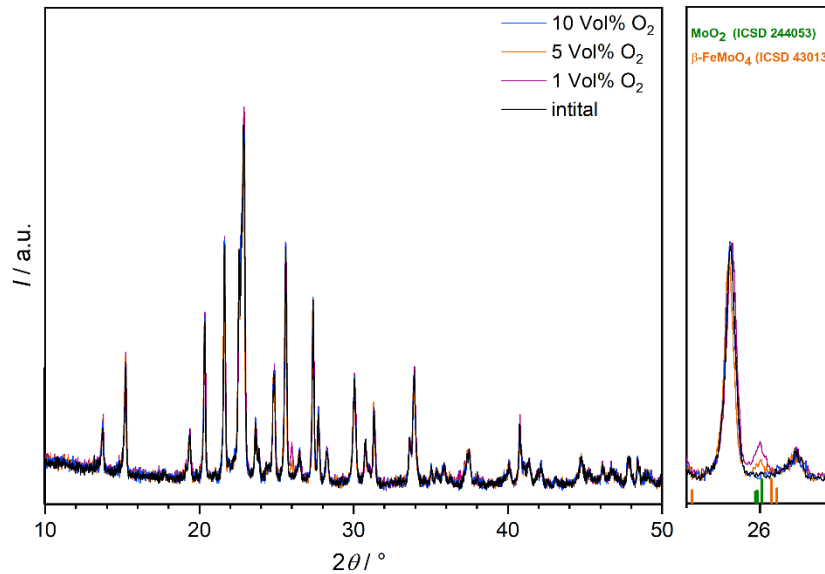


Abbildung 43: Vergleich der *in situ*-Diffraktogramme bei 280 °C nach zehn Stunden unter reaktiven Bedingungen (10 Vol% EtOH), schwarz: initial, blau: 10 Vol% O₂, orange: 5 Vol% O₂, lila: 1 Vol% O₂ im Vergleich mit den Literaturdaten von β-FeMoO₄^[107] (orange) und MoO₂^[113] (grün).

Eisenmolybdat wurde anschließend bei 360 °C (Variante 6, Tabelle 22) mittels *in situ*-Diffraktometrie untersucht. In Abbildung 44 sind die *in situ*-Diffraktogramme dargestellt. Nach neuneneinhalb Stunden war die Reduktion von Fe₂(MoO₄)₃ zu β-FeMoO₄ und MoO₂ zu beobachten (Abbildung 44, blau). Mittels *Rietveld*-Anpassung (Abbildung 45) wurden für die Probe nach zehn Stunden die Phasenanteile von ~80 Gew.-% β-FeMoO₄ und ~20 Gew.-% MoO₂ ermittelt. Die Ergebnisse der *Rietveld*-Anpassung sind in Tabelle 25 aufgelistet.

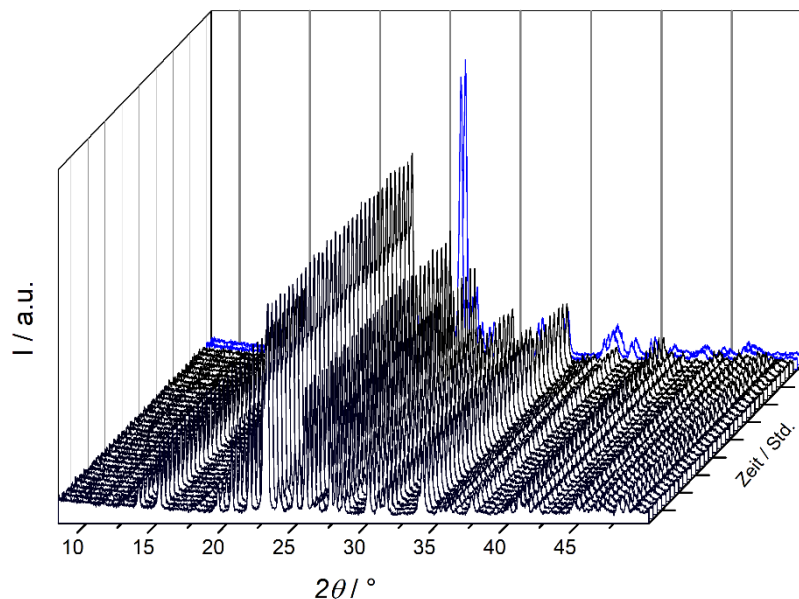


Abbildung 44: *In situ*-Diffraktogramme von Fe₂(MoO₄)₃ bei 360 °C und unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) über zehn Stunden.

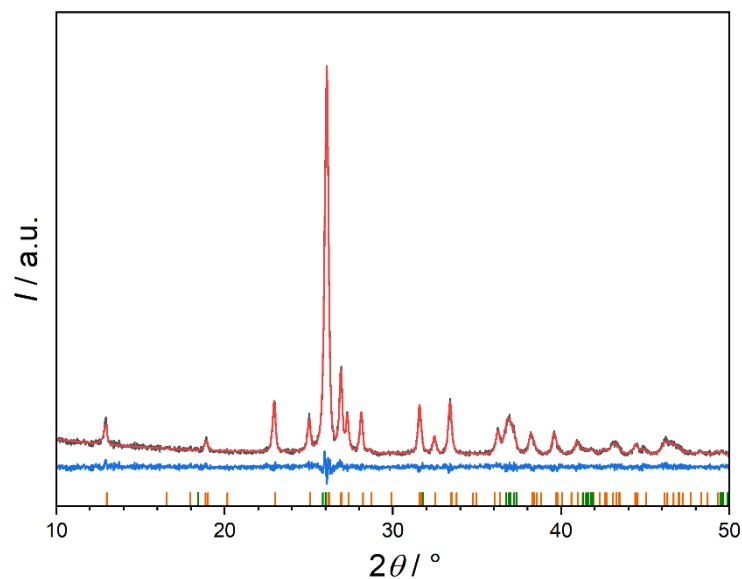


Abbildung 45: Diffraktogramm von Eisenmolybdat nach zehn Stunden bei 360 °C unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) (schwarz), berechnet (rot), darunter die Differenzkurve (blau) und die Lagen der erwarteten Reflexe (orange: β -FeMoO₄^[107], grün: MoO₂^[113]).

Tabelle 25: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms von β -FeMoO₄ und MoO₂ (10 h, 360 °C) basierend auf den Strukturmodellen von *Sleight et al.*^[107] und *Lim et al.*^[113]

Summenformel	β -FeMoO ₄	MoO ₂
Phasenanteile /Gew.-%	80,91(2)	19,09(2)
Raumgruppe	<i>C12/m1</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> /Å	10,324(1)	5,634(1)
<i>b</i> /Å	9,418(1)	4,859(2)
<i>c</i> /Å	7,080(7)	5,632(3)
β /°	106,37(5)	120,86(2)
<i>V</i> /Å ³	660,59(1)	132,36(8)
ρ (ber.)/g/cm ³	4,339(8)	6,420(4)
Diffraktometer	<i>Empyrean, Malvern Panalytical</i>	
Probenhöhe / mm	0,0051(5)	
Ordnung der Untergrundfunktion	6	
Anzahl verfeinerter Parameter	19	
<i>R</i> _{wp}	6,58	
<i>R</i> _p	5,11	
<i>R</i> _{exp}	7,36	
GOF	0,89	

Tabelle 26: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von β -FeMoO₄ und MoO₂.

Ver- bindung	Atom	Wyckoff- Position	x/a	y/b	z/c	Besetz- ungsfaktor	B _{eq}
β -FeMoO ₄	Fe1	4h	0	0,188(7)	½	1,00	2,70(3)
	Fe2	4i	0,797(6)	0	0,148(1)	1,00	3,38(2)
	Mo1	4g	0	0,2502(5)	0	1,00	4,19(3)
	Mo2	4i	0,269(5)	0	0,404(6)	1,00	3,38(2)
	O1	4i	0,347(2)	½	0,454(2)	1,00	3,38(2)
	O2	4i	0,203(2)	0	0,155(3)	1,00	3,38(2)
	O3	8j	0,135(1)	0,350(1)	0,111(2)	1,00	3,57(4)
	O4	8j	0,456(1)	0,340(1)	0,200(2)	1,00	3,57(4)
	O5	8j	0,358(1)	0,142(1)	0,456(2)	1,00	3,57(4)
MoO ₂	Mo1	4e	0,244(4)	-0,024(2)	0,024(5)	1,00	3,12(5)
	O1	4e	0,110(1)	0,232(1)	0,234(2)	1,00	3,12(5)
	O2	4e	0,428(2)	0,745(8)	0,363(2)	1,00	3,12(5)

Die *in situ*-Messungen zeigen, dass höhere Temperaturen sowie längere Reaktionszeiten nötig sind, um eine strukturelle Veränderung beobachten zu können. Bei der oxidativen Dehydrierung von Methanol wurde eine Reduktion von Fe₂(MoO₄)₃ zu β -FeMoO₄ und MoO₃ beobachtet.^[73] Bei der oxidativen Dehydrierung von Ethanol wurde dagegen eine Reduktion von Fe₂(MoO₄)₃ zu β -FeMoO₄ und MoO₂ beobachtet.

Die reduzierte Probe wurde weiterhin *ex situ* mittels Mössbauer-Spektroskopie, Infrarotspektroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. Abbildung 46 zeigt das Mössbauer-Spektrum des reduzierten Katalysators. Es sind zwei Dubletts zu sehen. Diese und die bestimmten Parameter (Tabelle 27) weisen auf eine Reduktion der Probe zu β -FeMoO₄ hin.^[83, 107, 123-124] Eisen liegt somit in der Oxidationsstufe +2 vor.

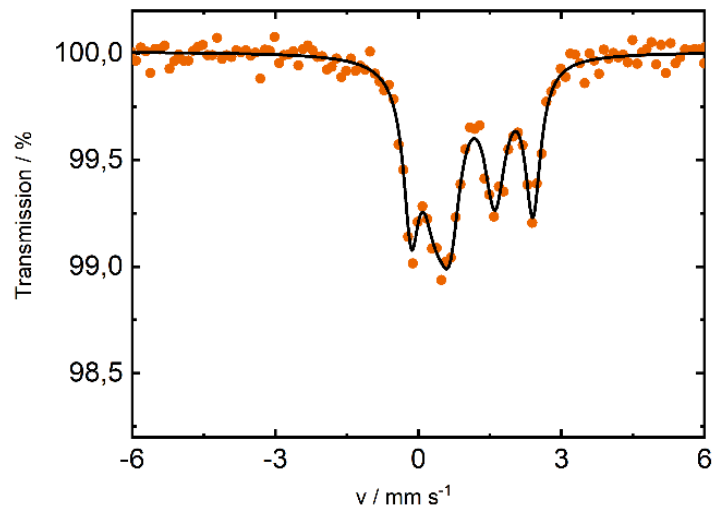


Abbildung 46: Mössbauer-Spektrum des behandelten Eisenmolybdat (360 °C, 5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂, 10 h).^[125]

Tabelle 27: Mössbauer-Parameter von behandeltem Eisenmolybdat (360 °C, 5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂).^[125]

	Isomer- Verschiebung/ mm s ⁻¹	Quadrupol- Aufspaltung/ mm s ⁻¹	FWHM/ mm s ⁻¹
Dublett 1	1,077(12)	1,066(24)	0,26
Dublett 2	1,1357(93)	2,526(19)	0,25

Die Probe wurde nach der diffraktometrischen Untersuchung bei 360 °C mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Abbildung 47 zeigt die REM-Aufnahmen der Oberfläche sowie eines Agglomerats, die denen der unbehandelten Probe ähneln. Das mittels EDS ermittelte Molybdän-zu-Eisen-Verhältnis beträgt ~ 1. Dadurch wurde die Reduktion zu β -FeMoO₄ bestätigt.

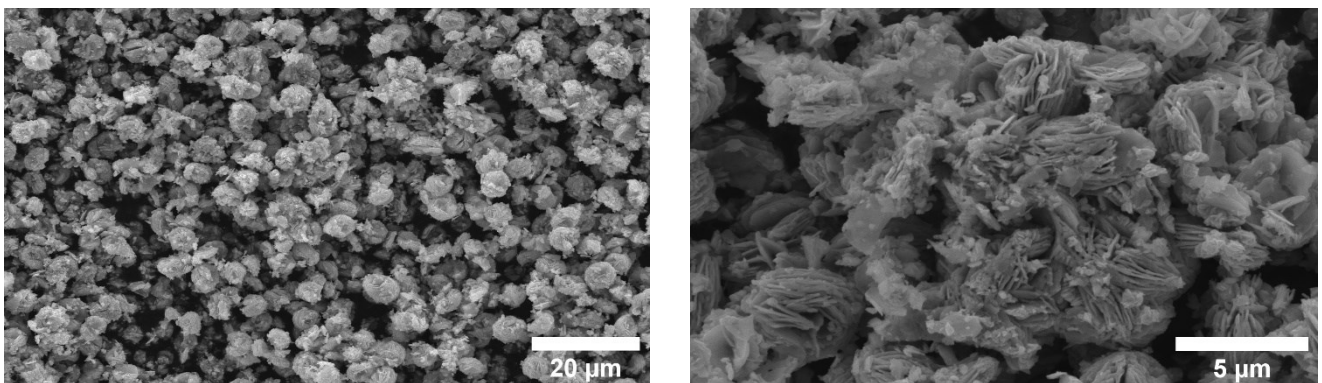


Abbildung 47: REM-Aufnahmen des behandelten Eisenmolybdat (360 °C, 5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂, 10 h) .

In weiteren *in situ*-Messungen wurde der Sauerstoffgehalt von 10 Vol% auf 5 Vol% oder 1 Vol% reduziert, um die Messzeit der Reduktion zu verkürzen. Bei *in situ*-Messungen mit Eisenmolybdat mit 5 Vol% O₂ (Variante 4 (Abbildung 48)) konnte nach vier Stunden (20. Messung) eine Reduktion von Fe₂(MoO₄)₃ zu β-FeMoO₄ und MoO₂ beobachtet werden.

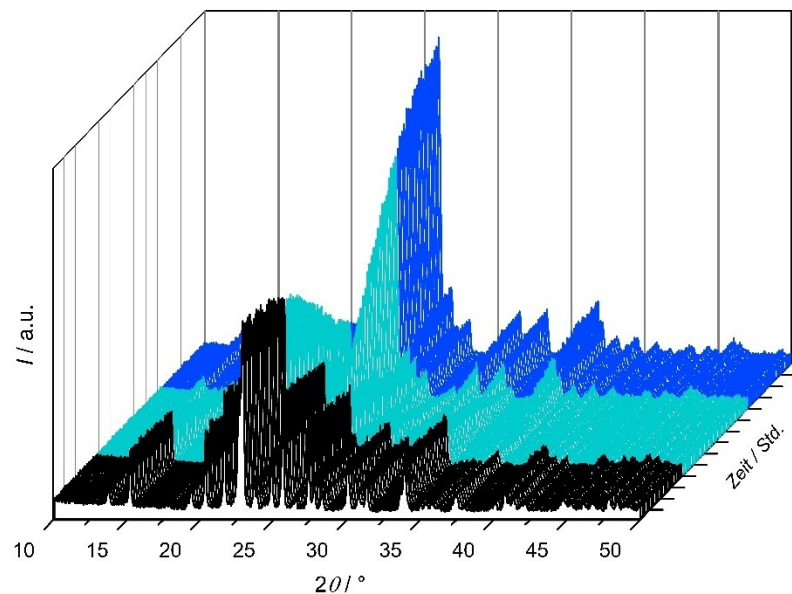


Abbildung 48: *In situ*-Diffraktogramme von Eisenmolybdat bei 360 °C unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 5 Vol% O₂, 90 Vol% N₂), schwarz: Fe₂(MoO₄)₃, cyan: Fe₂(MoO₄)₃/β-FeMoO₄/MoO₂, blau: β-FeMoO₄/MoO₂.

Mit dem Verringern des Sauerstoffgehalts im Reaktionsgemisch auf 1 Vol% (Variante 5) konnte nach 30 Minuten (3. Messung) eine Reduktion zu β-FeMoO₄ und MoO₂ festgestellt werden (Abbildung 49).

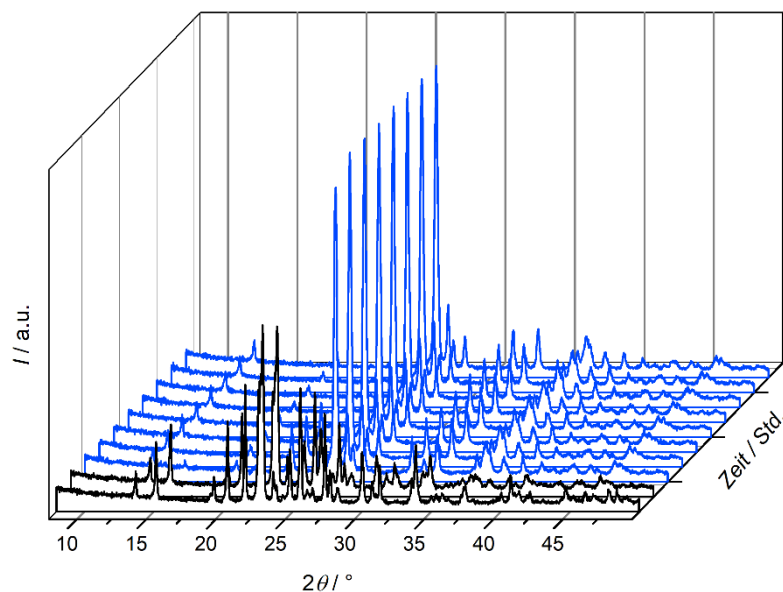


Abbildung 49: *In situ*-Diffraktogramme von Eisenmolybdat bei 360 °C unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O₂, 94 Vol% N₂), schwarz: Fe₂(MoO₄)₃, blau: β-FeMoO₄/MoO₂.

Durch Veränderung des Gaststroms wurde versucht, FeMoO_4 wieder zu $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ zu oxidieren. Dazu wurde zuerst mittels *in situ*-Diffraktometrie (Abbildung 50), Messprogramm Variante 8 die Reduktion von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ zu $\beta\text{-FeMoO}_4$ und MoO_2 analysiert. Anschließend wurde die Oxidation mit 100 Vol% Luft (80 % N_2 , 20 % O_2) in einem Temperaturbereich von 400 bis 460 °C mittels *in situ*-Röntgendiffraktometrie untersucht.

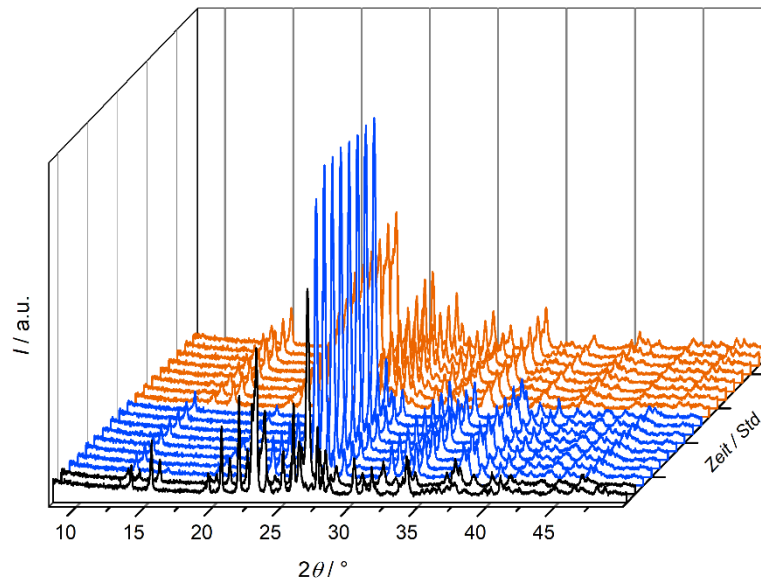


Abbildung 50: *In situ*-Diffraktogramme, ausgehend von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (schwarz), während der Reduktion im Reaktionsgemisch (360 °C, 5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 , 94 Vol% N_2) (blau), mit anschließender Reoxidation des Produktes in 100 Vol% Luft (orange).

Abbildung 51 zeigt einen Ausschnitt ausgewählter *in situ*-Diffraktogramme während der Reoxidation mit 100 Vol% Luft in einem Temperaturbereich von 400 bis 460 °C. Mit steigender Temperatur konnte eine Abnahme der Reflexe von MoO_2 und $\beta\text{-FeMoO}_4$ sowie eine Zunahme der Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ beobachtet werden. Oberhalb einer Temperatur von 420 °C unter 100 Vol% Luft waren keine Reflexe der Reduktionsprodukte MoO_2 und $\beta\text{-FeMoO}_4$ zu identifizieren. Zwischen 440 °C und 460 °C erfolgte die Reoxidation zu kristallinem $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

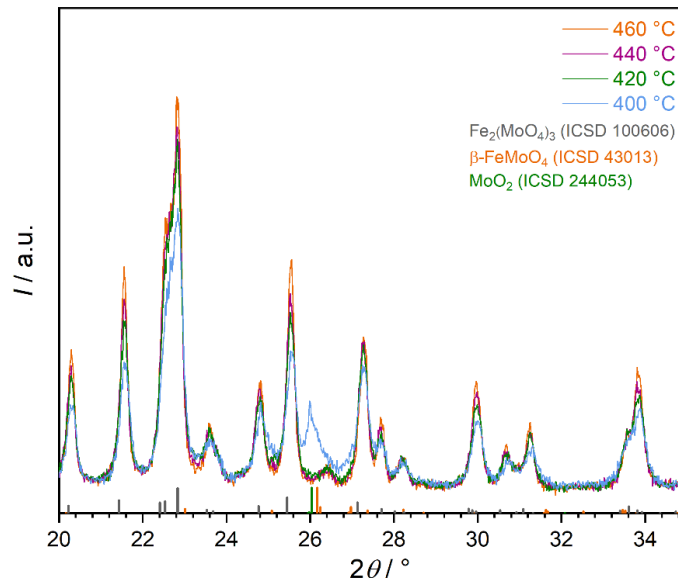


Abbildung 51: *In situ*-Diffraktogramme während der Reoxidation mit 100 Vol% Luft in einem Temperaturbereich von 400 bis 460 °C im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau), $\beta\text{-FeMoO}_4$ ^[107] (orange) und MoO_2 ^[113] (grün).

In einer weiteren *in situ*-Untersuchung wurde Eisenmolybdat mit 10 Vol% O_2 bei 360 °C (Variante 6) reduziert und anschließend bei 450 °C mit 100 Vol% Luft reoxidiert. Abbildung 52 zeigt die *in situ*-Diffraktogramme während der Reduktion und Reoxidation. Die *Rietveld*-Verfeinerungen der *in situ*-Diffraktogramme sind in Abbildung 53 und Tabelle 28 zusammengefasst. Nach zehn Stunden war auch unter diesen Bedingungen eine vollständige Reduktion von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ zu $\beta\text{-FeMoO}_4$ und MoO_2 zu beobachten.

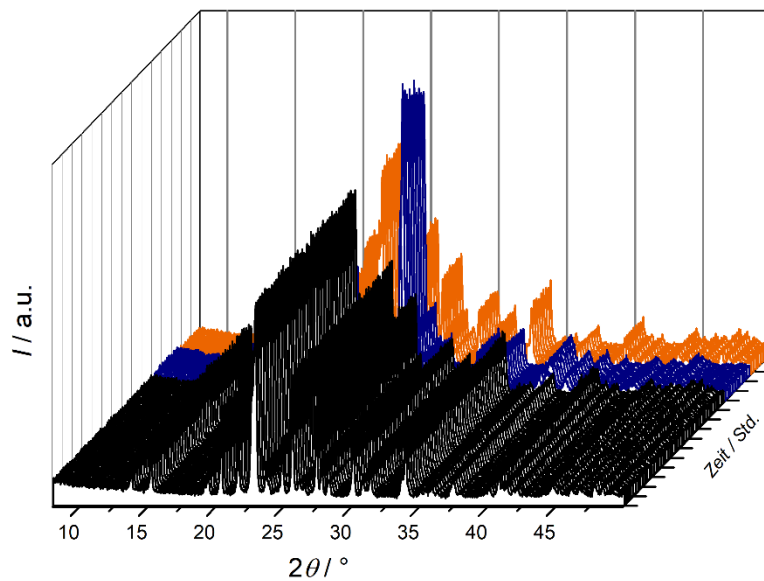


Abbildung 52: *In situ*-Diffraktogramme, ausgehend von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (schwarz), während der Reduktion im Reaktionsgemisch (360°C, 5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 90 Vol% N_2) (blau), mit anschließender Reoxidation des Produktes in 100 Vol% Luft (orange).

Nach der Reoxidation mit 100 Vol% Luft bei 450 °C konnte wiederum phasenreines, kristallines $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ erhalten werden. Im Vergleich der Gitterparameter der Probe bei der initialen Messung und nach der Reduktion und Reoxidation sind keine Änderungen erkennbar. Zur weiteren Untersuchung wurde das behandelte Produkt mittels Infrarot-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie/EDS analysiert.

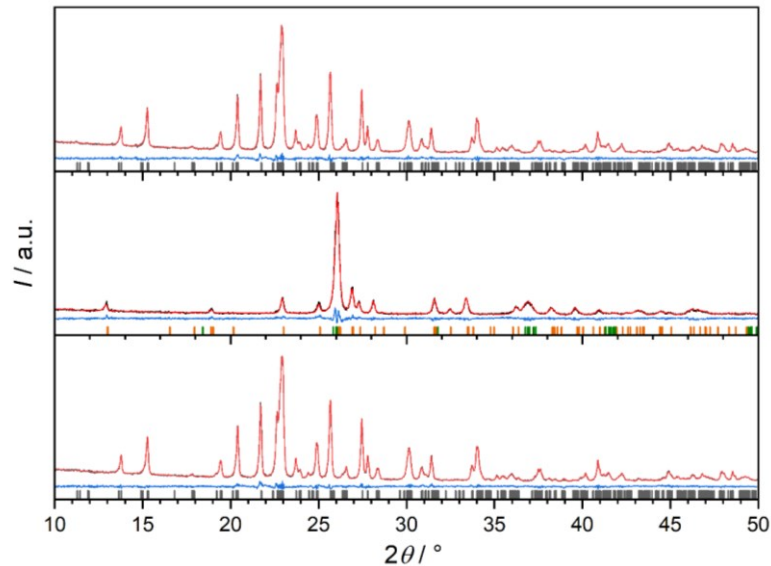


Abbildung 53: *In situ*-Diffraktogramme von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und seinen Reduktionsprodukten, oben: initial bei 25 °C, Mitte: nach 10 Std. (Variante 6) mit dem Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) bei 360 °C, unten: nach der Reoxidation (100 Vol% Luft bei 450 °C) bei 25 °C mit Auftragung des mittels *Rietveld*-Verfeinerung berechneten Diffraktogramms (rot), darunter die Differenzkurve (blau) und die Lagen der erwarteten Reflexe (schwarz: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103]; orange: $\beta\text{-FeMoO}_4$ ^[107] und grün: MoO_2 ^[113]).

Tabelle 28: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung basierend auf dem Strukturmodell von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] initial und nach der Reoxidation bei 25 °C.

Summenformel	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$		$\beta\text{-FeMoO}_4$	MoO_2
	initial	nach Reoxidation	83,1(7)	16,9(7)
Raumgruppe	$P12_11/a$		$C12/m1$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	15,69(4)	15,69(4)	10,33(8)	5,634(1)
$b/\text{Å}$	9,23(2)	9,23(2)	9,416(8)	4,859(2)
$c/\text{Å}$	18,22(4)	18,23(4)	7,080(5)	5,632(3)
$\beta/^\circ$	125,23(2)	125,25(2)	106,37(5)	120,86(2)
$V/\text{Å}^3$	2157,09(9)	2157,31(9)	660,54(9)	132,36(8)
ρ (ber.)/g/cm ³	3,643(2)	3,642(2)	4,340(6)	6,420(4)
Diffraktometer	Empyrean, Malvern Panalytical			
Probenhöhe/ mm	0,045(1)	0,0276(1)	0,0051(5)	
Ordnung der Untergrundfunktion	10		6	
Anzahl verfeinerter Parameter	19		19	
R_{wp}	5,21	3,59	6,98	
R_p	4,01	3,59	5,48	
R_{exp}	4,29	4,28	7,31	
GOF	1,21	1,07	0,95	

Tabelle 29: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter der Struktur von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ initial und nach der Reoxidation.

Atom	Wyckoff-Position	x/a		y/b		z/c		Besetzungsfaktor		B_{eq}	
		vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
Mo1	4e	-0,007(6)	-0,007(6)	0,228(8)	0,248(1)	0,486(4)	0,488(5)	1,0	1,0	2,7(5)	3,1(4)
Mo2	4e	0,361(5)	0,364(6)	0,125(7)	0,130(1)	0,136(4)	0,139(5)	1,0	1,0	2,7(5)	3,1(4)
Mo3	4e	0,142(5)	0,142(6)	0,111(7)	0,109(1)	0,248(4)	0,251(5)	1,0	1,0	2,7(5)	3,1(4)
Mo4	4e	0,152(5)	0,155(6)	0,615(7)	0,618(1)	0,385(4)	0,388(5)	1,0	1,0	2,7(5)	3,1(4)
Mo5	4e	0,354(5)	0,355(7)	0,635(6)	0,630(1)	0,213(4)	0,215(5)	1,0	1,0	2,7(5)	3,1(4)
Mo6	4e	-0,001(7)	0,0020(7)	0,742(9)	0,738(1)	0,017(4)	0,021(5)	1,0	1,0	2,7(5)	3,1(4)
Fe1	4e	0,380(9)	0,383(1)	0,965(1)	0,967(2)	0,314(9)	0,322(1)	1,0	1,0	3,5(1)	3,5(1)
Fe2	4e	0,372(9)	0,368(1)	0,458(1)	0,463(2)	0,051(8)	0,046(9)	1,0	1,0	3,5(1)	3,5(1)
Fe3	4e	0,119(8)	0,120(1)	0,463(1)	0,468(2)	0,181(9)	0,187(1)	1,0	1,0	3,5(1)	3,5(1)
Fe4	4e	0,106(8)	0,109(1)	0,993(1)	0,981(2)	0,417(7)	0,419(2)	1,0	1,0	3,5(1)	3,5(1)
O1	4e	0,575(2)	0,583(3)	0,357(4)	0,385(5)	-0,005(2)	-0,012(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O2	4e	0,977(3)	0,972(4)	0,402(3)	0,404(5)	0,158(3)	0,157(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O3	4e	0,850(3)	0,840(4)	0,232(4)	0,207(6)	0,105(2)	0,097(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O4	4e	0,768(3)	0,773(3)	0,474(4)	0,501(5)	0,053(2)	0,052(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O5	4e	0,507(3)	0,522(3)	0,406(3)	0,420(4)	0,133(2)	0,144(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O6	4e	0,727(3)	0,755(3)	0,520(4)	0,526(4)	0,277(2)	0,273(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O7	4e	0,424(2)	0,419(3)	0,133(4)	0,136(5)	0,420(2)	0,419(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O8	4e	0,169(3)	0,180(3)	0,279(4)	0,280(5)	0,252(2)	0,252(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O9	4e	0,554(2)	0,535(3)	0,351(3)	0,348(5)	0,459(2)	0,443(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O10	4e	0,410(2)	0,412(4)	0,308(3)	0,310(5)	0,988(2)	0,995(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O11	4e	0,058(2)	0,050(2)	0,390(4)	0,383(4)	0,066(2)	0,060(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O12	4e	0,414(2)	0,406(3)	0,334(3)	0,352(5)	0,501(2)	0,500(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O13	4e	0,865(3)	0,869(3)	0,403(4)	0,377(5)	0,226(2)	0,231(7)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O14	4e	0,241(2)	0,260(3)	0,038(3)	0,049(4)	0,512(2)	0,524(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O15	4e	0,124(3)	0,128(3)	0,124(4)	0,115(5)	0,320(2)	0,334(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O16	4e	0,543(2)	0,530(4)	0,958(3)	0,949(5)	0,354(2)	0,355(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O17	4e	0,759(3)	0,765(3)	0,939(3)	0,944(4)	0,192(2)	0,194(2)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O18	4e	0,657(2)	0,658(3)	0,906(3)	0,920(4)	0,292(2)	0,306(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O19	4e	0,947(2)	0,962(3)	0,928(3)	0,939(5)	0,300(2)	0,309(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O20	4e	0,100(2)	0,098(3)	0,332(3)	0,315(5)	0,593(2)	0,578(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O21	4e	0,158(3)	0,151(4)	0,811(3)	0,798(5)	0,393(2)	0,385(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O22	4e	0,045(2)	0,056(3)	0,630(3)	0,644(4)	0,121(23)	0,131(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O23	4e	0,367(2)	0,358(4)	0,597(3)	0,582(5)	0,128(2)	0,119(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)
O24	4e	0,346(2)	0,343(3)	0,832(3)	0,827(5)	0,230(2)	0,231(3)	1,0	1,0	2,8(2)	3,0(1)

Tabelle 30: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter der Struktur von β -FeMoO₄ und MoO₂ nach zehn Stunden unter reaktiven Bedingungen.

Ver- bindung	Atom	Wyckoff- Position	x/a	y/b	z/c	Besetz- ungs-faktor	B _{eq}
β -FeMoO ₄	Fe1	4h	0	0,183(7)	½	1,00	6,3(4)
	Fe2	4i	0,795(6)	0	0,139(1)	1,00	4,2(3)
	Mo1	4g	0	0,252(5)	0	1,00	3,7(3)
	Mo2	4i	0,270(5)	0	0,405(6)	1,00	3,4(2)
	O1	4i	0,359(5)	½	0,405(6)	1,00	6,3(4)
	O2	4i	0,203(2)	0	0,153(4)	1,00	6,3(4)
	O3	8j	0,137(2)	0,355(2)	0,108(2)	1,00	5,2(4)
	O4	8j	0,458(2)	0,346(2)	0,190(3)	1,00	5,2(4)
	O5	8j	0,365(2)	0,150(1)	0,470(2)	1,00	5,2(4)
MoO ₂	Mo1	4e	0,232(3)	-0,008(6)	0,017(3)	1,00	0,9(7)
	O1	4e	0,110(1)	0,214(2)	0,233(2)	1,00	0,9(7)
	O2	4e	0,392(2)	0,699(3)	0,298(2)	1,00	0,9(7)

Abbildung 54 zeigt die REM-Aufnahmen von Fe₂(MoO₄)₃ nach der Reoxidation (100 Vol% Luft, 450 °C). Nach der Behandlung im Gasstrom sind mehr Agglomerate zu sehen. Im EDS konnte das Mo:Fe-Verhältnis von ~1,5:1 bestätigt werden.

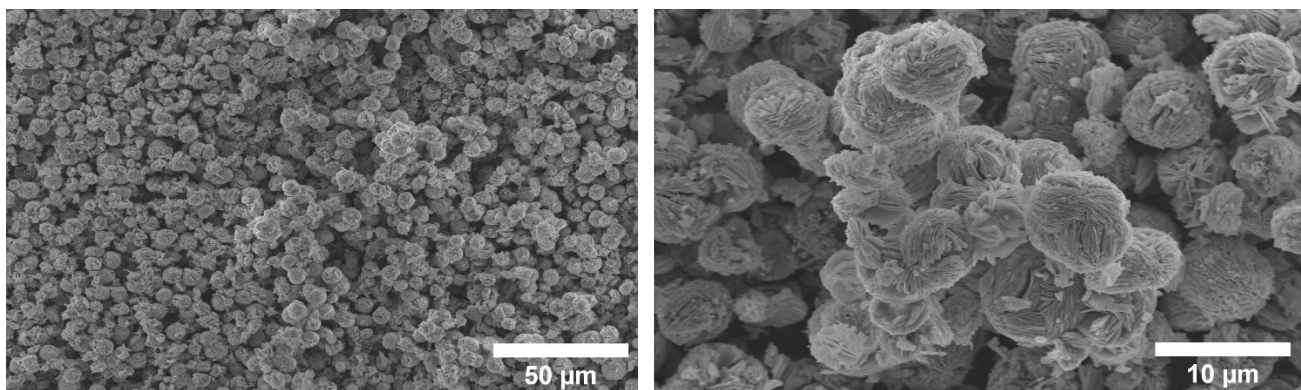


Abbildung 54: REM-Aufnahmen von Fe₂(MoO₄)₃ nach der Reoxidation (100 Vol% Luft, 450 °C).

Zur weiteren Analyse wurde Eisenmolybdat nach der Reoxidation mittels IR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 55 stellt die IR-Spektren vor und nach der Reoxidation dar. Es sind keine zusätzlichen Banden im Vergleich der Spektren erkennbar. Mittels IR-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie/EDS waren demnach keine Veränderungen ersichtlich. Anhand dieser Analysemethoden kann von einer vollständigen Regenerierung ausgegangen werden.

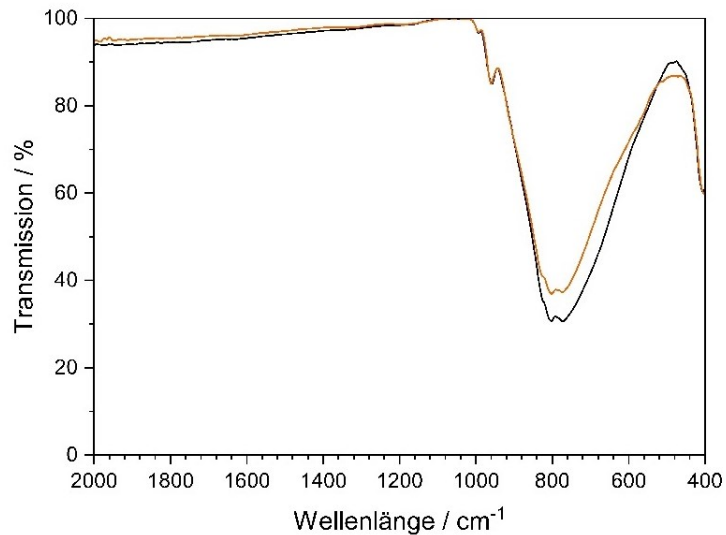


Abbildung 55: IR-Spektrum von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ initial (schwarz) und nach der Reoxidation (orange).

Weiterhin wurde die Reoxidation mit 10 Vol% Sauerstoff untersucht. Hierfür wurde Eisenmolybdat unter Variante 8 reduziert und bei 450 °C mit 10 Vol% Sauerstoff reoxidiert. Mit diffraktometrischen Messungen wurde überprüft, ob ein Sauerstoffgehalt von 10 Vol% für die Reoxidation ausreichend ist. Abbildung 56 stellt die *in situ*-Diffraktogramme während der Reduktion und Reoxidation dar. Die Gitterparameter und Phasenanteile wurden mittels *Rietveld*-Anpassung der Diffraktogramme ermittelt. Abbildung 57 und Tabelle 31 fassen die Ergebnisse der *Rietveld*-Anpassung zusammen.

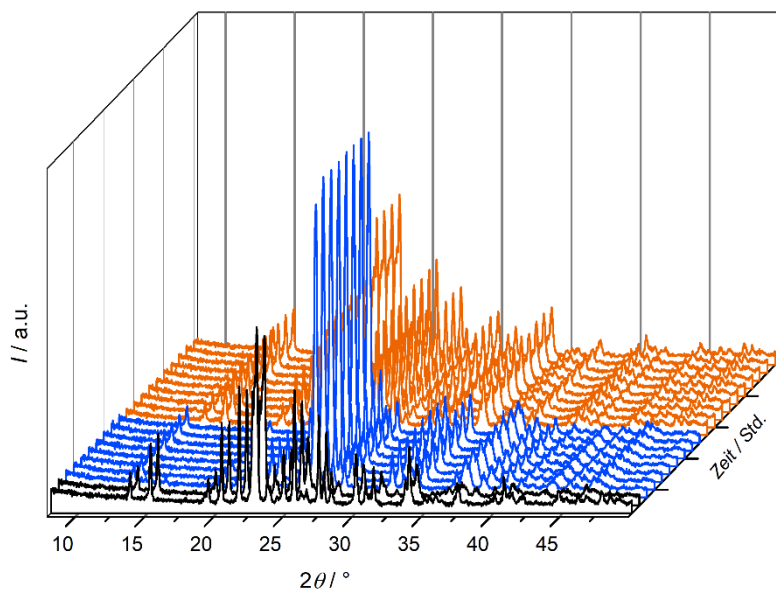


Abbildung 56: *In situ*-Diffraktogramme, ausgehend von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (schwarz), während der Reduktion im Reaktionsgemisch (360 °C, 5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 , 94 Vol% N_2) (blau), mit anschließender Reoxidation des Produktes in 10 Vol% Sauerstoff (orange).

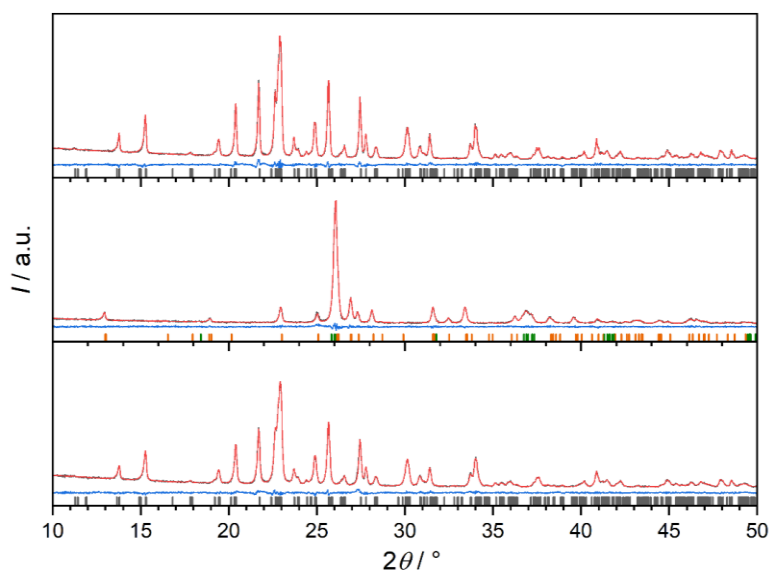


Abbildung 57: *Rietveld*-Anpassung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und seinen Reduktionsprodukten, oben: Initial bei 25 °C, Mitte: nach 30 Minuten unter reaktiven Bedingungen (360 °C, 5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 , 94 Vol% N_2 , Variante 8) unten: nach der Reoxidation (10 Vol% O_2 bei 450 °C) bei 25 °C, berechnetes Diffraktogramm (rot), darunter die Differenzkurve (blau) und die Lagen der erwarteten Reflexe (schwarz: $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3^{[103]}$; orange: $\beta\text{-FeMoO}_4^{[107]}$ und grün: $\text{MoO}_2^{[113]}$).

Tabelle 31: Ergebnisse der *Rietveld*-Anpassung der Röntgenpulverdiffraktogramme basierend auf dem Strukturmodell von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3^{[103]}$ initial und nach der Reoxidation bei 25 °C .

Summenformel	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	
	initial	nach Reoxidation
Raumgruppe	$P12_1/a$	$P12_1/a$
$a/\text{Å}$	15,70(4)	15,70(5)
$b/\text{Å}$	9,23(2)	9,24(3)
$c/\text{Å}$	18,22(4)	18,23(5)
$\beta/^\circ$	125,24(2)	125,27(2)
$V/\text{Å}^3$	2156,97(9)	2158,45(2)
ρ (ber.)/ g/cm^3	3,643(2)	3,640(2)
Diffraktometer	<i>Empyrean, Malvern Panalytical</i>	
Probenhöhe/ mm	0,0484(1)	0,0281(1)
Ordnung der Untergrundfunktion	10	
Anzahl verfeinerter Parameter	18	
R_{wp}	4,88	4,36
R_{p}	3,77	3,43
R_{exp}	4,36	4,36
GOF	1,12	1,01

Auch der Vergleich der Gitterparameter und der Diffraktogramme vor und nach der Reoxidation zeigte keine Veränderungen. Somit wurde Eisenmolybdat nach der Reduktion mit 10 Vol% Sauerstoff regeneriert.

Weiterhin wurde *in situ*-Diffraktometrie mit $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in Abwesenheit von Sauerstoff (5 Vol% Ethanol, 95 Vol% N_2) bei 280 °C durchgeführt. Abbildung 58 zeigt den Verlauf der Diffraktogramme über drei Stunden. Eine Veränderung der Diffraktogramme ist bereits wenige Minuten nach Zufuhr des

Reaktionsgemischs erkennbar. Nach 13 Minuten sind erste Reflexe bei $26,0^\circ/2\theta$ erkennbar, welche den Phasen MoO_2 oder $\beta\text{-FeMoO}_4$ zugeordnet werden können. Mit zunehmender Zeit ist eine Abnahme der Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ sowie das Auftreten neuer Reflexe der Verbindungen Mo_4O_{11} und MoO_3 erkennbar.

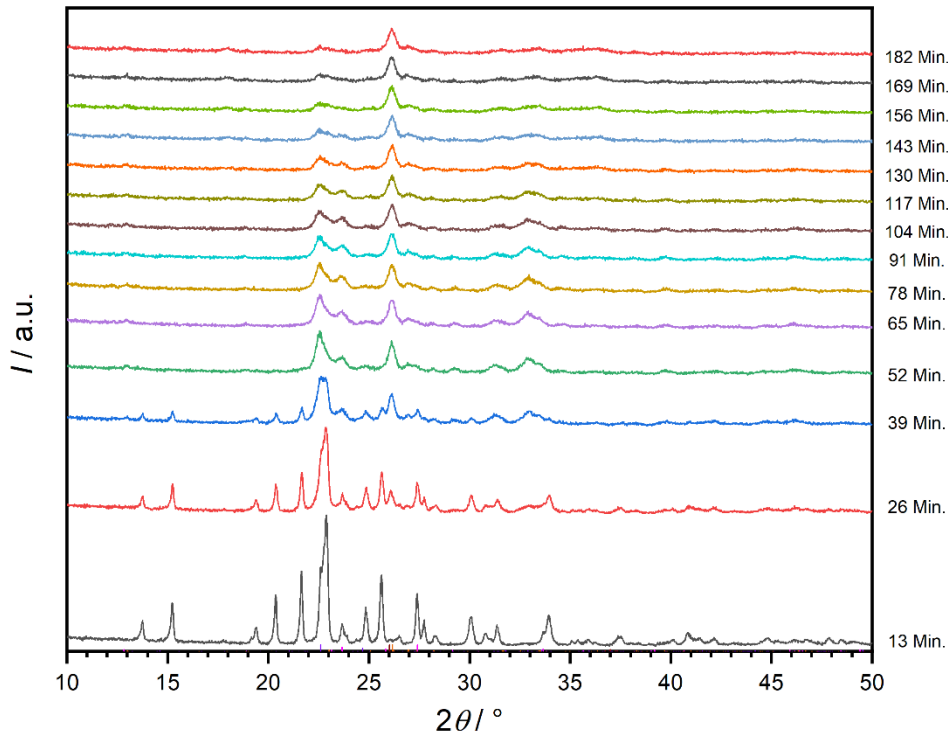


Abbildung 58: *In situ*-Diffraktogramme während der Umsetzung mit 5 Vol% Ethanol und 95 Vol% N_2 bei 280°C von Eisenmolybdat.

Abbildung 59 zeigt die *in situ*-Diffraktogramme nach 13 und 52 Minuten sowie nach drei Stunden. Nach 13 Minuten waren erste Reflexe der Reduktionsprodukte MoO_2 und $\beta\text{-FeMoO}_4$ zu sehen. Weiterhin waren nach 52 Minuten Reflexe von $\beta\text{-MoO}_3$ bei $12,8^\circ/2\theta$ und $23,6^\circ/2\theta$, sowie von Mo_4O_{11} bei $22,6^\circ/2\theta$ und $32,9^\circ/2\theta$ erkennbar. Erst nach drei Stunden war eine vollständige Reduktion zu MoO_2 und $\beta\text{-FeMoO}_4$ mit kleinen Reflexen von Mo_4O_{11} ersichtlich. Unter Abwesenheit von Sauerstoff wurde Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nicht direkt zu MoO_2 und $\beta\text{-FeMoO}_4$ reduziert, sondern es lagen zunächst Zwischenprodukte wie Mo_4O_{11} und $\beta\text{-MoO}_3$ vor.

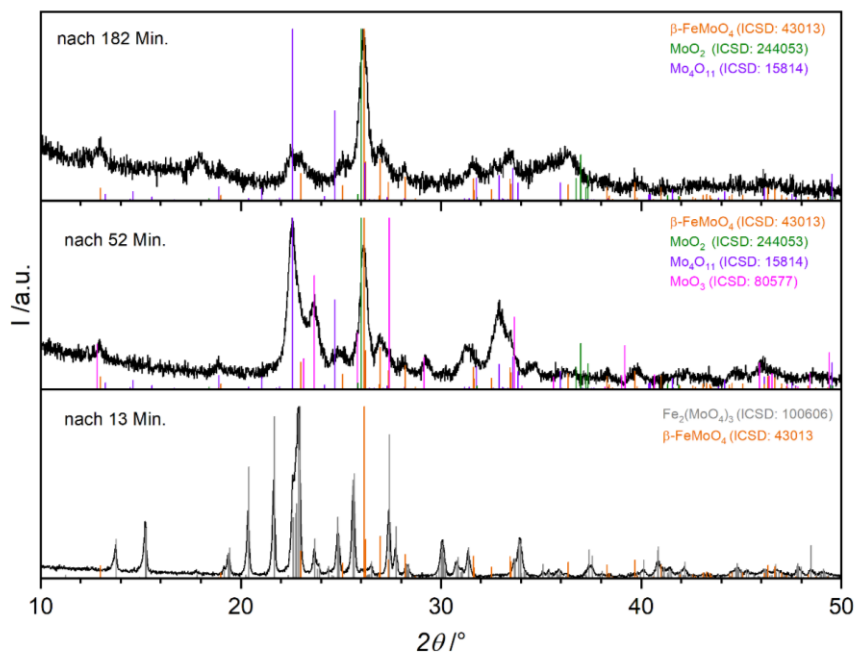


Abbildung 59: *In situ*-Diffraktogramme von Eisenmolybdat unter 5 Vol% EtOH, 95 Vol% N₂ bei 280 °C nach 13 und 52 Minuten sowie drei Stunden, Markierungen zeigen erwartete Reflexe von Fe₂(MoO₄)₃^[103] (grau), β-FeMoO₄^[107] (orange), MoO₂^[113] (grün), Mo₄O₁₁^[126] (lila), MoO₃^[127] (pink).

Durch den Wechsel zwischen der reduzierenden und oxidierenden Atmosphäre sollte geprüft werden, ob eine Reoxidation mit Luft zu Fe₂(MoO₄)₃ auch nach Reduktion mit Stickstoff möglich war. Dafür wurde Eisenmolybdat zunächst ~52 Minuten in 5 Vol% EtOH und 95 Vol% N₂ reduziert. Anschließend wurde es in 100 Vol% Luft bei 450 °C vier Stunden thermisch behandelt. Abbildung 60 stellt die *in situ*-Diffraktogramme unter reduzierender (schwarz) und oxidierender Atmosphäre (orange) dar.

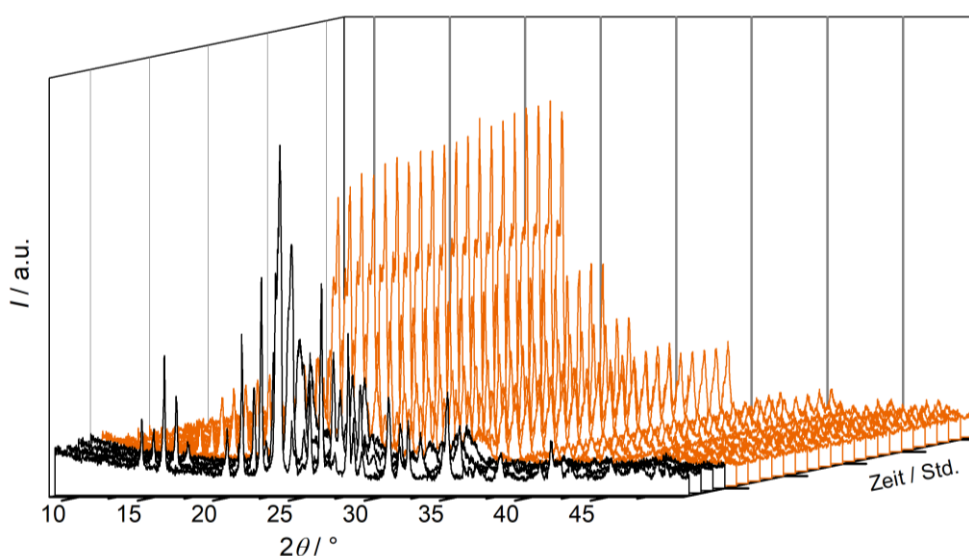


Abbildung 60: *In situ*-Diffraktogramme von Eisenmolybdat unter reduzierenden Bedingungen (280 °C, 5 Vol% EtOH, 95 Vol% N₂) (schwarz) und oxidierenden Bedingungen (450 °C, 100 Vol% Luft) (orange).

Unter reduzierenden Bedingungen war eine Abnahme der Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ sowie eine Zunahme von Reflexen der Verbindungen MoO_2 , $\beta\text{-FeMoO}_4$, Mo_4O_{11} und $\beta\text{-MoO}_3$ zu sehen. In Abbildung 61 ist das Diffraktogramm, aufgenommen nach 52 Minuten, gezeigt. Lediglich Reflexe der Verbindungen MoO_2 , $\beta\text{-FeMoO}_4$, Mo_4O_{11} und $\beta\text{-MoO}_3$ waren zu sehen. Unter oxidierender Atmosphäre wurde eine Zunahme der Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ erkennbar. Nach vier Stunden in 100 Vol% Luft bei 450 °C lag die zuvor reduzierte Probe wieder vollständig reoxidiert vor (Abbildung 61).

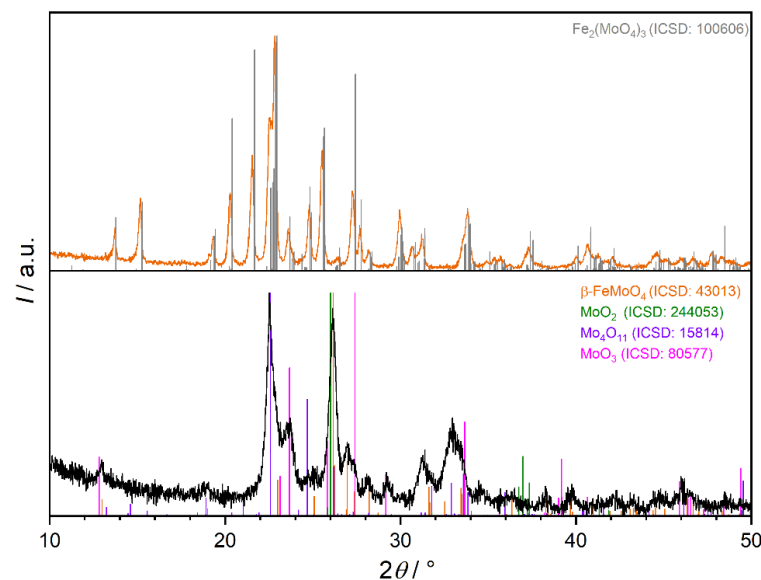


Abbildung 61: *In situ*-Diffraktogramme von Eisenmolybdat unter reduzierenden (280 °C, 5 Vol% EtOH, 95 Vol% N_2) (schwarz, unten) und oxidierenden Bedingungen (450 °C, 100 Vol% Luft) (orange, oben) mit Literaturdaten von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau), $\beta\text{-FeMoO}_4$ ^[107] (orange), MoO_2 ^[113] (grün), Mo_4O_{11} ^[126] (lila), MoO_3 ^[127] (pink).

Um die katalytische Aktivität des eingesetzten Katalysators während der Beugungsuntersuchung zu überprüfen, wurden *operando*-Messungen gemacht. Die *operando*-Analysen der Gasphase werden mittels *FT-IR*-Spektroskopie durchgeführt. Somit erfolgte die röntgendiffraktometrische Untersuchung gleichzeitig mit der qualitativen und quantitativen Analyse der entstehenden Gase. Die Selektivität, der Umsatz und die Aktivität des eingesetzten Katalysators konnte direkt in der *in situ*-diffraktometrischen Anlage gemessen werden.

Für die *operando*-Messungen wurde Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in einem Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) bei 280 °C untersucht. Abbildung 62 zeigt ein Spektrum nach 30 Minuten (orange) im Vergleich mit der Leermessung ohne Katalysator (schwarz). Eine Zuordnung der Banden erfolgt in Anlehnung an die Literatur (Tabelle 32).^[43] Für Acetaldehyd liegt die Bande zwischen 1815 – 1690 cm^{-1} , die Ethanol-Bande liegt bei 2900 - 3000 cm^{-1} . Daraus ist zu erkennen, dass die Kammer bereits katalytisch aktiv ist. Mit Eisenmolybdat als Katalysator ist eine deutliche Zunahme der

Acetaldehyd-Bande bei 1815-1690 cm^{-1} und somit eine höhere katalytische Aktivität als bei der leeren Kammer erkennbar.

Tabelle 32: Wellenzahl und Zuordnung der Banden des IR-Spektrums vom Produktgasstrom.

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung der Banden
3700	O-H-Streckschwingung vom Wasser
3200	C-H-Streckschwingung von Ethen
2700 - 3200	O-H-Streckschwingung vom Ethanol
2349	O=C=O- Streckschwingung von CO_2 und CO
1740 – 1720	C=O- Streckschwingung vom Acetaldehyd
2830 - 2695	C-H-Streckschwingung vom Acetaldehyd

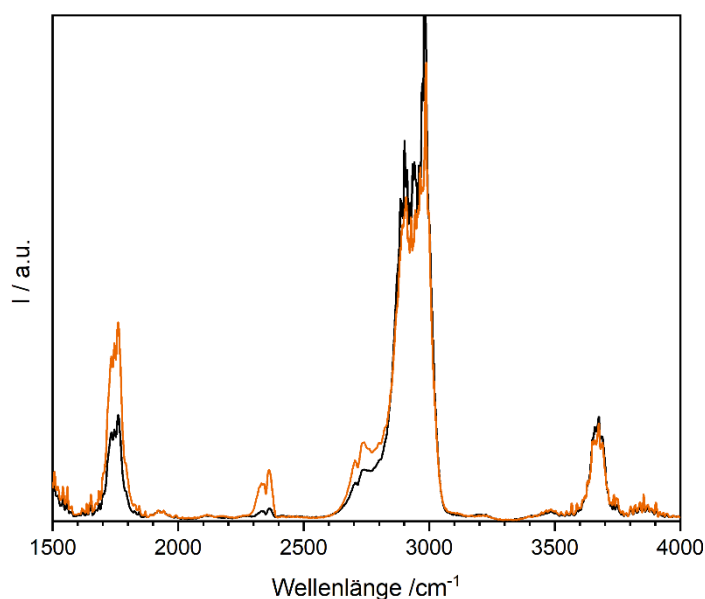


Abbildung 62: IR-Spektren der Produktgasphase ohne (schwarz) und mit Katalysator $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (orange) während der Behandlung bei 280 °C mit dem Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) nach jeweils 30 Minuten.

Anhand dieser IR-Spektren wurden die katalytische Selektivität, Aktivität und der Umsatz für Eisenmolybdat als Katalysator während der *in situ*-Messungen bestimmt. Während der *operando*-Messungen bei 280 °C mit einem Reaktionsgas (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) konnte für $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ eine Selektivität zu Formaldehyd $S_{\text{ACH}} = 88,5 \%$ und ein Umsatz von Ethanol $X_{\text{EtOH}} = 16,6 \%$ mit einer Aktivität $Y_{\text{ACH}} = 14,7 \%$ ermittelt werden. Im Vergleich mit den katalytischen Untersuchungen im Strömungsrohr sind geringe Umsätze ($S_{\text{ACH}} = 96,8 \%$, $X_{\text{EtOH}} = 93,5 \%$, $Y_{\text{ACH}} = 90,3 \%$) und die Aktivitäten ersichtlich, was mit der Geometrie der Kammer mit ihrem hohen Totvolumens begründet werden kann. Mit den *operando*-Messungen bei 280 °C konnte erstmals bewiesen werden, dass die *in situ*-diffraktometrischen Messungen unter katalytischen Bedingungen ablaufen und der Katalysator auch in diesem Aufbau eine Aktivität aufweist.

Weiterhin wurden *operando*-Messungen bei 360 °C mit dem gleichen Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) durchgeführt. Abbildung 63 stellt das IR-Spektrum der Gasphase nach 30 Minuten Messzeit dar. Im Vergleich der Messung mit Katalysator und der Leermessung zeigt sich, dass die Intensität der typischen Bande bei 1815 – 1690 cm⁻¹, die für die Bildung von Acetaldehyd steht, nicht zunimmt. Jedoch sind die für Kohlenstoffmonoxid- und -dioxid typischen Banden ausgeprägter als bei der 280 °C-Messung. Somit findet keine partielle Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd, sondern eine vollständige Oxidation statt. Das spiegelt sich auch in der katalytischen Aktivität, Selektivität und dem Umsatz wider. Für Eisenmolybdat konnte bei 360 °C eine Selektivität zu Formaldehyd $S_{\text{AcH}} = 0 \%$ und ein Umsatz von Ethanol $X_{\text{EtOH}} = 22,8 \%$ mit einer Aktivität $Y_{\text{AcH}} = 0 \%$ ermittelt werden. Die Temperatur von 360 °C ist für die oxidative Dehydrierung von Acetaldehyd zu hoch und es kommt daher zur vollständigen Oxidation.

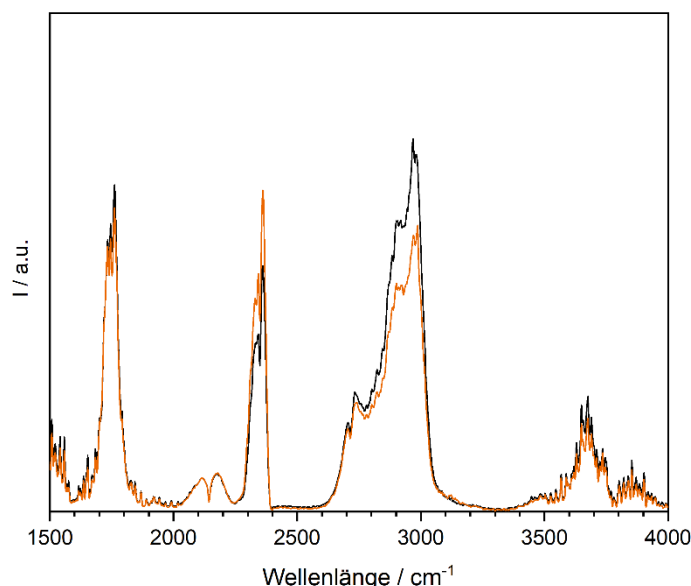


Abbildung 63: IR-Spektren der Produktgasphase ohne (schwarz) und mit Katalysator Fe₂(MoO₄)₃ (orange) während der Behandlung bei 360 °C mit dem Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) nach jeweils 30 Minuten.

Weiterhin wurden sogenannte Sprungexperimente durchgeführt. Dazu wurde Eisenmolybdat erst bei 280 °C im Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) diffraktometrisch vermessen, dann bei 360 °C im Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O₂, 94 Vol% N₂) reduziert und mit 100 Vol% Luft bei 450 °C reoxidiert. Danach erfolgte eine zweite Reduktion und Reoxidation. Anschließend wurde die katalytische Aktivität bei 280 °C im Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) bestimmt. Durch diese *operando*-Messung sollte ein Vergleich mit der initialen katalytischen Aktivität bei 280 °C erfolgen, um zu klären, ob die Reduktion und Reoxidation des Katalysators einen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben. Die *in situ*-Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 64 zu sehen. Es war eine Reduktion von Fe₂(MoO₄)₃ zu β-FeMoO₄ und MoO₂ zu beobachten. Nach der Reoxidation

waren im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 64) das Reflexmuster von $\beta\text{-FeMoO}_4$ und MoO_2 (blau) zu $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (orange) zu sehen. In einem weiteren Schritt erfolgte nochmals eine Reduktion (blau) sowie eine Reoxidation (orange). Danach wurde die reoxidierte Probe bei 280 °C unter dem Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) (schwarz) erneut vermessen und das Produktgemisch mittels FT-IR-Spektroskopie analysiert.

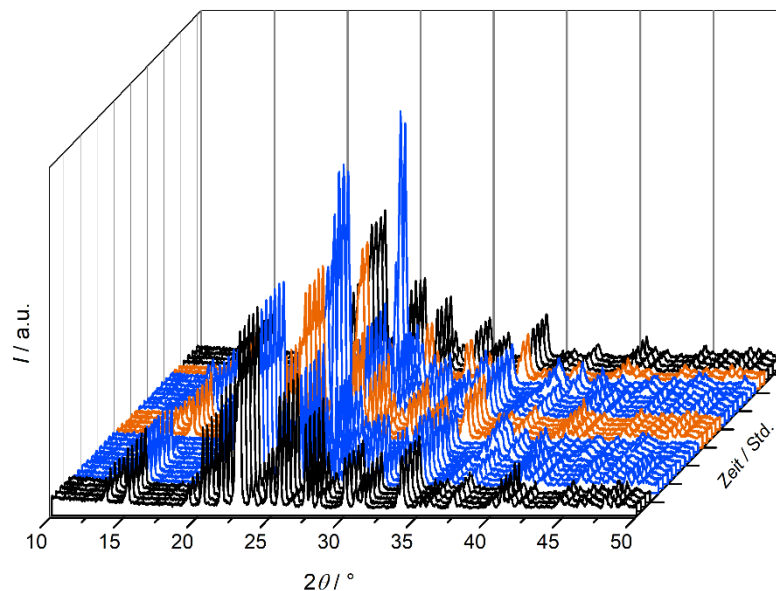


Abbildung 64: *In situ*-Diffraktogramme von Eisenmolybdat während der Behandlung im Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) bei 280 °C (schwarz), während der Reduktion im Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 , 94 Vol% N_2) bei 360 °C (blau) und während der Reoxidation mit 100 Vol% Luft bei 450 °C (orange).

Abbildung 65 stellt die IR-Spektren der Gasphase des Produktgemisches mit dem unbehandelten Katalysator und nach der zweifachen Reduktion und Reoxidation des Katalysators, jeweils nach 30 Minuten bei 280 °C dar. Es ist zu erkennen, dass bei der reoxidierten Probe die Banden der Produkte der vollständigen Oxidation CO und CO_2 intensiver waren. Die Auswertung der IR-Spektren der Gasphase zeigte für das unbehandelte Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ eine Selektivität zu Formaldehyd von $S_{\text{AcH}} = 88,5 \%$ und einen Umsatz von Ethanol von $X_{\text{EtOH}} = 16,6 \%$, mit einer Aktivität von $Y_{\text{AcH}} = 14,8 \%$. Nach zweifacher Reduktion und Reoxidation zeigte Eisenmolybdat eine Selektivität zu Formaldehyd von $S_{\text{AcH}} = 57,8 \%$ und einen Umsatz von Ethanol von $X_{\text{EtOH}} = 22,9 \%$, mit einer Aktivität von $Y_{\text{AcH}} = 13,2 \%$ auf. Im Vergleich zeigt sich, dass die Selektivität zu Acetaldehyd sowie die Aktivität nach der zweifachen Reduktion und Reoxidation sinkt.

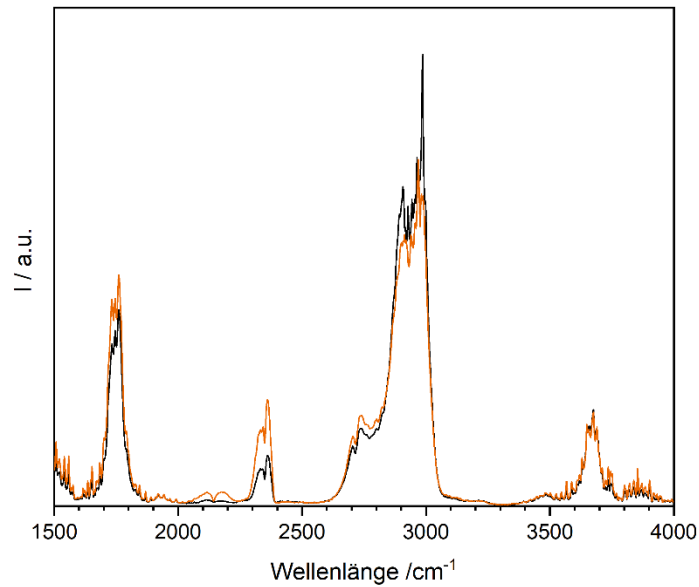


Abbildung 65: IR-Spektren der Produktgasphase ohne (schwarz) und mit Katalysator $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (orange) nach zweifacher Reduktion und Reoxidation bei 280 °C im Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2).

Die unter *in situ*-Bedingungen aufgenommenen Diffraktogramme wurden vor und nach der zweifachen Reduktion und Reoxidation bei 280 °C mit der *Rietveld*-Methode analysiert, um mögliche strukturelle Änderungen des Katalysators zu analysieren. Abbildung 66 zeigt die Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen vor und nach der Reduktion.

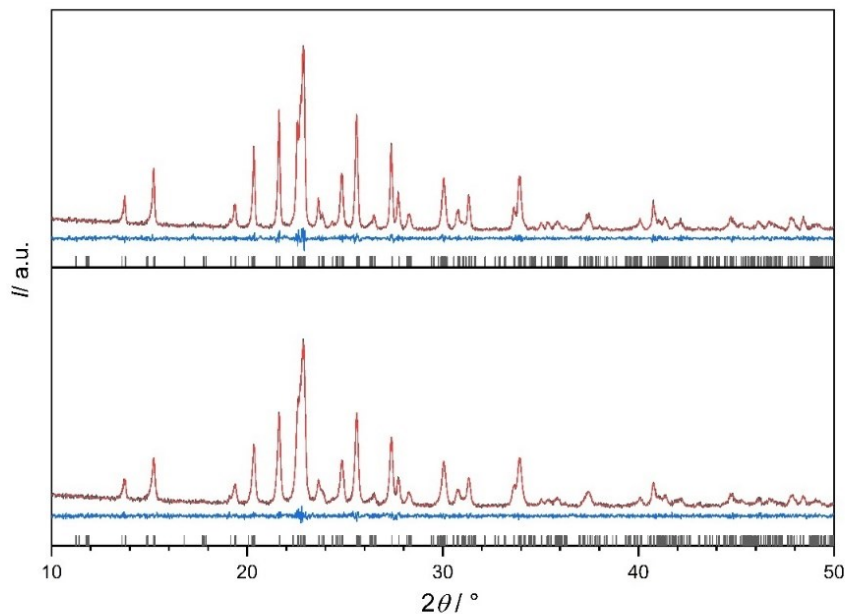


Abbildung 66: *In situ*-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (schwarz) bei 280 °C (unten) vor und (oben) nach der zweifachen Reduktion und Reoxidation mit Auftragung des nach *Rietveld*-Verfeinerung berechneten Diffraktogramms (rot), darunter die Differenzkurve (blau) und die Lagen der erwarteten Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau).

Tabelle 33: Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerungen von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ vor und nach der zweifachen Reduktion und Reoxidation bei 280 °C basierend auf dem Strukturmodell von *Chen et al.*^[103]

Summenformel	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	
	Initial	nach 2x Red./Reoxi.
Raumgruppe	$P1211/a$	
$a/\text{Å}$	15,74(7)	15,74(2)
$b/\text{Å}$	9,26(3)	9,26(5)
$c/\text{Å}$	18,29(7)	18,30(1)
$\beta/^\circ$	125,30(2)	125,31(4)
$V/\text{Å}^3$	2174,28(2)	2176,71(2)
ρ (ber.)/ g/cm^3	3,614(3)	3,615(4)
Diffraktometer	<i>Empyrean, Malvern Panalytical</i>	
Probenverschiebung	0,0627(2)	0,0178(3)
Ordnung der Untergrundfunktion	8	8
Anzahl verfeinerter Parameter	16	16
R_{wp}	6,11	6,07
R_p	4,71	4,63
R_{exp}	7,14	7,12
GOF	0,86	0,85

Tabelle 34: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ initial bei 280 °C und nach der zweifachen Reduktion und Reoxidation.

Atom	Wyckoff-Position	x/a		y/b		z/c		Besetzungsfaktor		B_{eq}	
		vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach	vor	nach
		Mo1	4e	-0,006(9)	-0,001(2)	0,248(2)	0,252(2)	0,485(5)	0,488(5)	1,0(7)	1,0(7)
Mo2	4e	0,356(7)	0,356(2)	0,129(8)	0,126(2)	0,136(5)	0,132(1)	1,0(9)	1,0(1)	3,56(8)	3,62(9)
Mo3	4e	0,141(6)	0,143(1)	0,114(8)	0,121(2)	0,254(4)	0,253(8)	1,0(9)	1,0(1)	3,56(8)	3,62(9)
Mo4	4e	0,150(6)	0,150(1)	0,605(8)	0,605(2)	0,387(5)	0,386(9)	1,0(10)	1,0(1)	3,56(8)	3,62(9)
Mo5	4e	0,352(6)	0,352(1)	0,630(7)	0,625(2)	0,218(5)	0,216(9)	1,0(9)	1,0(1)	3,56(8)	3,62(9)
Mo6	4e	0,002(9)	0,003(2)	0,743(2)	0,744(2)	0,016(6)	0,019(1)	1,0(7)	1,0(8)	3,56(8)	3,62(9)
Fe1	4e	0,375(9)	0,383(3)	0,961(1)	0,962(4)	0,318(9)	0,320(2)	1,0(2)	1,0(1)	3,48(2)	3,52(1)
Fe2	4e	0,364(9)	0,366(2)	0,465(1)	0,460(3)	0,050(8)	0,051(2)	1,0(1)	1,0(1)	3,48(2)	3,52(1)
Fe3	4e	0,107(9)	0,117(3)	0,475(1)	0,471(3)	0,178(2)	0,188(2)	1,0(2)	1,0(1)	3,48(2)	3,52(1)
Fe4	4e	0,104(9)	0,098(2)	0,975(2)	0,978(3)	0,411(9)	0,415(2)	1,0(2)	1,0(1)	3,48(2)	3,52(1)
O1	4e	0,551(4)	0,559(3)	0,387(6)	0,399(4)	-0,014(3)	-0,012(3)	1,0(4)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O2	4e	0,989(3)	0,971(3)	0,373(3)	0,373(4)	0,163(3)	0,161(3)	1,0(4)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O3	4e	0,821(3)	0,827(3)	0,219(4)	0,238(4)	0,080(3)	0,096(3)	1,0(3)	1,0(3)	3,44(2)	3,45(2)
O4	4e	0,779(3)	0,775(3)	0,505(4)	0,506(4)	0,072(2)	0,071(2)	1,0(4)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O5	4e	0,523(3)	0,527(3)	0,436(3)	0,450(4)	0,161(3)	0,176(3)	1,0(3)	1,0(8)	3,44(2)	3,45(2)
O6	4e	0,726(3)	0,730(3)	0,500(3)	0,502(4)	0,262(3)	0,279(3)	1,0(3)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O7	4e	0,438(3)	0,387(3)	0,129(4)	0,152(5)	0,395(3)	0,391(3)	1,0(4)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O8	4e	0,189(3)	0,196(3)	0,288(3)	0,302(4)	0,249(3)	0,251(3)	1,0(3)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O9	4e	0,554(4)	0,558(3)	0,358(7)	0,367(4)	0,452(3)	0,446(3)	1,0(3)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O10	4e	0,389(3)	0,403(3)	0,366(4)	0,344(4)	0,979(3)	0,995(3)	1,0(4)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O11	4e	0,080(3)	0,075(3)	0,397(4)	0,390(4)	0,075(3)	0,075(3)	1,0(4)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)

O12	4e	0,404(4)	0,410(3)	0,322(3)	0,317(4)	0,495(2)	0,487(3)	1,0(3)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O13	4e	0,864(3)	0,869(3)	0,382(3)	0,407(4)	0,227(3)	0,215(3)	1,0(3)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O14	4e	0,209(3)	0,215(3)	0,028(3)	0,032(4)	0,506(2)	0,493(3)	1,0(4)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O15	4e	0,129(3)	0,139(3)	0,114(4)	0,098(4)	0,349(3)	0,326(3)	1,0(3)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O16	4e	0,540(3)	0,534(3)	0,974(3)	0,956(4)	0,362(2)	0,355(3)	1,0(3)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O17	4e	0,751(3)	0,745(3)	0,980(4)	0,983(4)	0,224(3)	0,226(3)	1,0(3)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O18	4e	0,652(3)	0,647(3)	0,907(4)	0,886(5)	0,296(3)	0,278(9)	1,0(3)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O19	4e	0,940(3)	0,953(3)	0,928(3)	0,915(4)	0,305(3)	0,318(3)	1,0(4)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O20	4e	0,082(2)	0,088(3)	0,272(4)	0,277(4)	0,581(2)	0,574(2)	1,0(3)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O21	4e	0,158(3)	0,150(3)	0,783(4)	0,802(4)	0,395(2)	0,390(3)	1,0(2)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O22	4e	0,030(3)	0,022(3)	0,676(3)	0,659(4)	0,103(3)	0,094(3)	1,0(1)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O23	4e	0,367(3)	0,367(3)	0,571(4)	0,604(5)	0,156(3)	0,136(3)	1,0(4)	1,0(4)	3,44(2)	3,45(2)
O24	4e	0,363(3)	0,358(3)	0,844(4)	0,830(4)	0,209(2)	0,218(3)	1,0(3)	1,0(3)	3,44(2)	3,45(2)

3.1.12 Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, phasenreines Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels Fällungsreaktion zu synthetisieren. *Rietveld*-Verfeinerungen zeigten eine gute Übereinstimmung der Kristallstruktur mit der in der Literatur^[103] beschriebenen monoklinen Struktur. Durch thermische Analyse und HT-Röntgenpulverdiffraktometrie wurde die Phasenumwandlung bei 450 °C vom monoklinen ins orthorhombische Kristallsystem bestätigt. REM-Aufnahmen zeigten sphärische Partikel mit einer Partikelgröße von 2 bis 8 μm . Die Analysen mittels EDS ergaben ein Mo:Fe-Verhältnis von 3:2. Mittels Mössbauer-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass Eisen in der Oxidationsstufe +3 vorlag.

Bei 280 °C wurde eine Aktivität von 6,71 $\text{mmol}_{\text{AcH}} \text{s}^{-1} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}$ und ein Umsatz von Ethanol $X_{\text{EtOH}} = 93,5 \%$ sowie eine Acetaldehyd-Selektivität $S_{\text{AcH}} = 96,8 \%$ ($Y_{\text{AcH}} = 90,3 \%$) ermittelt. Die Charakterisierung des Katalysators nach der Umsetzung zeigte seine strukturelle Stabilität, welche mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Raman- und Mössbauer-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Weiterhin war eine gleichbleibende elementare Zusammensetzung mittels ICP-OES und REM/EDS feststellbar. Lediglich die oberflächenspezifische Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie zeigte Hinweise auf ein geringeres Mo:Fe-Verhältnis an der Oberfläche. In der Literatur^[75, 89] wurde für Eisenmolybdat nach der Methanol-Oxidation von einem Austrag von MoO_x -Phasen berichtet. Die beobachteten Phasenumwandlungen und strukturellen Veränderungen bei verschiedenen Temperaturen und Gasatmosphären bieten Einblicke in die Stabilität und Eignung von Eisenmolybdat für den Einsatz als Katalysator.

Die Langzeitmessungen, durch die Reaktionen unter realen Bedingungen simuliert werden sollen, ermöglichen eine Beurteilung der Langzeitstabilität und Aktivität des Katalysators. Bei den Langzeitmessungen unter Reaktionsbedingungen konnte eine verringerte Aktivität von $4,5 \text{ mmol}_{\text{AcH}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}$ (vorher $4,8 \text{ mmol}_{\text{AcH}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}$) festgestellt werden. Die Identifikation von Reduktionsprodukten und die strukturellen Veränderungen im Laufe der Zeit unter katalytischen Bedingungen sind von großer Bedeutung für die Anwendung dieser Katalysatoren in industriellen Prozessen. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen war im Vergleich zur Messung vor der Katalyse ein neuer Reflex bei $26,0^\circ/2\theta$ sowie eine Schulter bei $37,0^\circ/2\theta$ erkennbar. Diese beiden Reflexe konnten den Reduktionsprodukten MoO_2 und $\beta\text{-FeMoO}_4$ zugeordnet werden. Durch die Langzeitmessung und die nachträgliche Charakterisierung wird deutlich, dass der Katalysator nach 45 Stunden erste Anzeichen einer Abnahme der katalytischen Aktivität und einer möglichen Desaktivierung zeigte.

Durch die *in situ*-Experimente wurden Erkenntnisse über die Stabilität und Temperatur- und Atmosphärenabhängigkeit gewonnen. Bei *in situ*-Experimenten konnte mit der Reduktion des Sauerstoffgehaltes im Reaktionsgemisch eine Reduktion zu $\beta\text{-FeMoO}_4$ und MoO_2 beobachtet werden. Bei einer Temperatur von 360°C wurde die vollständige Reduktion nach zehn Stunden zu $\beta\text{-FeMoO}_4$ und MoO_2 festgestellt. Mit einer weiteren Senkung des Sauerstoffgehaltes (auf 1 Vol%) im Reaktionsgemisch wurde eine schnellere Reduktion erzielt. Die Analyse mittels EDS wies ein Mo:Fe-Verhältnis von 1:1 im Katalysator auf. Durch Mössbauer-Spektroskopie wurde für die reduzierte Probe die Oxidationsstufe von +2 für Eisen ermittelt. Durch Sprungexperimente konnte gezeigt werden, dass eine Reoxidation mit Luft oder Sauerstoff bei 450°C zur Reoxidation von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ führt. Darüber hinaus zeigte sich nach der zweifachen Reduktion und Reoxidation des Katalysators eine Abnahme der Selektivitäten zu Acetaldehyd sowie die Aktivitäten.

In den *operando*-Messungen bei 280°C (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) konnten für $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ eine Selektivität zu Formaldehyd von $S_{\text{AcH}} = 88,5\%$ und ein Umsatz von Ethanol von $X_{\text{EtOH}} = 16,6\%$ mit einer Aktivität von $Y_{\text{AcH}} = 14,7\%$ ermittelt werden. Bei einer Temperatur von 360°C war eine vollständige Oxidation zu CO und CO_2 zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass die Temperatur von 360°C für die oxidative Dehydrierung von Acetaldehyd zu hoch ist.

Die vorgestellten Ergebnisse tragen zu einem besseren Verständnis von Eisenmolybdat als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethanol bei und zeigten die Zusammenhänge zwischen Atmosphäre und Temperatur auf und liefern wertvolle Informationen für die Optimierung.

3.2 Untersuchung des Einflusses der Synthesemethode auf die Eigenschaften von Eisenmolybdat

3.2.1 Synthese von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ über verschiedene Synthesemethoden synthetisiert, um den Einfluss der Synthesemethode auf die Eigenschaften zu untersuchen.

Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wurde in Anlehnung an die Literatur^[89] mittels Sol-Gel-Synthese mit Zitronensäure als Gelbildner hergestellt. Hierfür wurden 2,014 g (5 mmol, 1 Äq.) Eisennitrat-Nonahydrat (Merck, $\geq 99\%$) und 2,123 g (14,8 mmol, 3 Äq.) Zitronensäure in 5 mL VE-Wasser im Becherglas gelöst. Separat wurden 1,314 g (7,4 mmol, 1,5 Äq.) Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat (Merck, $\geq 99\%$) in 5 mL VE-Wasser gelöst. Anschließend wurde die Eisen-Zitronensäure-Lösung langsam zur Ammoniumheptamolybdat-Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt bis ein Gel entstand. Das Gel wurde in einen Porzellantiegel überführt und thermisch behandelt. Die thermische Behandlung fand im Kammerofen (Carbolite Gero CWF 1600) bei 550 °C für sechs Stunden mit einer Heizrate von 2 K min⁻¹ statt.

Weiterhin wurde Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels Festkörperreaktion aus Molybdänoxid und Eisenoxalat synthetisiert. Hierfür wurden 1,638 g (11,3 mmol, 1,5 Äq.) Molybdänoxid (Acros Organics, 99,5 %) und 1,365 g (7,5 mmol, 1 Äq.) Eisenoxalat-Dihydrat (Alfa Aesar, 99 %) in einem Achatmörser innig verrieben und in einen Koruntiegel überführt. Die thermische Behandlung fand im Kammerofen (Carbolite Gero CWF 1600) bei 600 °C für 10 Stunden mit einer Heizrate von 2 K min⁻¹ statt.

In der dritten Synthesemethode wurde Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels Hydrothermalverfahren in Anlehnung an die Literatur^[65] hergestellt. Dafür wurden 4,043 g (10,0 mmol, 1 Äq.) Eisennitrat-Nonahydrat (Merck, $\geq 99\%$) und 2,642 g (15,0 mmol, 1,5 Äq.) Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat (Merck, $\geq 99\%$) in jeweils 30 mL VE-Wasser unter Rühren gelöst. Die Eisen-Lösung wurde langsam zur Molybdat-Lösung gegeben, dabei entstand eine gelbe Suspension. Die Suspension wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in einen Teflon-Autoklaven überführt. Die thermische Behandlung im Autoklav fand bei 150 °C für 24 Stunden statt. Der entstandene Rückstand wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit jeweils 100 mL VE-Wasser und Ethanol gewaschen. Der Rückstand wird bei 100 °C über Nacht getrocknet. Die anschließende thermische Behandlung fand in einem Koruntiegel im Kammerofen (Carbolite Gero CWF 1600) bei 500 °C für 10 Stunden mit einer Heizrate von 2 K min⁻¹ statt.

3.2.2 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Produkte der unterschiedliche Synthesemethoden wurden nach der thermischen Behandlung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Abbildung 67 stellt die Röntgenpulverdiffraktogramme von Eisenmolybdat, das über unterschiedliche Synthesemethoden erhalten wurde. Nach der thermischen Behandlung konnte bei allen Proben kristallines $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ nachgewiesen werden.

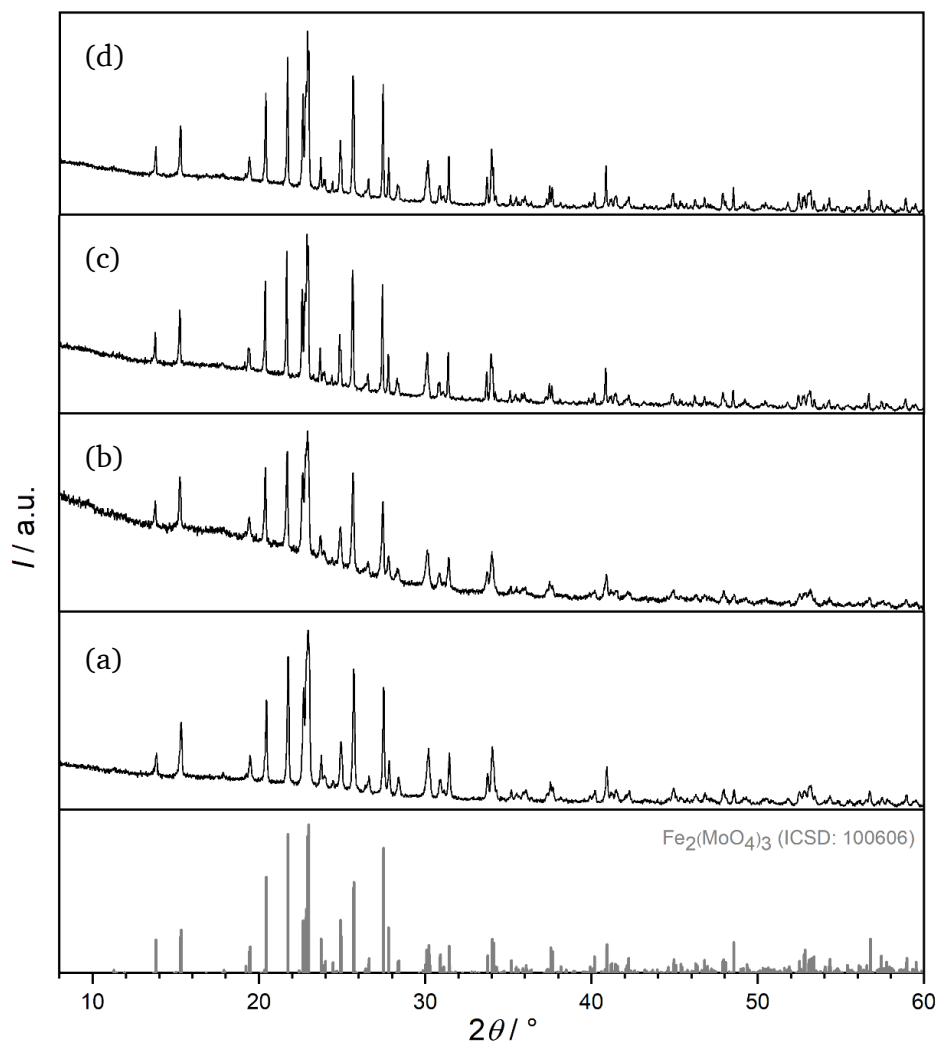


Abbildung 67: Röntgenpulverdiffraktogramme von Eisenmolybdat mittels (a) Fällungsreaktion, (b) Hydrothermalverfahren, (c) Festkörperreaktion, (d) Sol-Gel-Synthese hergestellt, verglichen mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau).

3.2.3 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten mittels Infrarot-Spektroskopie

In Abbildung 68 sind die IR-Spektren von Eisenmolybdat, die durch unterschiedliche Synthesewege erzielt wurden, dargestellt. Die Zuordnung der Banden erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[96, 116-117, 119] Damit kann durch die IR-Analyse die Phasenreinheit der Eisenmolybdat-Proben bestätigt werden.

Tabelle 35: Wellenzahl und Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von Eisenmolybdat aus verschiedenen Syntheserouten.

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung der Banden
774 - 810	antisymmetrische Mo-O ₄ -Schwingung ^[96, 116, 118]
961	Fe-O-Mo-Schwingung ^[66, 117]
993	terminale Mo=O-Schwingung ^[87, 96, 117]

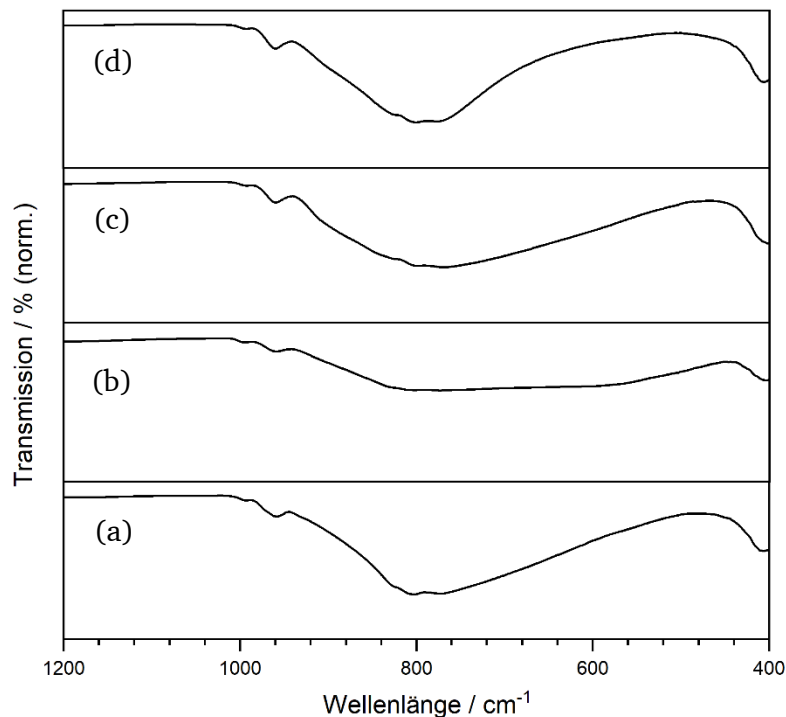


Abbildung 68: Infrarotspektren von Eisenmolybdat mittels (a) Fällungsreaktion, (b) Hydrothermalverfahren, (c) Festkörperreaktion, (d) Sol-Gel-Synthese hergestellt.

3.2.4 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Zur Bestimmung der Morphologie wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erstellt. Abbildung 69 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben die über unterschiedliche Synthesemethoden erhalten wurden. Das mittels Fällungsreaktion hergestellte Eisenmolybdat weist sphärische Partikel mit einer Größe von 2 bis 6 μm auf (Abbildung 69 (a)). Eine ähnliche Morphologie zeigen die Partikel von Eisenmolybdat, das mittels Hydrothermalverfahren erhalten wurde. Wie in Abbildung 69 (b) zu sehen, sind die sphärischen Partikel mit einer Größe von 53 bis 58 μm deutlich größer.

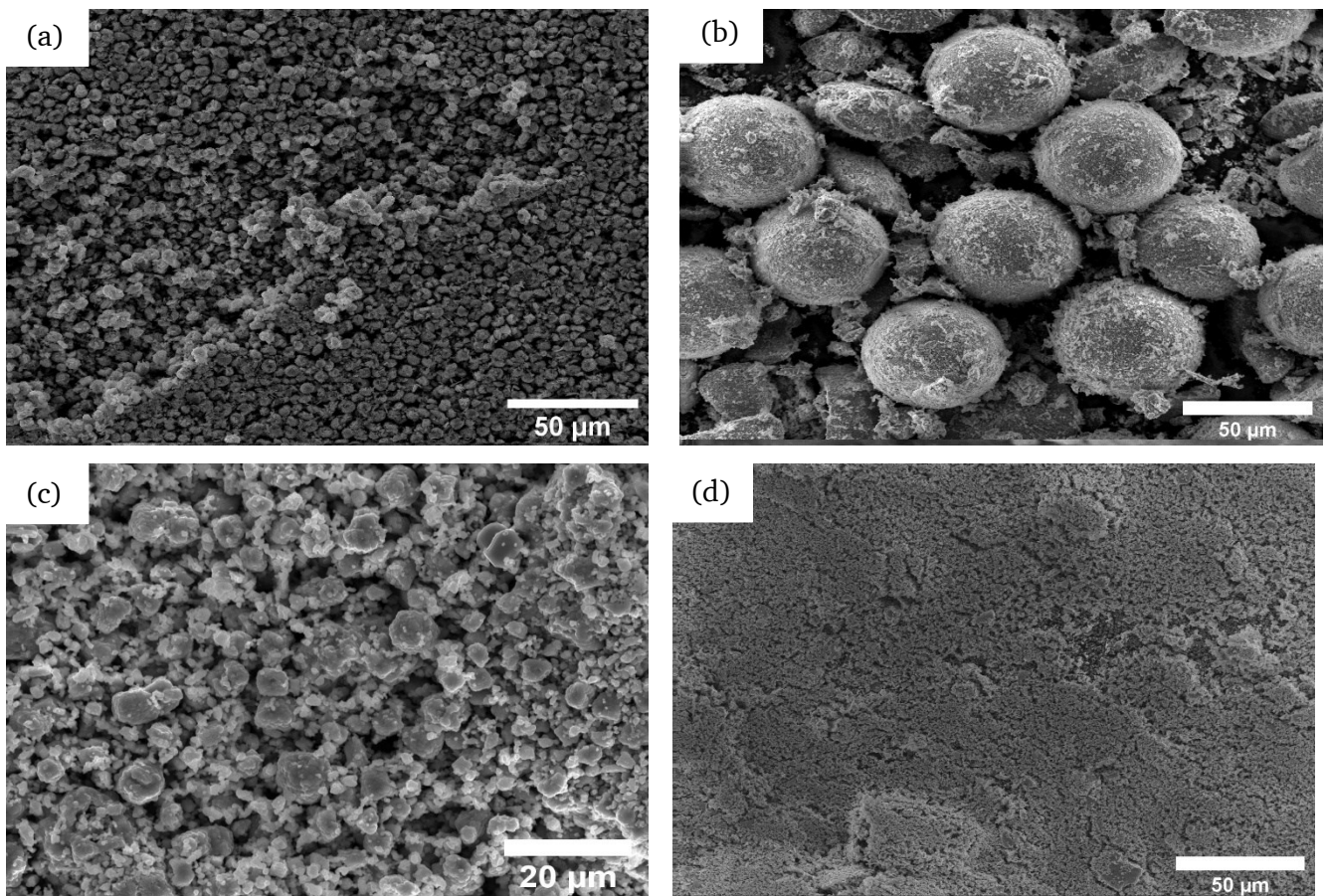


Abbildung 69: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels (a) Fällungsreaktion, (b) Hydrothermalverfahren, (c) Festkörperreaktion, (d) Sol-Gel-Synthese hergestellt.

Abbildung 70 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben aus den unterschiedlichen Synthesemethoden mit einer höheren Vergrößerung. Die mittels Fällungsreaktion hergestellten Eisenmolybdate weisen eine schichtartige Struktur der sphärischen Partikel auf. Im Gegensatz dazu bestehen die sphärischen Partikel, welche mittels Hydrothermalverfahren hergestellt wurden, aus

Agglomeraten von kleineren Partikeln (Abbildung 70 (b)). Die mittels Festkörperreaktion hergestellten Eisenmolybdate bestehen aus Agglomeraten von kleineren Partikel (Abbildung 70 (c)). Wie anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 69 und Abbildung 70) zu sehen ist, hat die Synthesemethode einen starken Einfluss auf die Oberflächenmorphologie der Eisenmolybdate.

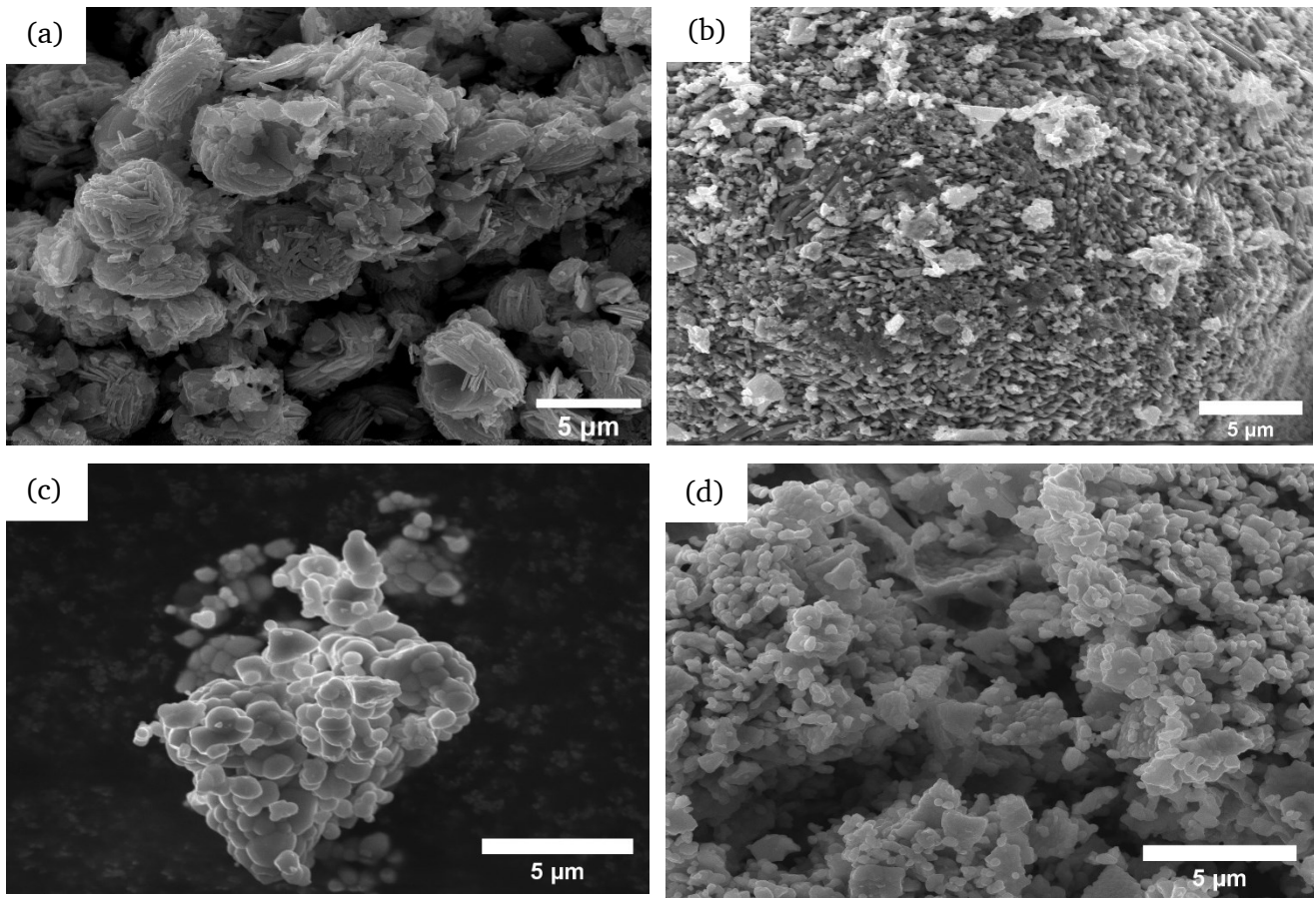


Abbildung 70: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einer 10.000-fachen Vergrößerung der einzelnen Partikel von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels (a) Fällungsreaktion, (b) Hydrothermalverfahren, (c) Festkörperreaktion, (d) Sol-Gel-Synthese hergestellt.

Außerdem wurden alle Eisenmolybdat-Proben mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht, um die Reinheit der synthetisierten Produkte zu analysieren. In Tabelle 36 sind die Ergebnisse der EDS-Analyse aufgelistet. Alle synthetisierten Proben zeigen ein Mo:Fe-Verhältnis von 1,5:1, welches zeigt, dass die Proben in der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ phasenrein vorliegen.

Tabelle 36: Mittels EDS ermittelte Zusammensetzung von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, das über verschiedene Synthesemethoden erhalten wurde.

EDS	Fällungsreaktion	Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$		
		Hydrothermalverfahren	Festkörperreaktion	Sol-Gel-Synthese
Mo / At.-%	$19,2 \pm 1,0$	$22,4 \pm 0,6$	$16,3 \pm 2,5$	$17,8 \pm 0,6$
	$17,0 \pm 0,5$	$20,8 \pm 0,6$	$15,5 \pm 2,5$	$20,8 \pm 0,6$
Fe / At.-%	$13,9 \pm 0,5$	$13,3 \pm 0,9$	$14,7 \pm 3,9$	$11,4 \pm 0,9$
	$11,4 \pm 0,9$	$12,3 \pm 1,0$	$14,2 \pm 3,9$	$14,9 \pm 1,0$
O / At.-%	$66,9 \pm 0,8$	$64,4 \pm 1,6$	$69,0 \pm 11,0$	$70,8 \pm 1,3$
	$71,6 \pm 0,9$	$66,9 \pm 1,5$	$70,2 \pm 10,9$	$64,3 \pm 1,6$
Mo:Fe	$\sim 1,4 - 1,5$	$\sim 1,6$	$\sim 1,1 - 1,3$	$\sim 1,4 - 1,5$

3.2.5 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethanol

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivitäten und Selektivitäten von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei der oxidativen Dehydrierung von Ethanol wurden die verschiedenen Katalysatorproben im Rohrreaktor analysiert (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% He, kontinuierlicher Gasfluss). Aktivitäten und Selektivitäten wurden mittels Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie ermittelt. Die Umsetzungen erfolgten jeweils isotherm bei Reaktionstemperaturen zwischen 200 °C und 300 °C, wobei der Temperaturbereich in 20 °C-Schritten untersucht wurde. Vor Beginn der Messreihe wurden Reaktor und Katalysator im Reaktionsgemisch bei 280 °C bis zum stationären Verhalten vorbehandelt.

Die Ergebnisse der Experimente bei den verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 71 dargestellt, gezeigt ist jeweils der Umsatz von Ethanol und die Selektivität zu Acetaldehyd. Neben dem gewünschten Produkt Acetaldehyd wurde auch die Bildung der Nebenprodukte CO, Ethen und Essigsäure nachgewiesen. Bei allen Temperaturstufen konnte eine hohe Selektivität zu Acetaldehyd ($S > 90\%$) für die verschiedenen Eisenmolybdat-Proben als Katalysator ermittelt werden. Weiterhin war mit steigender Reaktionstemperatur auch eine Steigerung des Umsatzes von Ethanol erkennbar. Bei Eisenmolybdat, mittels Hydrothermalverfahren und mittels Festkörperreaktion hergestellt, war eine Verringerung des Umsatzes von Ethanol mit zunehmender Reaktionszeit erkennbar (Abbildung 71 (b) und (c)).

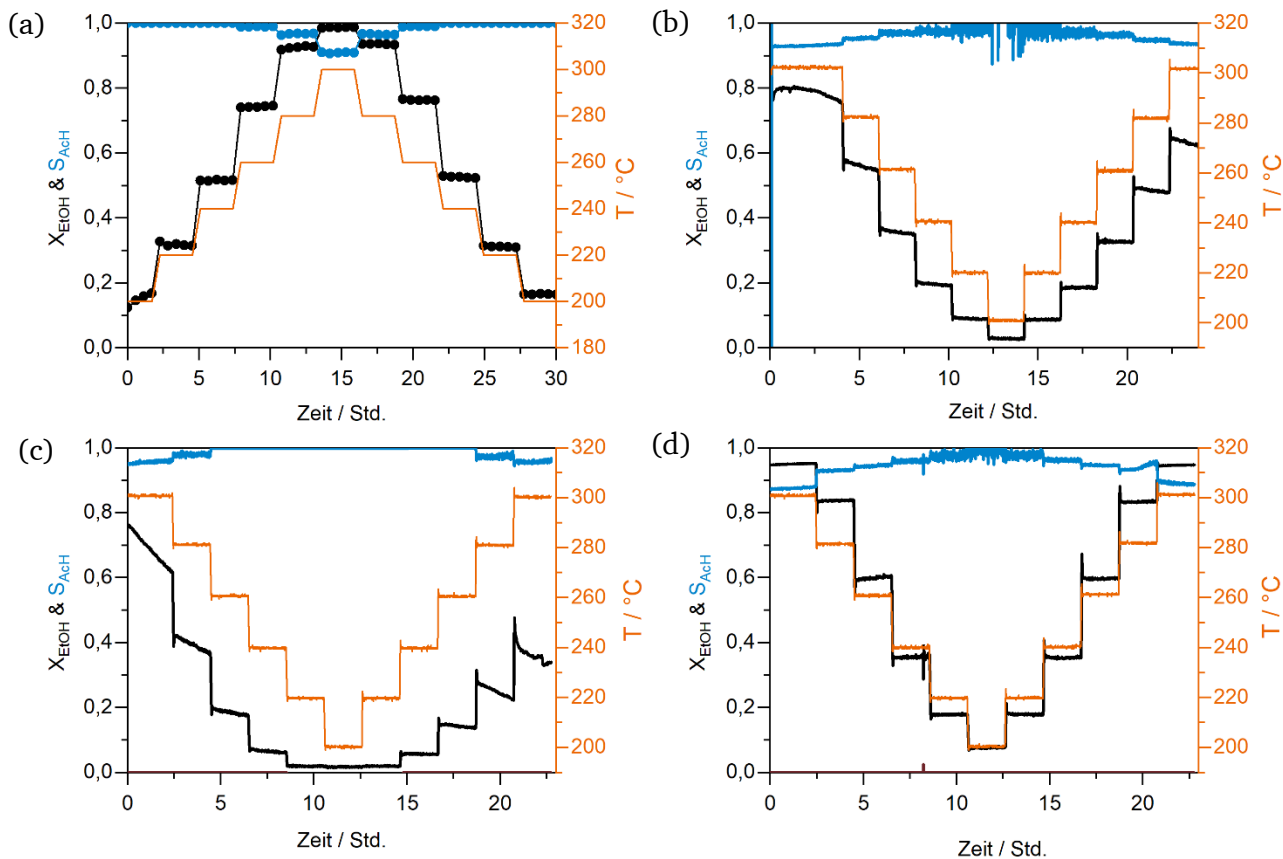


Abbildung 71: Untersuchung von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ als Katalysator für die oxidative Dehydrierung. Auftragung des Umsatzes von Ethanol (X_{EtOH} , schwarz) und der Selektivitäten zu Acetaldehyd (S_{AcH} , blau) gegen die Reaktionszeit, gezeigt für zehn isotherme Messungen zwischen 200 $^\circ\text{C}$ und 300 $^\circ\text{C}$. Dabei wurde Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels (a) Fällungsreaktion, (b) Hydrothermalverfahren, (c) Festkörperreaktion, (d) Sol-Gel-Synthese hergestellt.

Abbildung 72 zeigt die über einen isothermen Messbereich gemittelten Umsätze und Selektivitäten für die untersuchten Temperaturstufen. Nach der schrittweisen Erniedrigung der Temperatur auf 200 $^\circ\text{C}$ wurde die Temperatur schrittweise erhöht, um eine mögliche Temperaturhysterese zu untersuchen. Dabei zeigt sich bei Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels Hydrothermalverfahren und Festkörperreaktion hergestellt, eine Differenz zwischen den Umsätzen zu Ethanol. Die Differenz in den Umsätzen von Ethanol deutet auf eine geringe Stabilität dieser Katalysatorproben hin bzw. auf eine beginnende Desaktivierung.

Die gemittelten stationären Werte der Umsätze, Selektivitäten und Aktivitäten bei 280 $^\circ\text{C}$ sind für Eisenmolybdat in Abhängigkeit von der Synthesemethode als Vergleich in Tabelle 37 zusammengefasst. Dabei zeigte sich mittels Fällungsreaktion hergestelltes Eisenmolybdat als aktivster Katalysator für die oxidativen Dehydrierung von Ethanol. Zudem wurden die BET-Oberflächen der jeweiligen Eisenmolybdate bestimmt. Hierbei konnte eine Korrelation zwischen der BET-Oberfläche und der

Aktivität der Katalysatorproben beobachtet werden. Mittels Hydrothermalverfahren hergestelltes Eisenmolybdat weist die kleinste BET-Oberfläche und die geringste Aktivität auf. Mit abnehmender Oberfläche sinkt die Zahl der aktiven Stellen und damit auch die katalytische Aktivität.

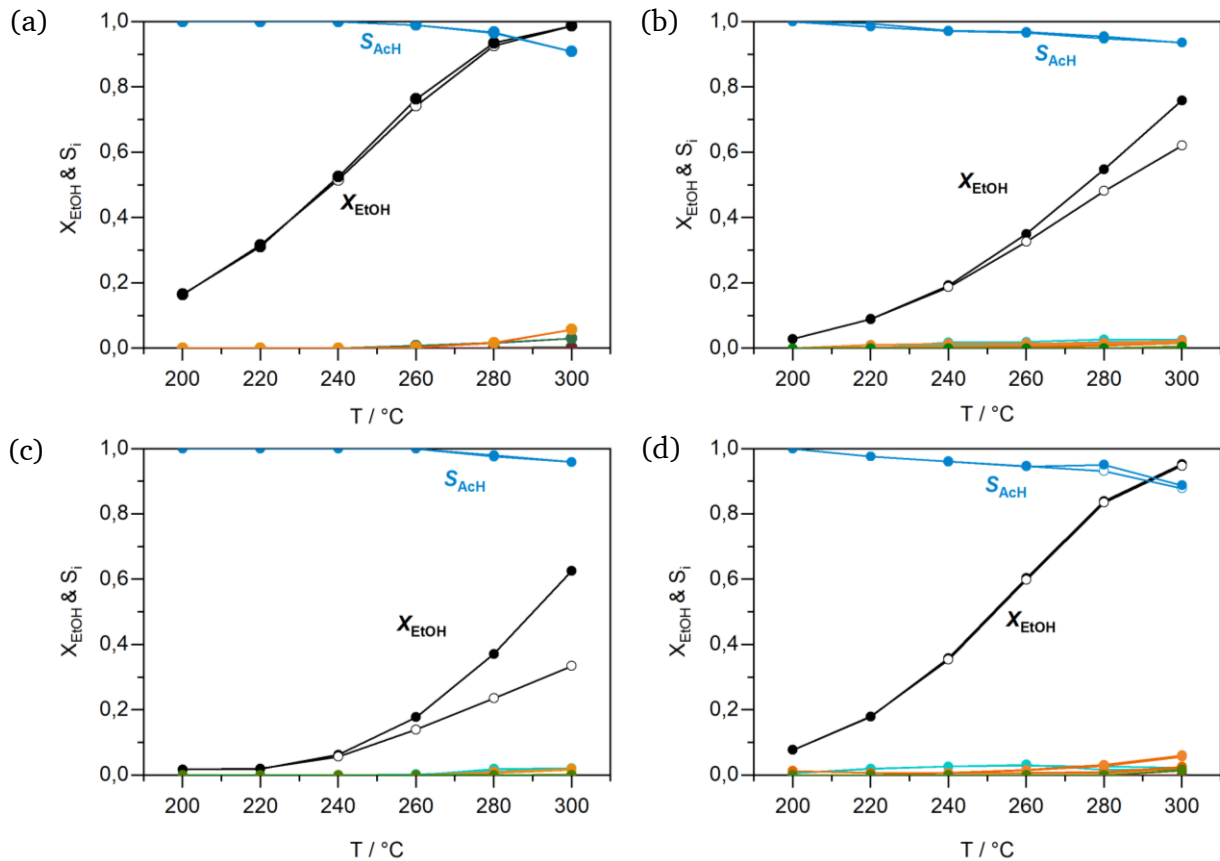


Abbildung 72: Umsatz von Ethanol (X_{EtOH} , schwarz) und Selektivität zu Acetaldehyd (S_{AcH} , blau), Ethen (S_{Ethen} , grün) und CO_x (S_{CoX} , orange), Essigsäure (braun), Ethylacetat (cyan) gemittelt jeweils über zehn isotherme Messungen pro Stufen, aufgetragen gegen die Reaktionstemperatur. Dabei wurde Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels (a) Fällungsreaktion, (b) Hydrothermalverfahren, (c) Festkörperreaktion, (d) Sol-Gel-Synthese hergestellt. Die über einen isothermen Messbereich gemittelten Ergebnisse der Umsätze und der Selektivitäten, bei der Erhöhung der Temperatur sind mit weißen Kreisen dargestellt.

Tabelle 37: Ermittelte Selektivität, Umsatz und Aktivität bei 280 °C für die oxidative Dehydrierung von Ethanol von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels (a) Fällungsreaktion, (b) Hydrothermalverfahren, (c) Festkörperreaktion, (d) Sol-Gel-Synthese hergestellt.

Herstellungsverfahren	Selektivität S_{AcH} / %	Umsatz X_{EtOH} / %	Aktivität Y_{AcH} / %	BET / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Fällungsreaktion	96,5	93,5	90,3	2,9
Sol-Gel-Synthese	95,0	83,9	79,7	1,96
Hydrothermalverfahren	95,4	54,7	52,1	1,76
Festkörperreaktion	97,5	36,1	37,1	-

3.2.6 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten nach der Umsetzung von Ethanol

Zur Überprüfung der Stabilität während der Verwendung als Katalysatoren wurden die Proben nach der oxidativen Dehydrierung von Ethanol mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Charakterisierung vor der katalytischen Umsetzung wurde in den Kapiteln 3.2.2 - 3.2.4 vorgestellt. Die Katalysatorproben wurden nach den isothermen Messungen (200 – 300 °C) im Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% He) untersucht. In Abbildung 73 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme vor und nach den isothermen Messungen dargestellt. Als Hauptphase lag bei allen Proben Eisenmolybdat Fe₂(MoO₄)₃ vor. Bei den Proben mittels Festkörperreaktion und mittels Hydrothermalsynthese hergestellt, war zusätzlich ein Reflex bei 26,0 °/2θ ersichtlich, welcher der Verbindung β-FeMoO₄ oder MoO₂ zugeordnet werden kann (Abbildung 73 (c) und (d)). β-FeMoO₄ und MoO₂ sind Reduktionsprodukte von Eisenmolybdat Fe₂(MoO₄)₃ und deuten auf eine geringere Stabilität der Katalysatoren hin. Die geringe Stabilität konnte bereits bei den isothermen Messungen in der Differenz der Umsätze von Ethanol beobachtet werden.

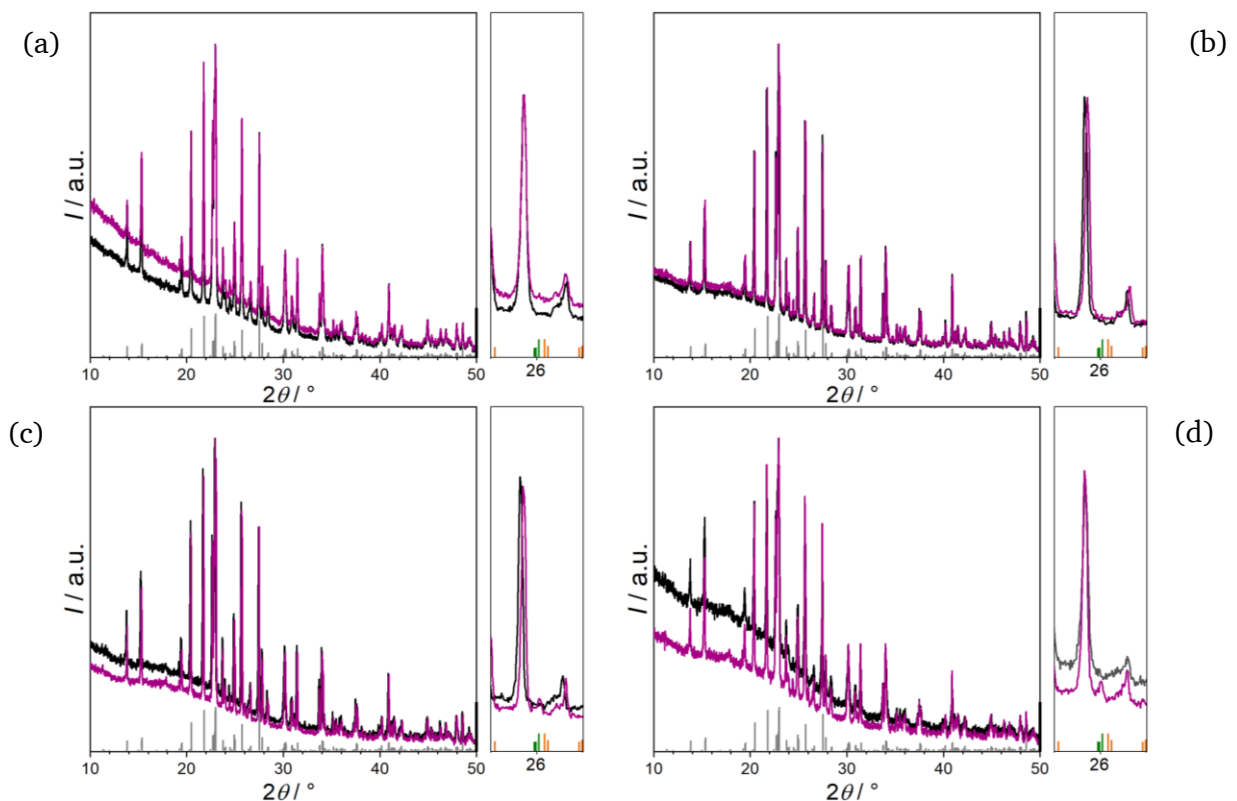


Abbildung 73: Röntgenpulverdiffraktogramme von Eisenmolybdat vor (schwarz) und nach der Katalyse (lila) mittels (a) Fällungsreaktion, (b) Sol-Gel-Synthese, (c) Festkörperreaktion, (d) Hydrothermalverfahren hergestellt mit den Literaturdaten von β-FeMoO₄^[107] (orange) und MoO₂^[113] (grün).

3.2.7 Charakterisierung von unterschiedlich hergestellten Eisen(III)molybdaten mittels *in situ*-Diffraktometrie

Zur strukturellen Untersuchung von Eisenmolybdat während der oxidativen Dehydrierung von Ethanol wurde die *in situ*-Diffraktometrie eingesetzt. Dabei wurden Eisenmolybdat-Proben $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, die über unterschiedliche Synthesemethoden hergestellt wurden (Fällung, Hydrothermal und Sol-Gel) miteinander verglichen.

Abbildung 74-76 stellen die Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Untersuchung von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ unter reaktiven Bedingungen (280 °C, 5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) über einen Zeitraum von zehn Stunden dar. In allen Diffraktogrammen sind nur die Reflexe von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ersichtlich. In der Vergrößerung des 25-29°/2 θ -Bereiches der Diffraktogramme vor und nach der pulverdiffraktometrischen Untersuchung zeigen sich keine Reflexe der Reduktionsprodukte FeMoO_4 und MoO_2 .

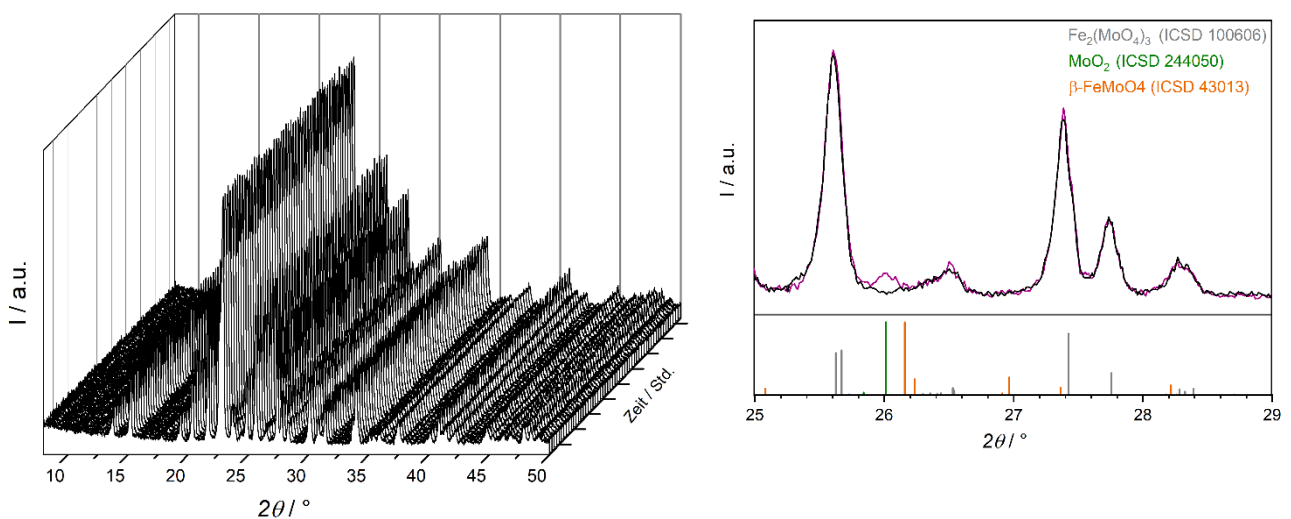


Abbildung 74: *In situ*-Diffraktogramme (links) von Eisenmolybdat mittels Fällungsreaktion hergestellt unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) bei 280 °C und (rechts) Vergrößerung des 25-29°/2 θ -Bereiches der Diffraktogramme vor (schwarz) und nach (orange) der pulverdiffraktometrischen Untersuchung mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau), $\beta\text{-FeMoO}_4$ ^[107] (orange), MoO_2 ^[113] (grün).

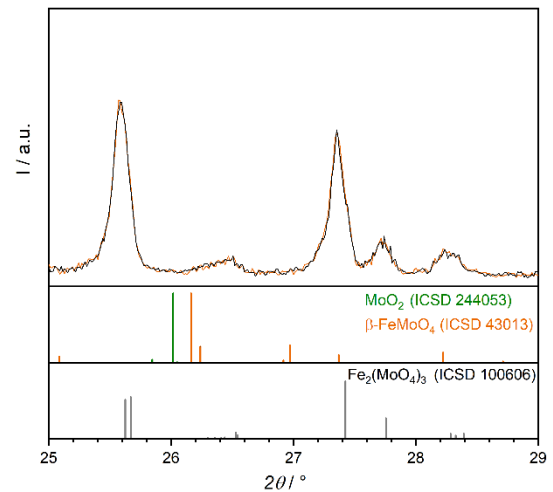
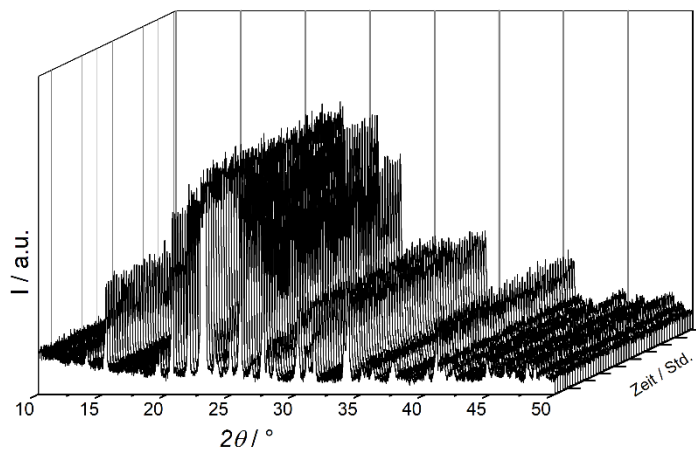


Abbildung 75: *In situ*-Diffraktogramme (links) von Eisenmolybdat, mittels Hydrothermalverfahren hergestellt unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) bei 280 °C und (rechts) Vergrößerung des 25-29°/2θ-Bereiches der Diffraktogramme vor (schwarz) und nach (orange) der pulverdiffraktometrischen Untersuchung mit den Literaturdaten von Fe₂(MoO₄)₃^[103] (grau), β-FeMoO₄^[107] (orange), MoO₂^[113] (grün).

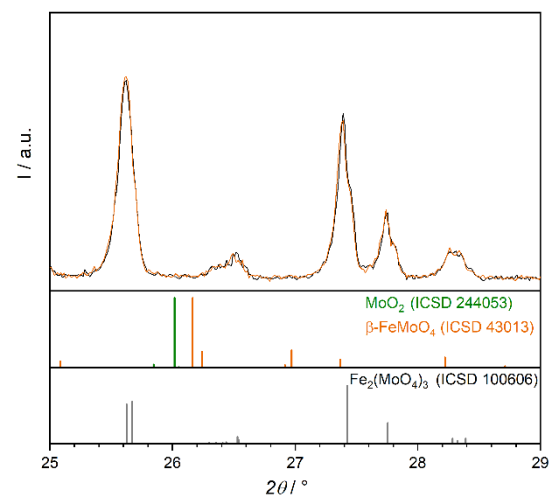
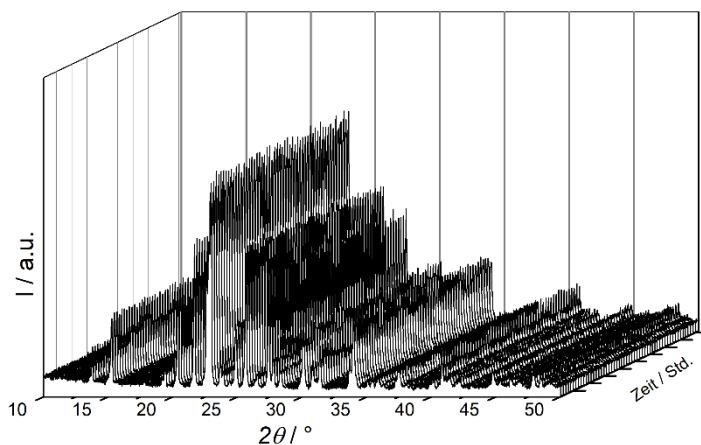


Abbildung 76: *In situ*-Diffraktogramme (links) von Eisenmolybdat, mittels Sol-Gel-Synthese hergestellt unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) bei 280 °C und (rechts) Vergrößerung des 25-29°/2θ-Bereiches der Diffraktogramme vor (schwarz) und nach (orange) der pulverdiffraktometrischen Untersuchung mit den Literaturdaten von Fe₂(MoO₄)₃^[103] (grau), β-FeMoO₄^[107] (orange), MoO₂^[113] (grün).

Die verschiedenen Katalysatorproben wurden anschließend bei 360 °C unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂, Variante 6) mittels *in situ*-Diffraktometrie untersucht. In diesem Zusammenhang wurde analysiert, ob die Reduktion zu β-FeMoO₄ und MoO₂ auch bei Eisenmolybdat aus unterschiedlichen Syntheseverfahren festgestellt werden konnte. Abbildung 77 stellt die Diffraktogramme der verschiedenen Eisenmolybdat-Proben unter reaktiven Bedingungen bei 360 °C dar. Für die Eisenmolybdat-Probe, die mittels Sol-Gel-Synthese hergestellt wurde (Abbildung 77 (c)), waren

bereits im ersten aufgenommenen Diffraktogramm unter den reaktiven Bedingungen die Reduktionsprodukte FeMoO_4 und MoO_2 zu beobachten. In Abbildung 77 (b) und (a) konnte eine Reduktion von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ zu FeMoO_4 und MoO_2 nach 30 Minuten beobachtet werden.

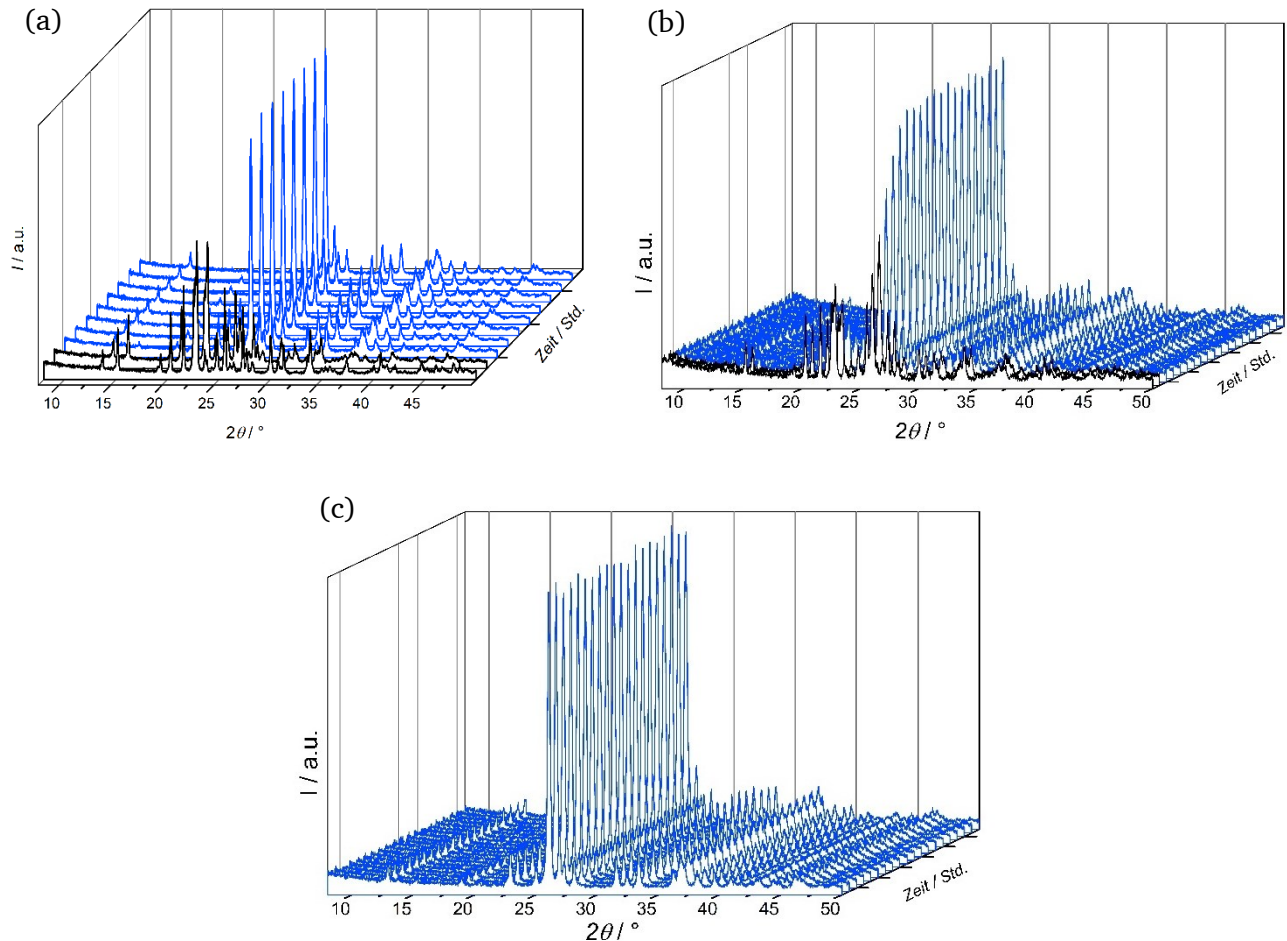


Abbildung 77: *In situ*-Diffraktogramme von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels (a) Fällungsreaktion, (b) Hydrothermalverfahren, (c) Sol-Gel-Synthese hergestellt unter dem Reaktionsgemisch (360 °C, 5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 , 94 Vol% N_2).

In Abbildung 78 sind die Diffraktogramme der Proben nach fünf Stunden unter reaktiven Bedingungen dargestellt. Nach zehn Stunden waren in allen Diffraktogrammen nur die Reflexe der Reduktionsprodukte $\beta\text{-FeMoO}_4$ und MoO_2 identifizierbar.

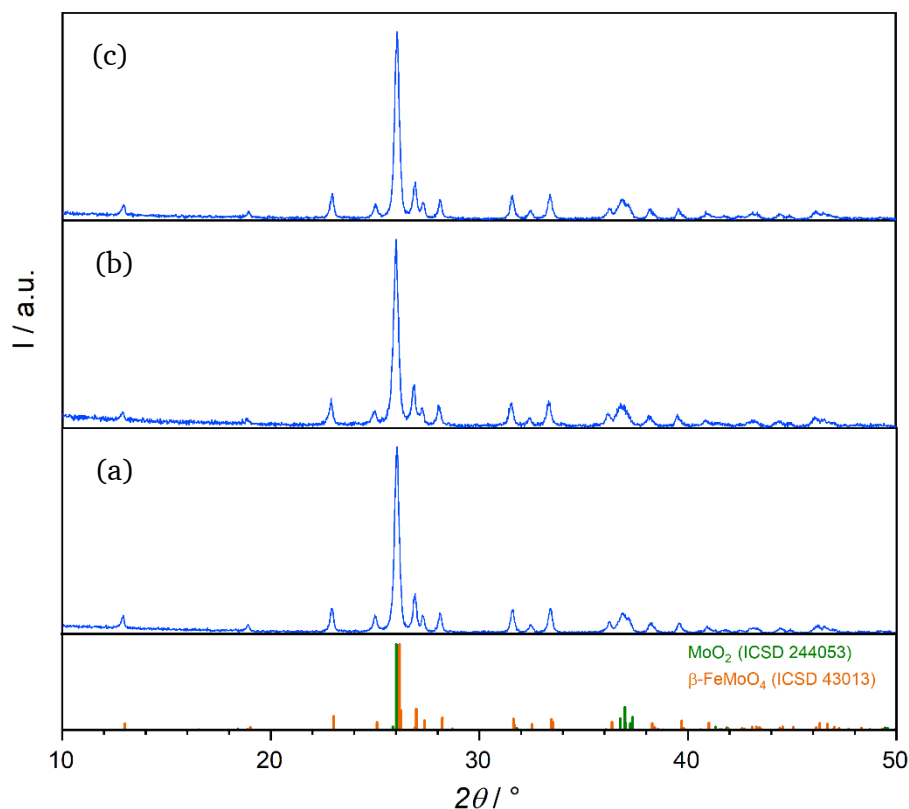


Abbildung 78: *In situ*-Diffraktogramme nach zehn Stunden bei 360 °C unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O₂, 94 Vol% N₂) von Eisenmolybdat Fe₂(MoO₄)₃ hergestellt mittels (a) Fällungsreaktion, (b) Hydrothermalverfahren und (c) Sol-Gel-Synthese mit den Literaturdaten von $\beta\text{-FeMoO}_4$ ^[107] (orange), MoO₂^[113] (grün).

3.2.8 Schlussfolgerungen

Eisenmolybdat Fe₂(MoO₄)₃ wurde über die verschiedenen Synthesemethoden, Fällung, Hydrothermalverfahren, Sol-Gel-Synthese und Festkörperreaktion, in phasenreiner Form hergestellt. Zur Verifizierung der Reinheit, Zusammensetzung und Morphologie von Fe₂(MoO₄)₃ kamen die Methoden Röntgenpulverdiffraktometrie, energiedispersive Röntgenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie zum Einsatz. Die Proben, die durch Fällung und Hydrothermalverfahren hergestellt wurden, wiesen sphärische Partikel in unterschiedlichen Größen auf, während die über Sol-Gel-Synthese und Festkörperreaktion hergestellten Proben Agglomerate aus kleineren Partikeln bildeten.

In den katalytischen Untersuchungen zeigten sich weitere Unterschiede hinsichtlich Selektivität, Aktivität und dem Umsatz von Ethanol. Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchung sind in Tabelle 37 aufgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Synthesemethoden einen Einfluss auf die BET-Oberfläche haben. Eine geringe BET-Oberfläche wirkt sich negativ auf die katalytische Aktivität aus.

Die *post-mortem* Charakterisierung der Eisenmolybdat-Probe, die mittels Festkörperreaktion und Hydrothermalsynthese hergestellt wurde, ergab erste Anzeichen einer Reduktion zu β -FeMoO₄ oder MoO₂ nach der katalytischen Untersuchung. Dies lässt darauf schließen, dass diese Katalysatoren eine geringere Stabilität im Vergleich zu den anderen Proben aufweisen.

In den *in situ*-Experimenten bei 280 °C während der Standardmessung innerhalb von zehn Stunden wurde keine Reduktion beobachtet. Erst durch eine Erhöhung der Temperatur auf 360 °C und die Reduzierung des Sauerstoffgehalts im Reaktionsgemisch wurde mittels *in situ*-Diffraktometrie eine Reduktion zu β -FeMoO₄ und MoO₂ für Eisenmolybdat, das mittels Fällungsreaktion, Sol-Gel-Synthese und Hydrothermalverfahren hergestellt wurde, nachgewiesen.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Synthesemethoden einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen und katalytischen Eigenschaften des Eisenmolybdat haben. Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen während der Synthese beeinflussen offenbar die Morphologie und Stabilität der Katalysatoren, was für die gezielte Optimierung und Anwendung in katalytischen Prozessen von Relevanz ist.

3.3 Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃

3.3.1 Synthese von Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃ untersucht. Dazu wurden in Anlehnung an die Literatur^[87] Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃ mit verschiedenen Mo:Fe-Verhältnissen (2:1; 2,2:1; 3:1) durch die Präzipitation aus wässriger Lösung hergestellt. Die exakten Einwaagen für Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃ mittels Fällung sind in Tabelle 38 aufgelistet.

Für die Probe mit dem Mo:Fe-Verhältnis von 2:1 ist die Synthese beschrieben. Dafür wurden 5,370 g (30,5 mmol, 2 Äq.) Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat (Merck, ≥ 99 %) in einem Dreihalskolben vorgelegt und in 200 mL VE-Wasser gelöst. 6,142 g (15,2 mmol, 1 Äq.) Eisennitrat-Nonahydrat (Merck, ≥ 99 %) wurde in 100 mL VE-Wasser gelöst und langsam unter starkem Rühren zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wurde der pH-Wert überprüft und gegebenenfalls mit konz. HNO₃ auf pH = 1 eingestellt. Die entstandene gelbe Suspension wurde drei Stunden bei 100 °C gerührt. Die gelbgrüne Suspension wurde abgekühlt, über einen Büchnertrichter abfiltriert und mit jeweils 200 mL warmem VE-Wasser und Ethanol gewaschen. Der gelbe Feststoff wurde bei 100 °C über Nacht getrocknet. Anschließend wurde das Produkt in einer Reibschale innig homogenisiert und in einem Korundtiegel thermisch behandelt. Die thermische Behandlung fand in einem Kammerofen (Carbolite Gero CWF 1600) bei 500 °C für 10 Stunden mit einer Heizrate von 2 K min⁻¹ statt.

Nach der thermischen Behandlung wiesen die Proben eine gelbe bis gelb-grüne Farbe auf, je nach Molybdän-Gehalt.

Tabelle 38: Einwaagen für die Synthese von Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃ im Mo:Fe-Verhältnis von 1,5:1 – 3:1.

eingewogenes Mo:Fe-Verhältnis	Edukt Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	Edukt (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4 H ₂ O
1,5:1	6,004 g (14,9 mmol, 1 Äq.)	3,934 g (22,3 mmol, 1 Äq.)
2:1	6,142 g (15,1 mmol, 1 Äq.)	5,370 g (30,4 mmol, 2 Äq.)
2,2:1	6,013 g (14,9 mmol, 1 Äq.)	5,772 g (32,7 mmol, 2,2 Äq.)
3:1	3,144 g (8,5 mmol, 1 Äq.)	4,477 g (25,4 mmol, 3 Äq.)

3.3.2 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

In Abbildung 79 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ dargestellt. Ab einem Mo:Fe-Verhältnis von 2:1 sind Reflexe der Nebenphase Molybdänoxid MoO_3 zu erkennen. Mit steigendem Mo:Fe-Verhältnis nimmt die Intensität der Reflexe von Molybdänoxid MoO_3 zu.

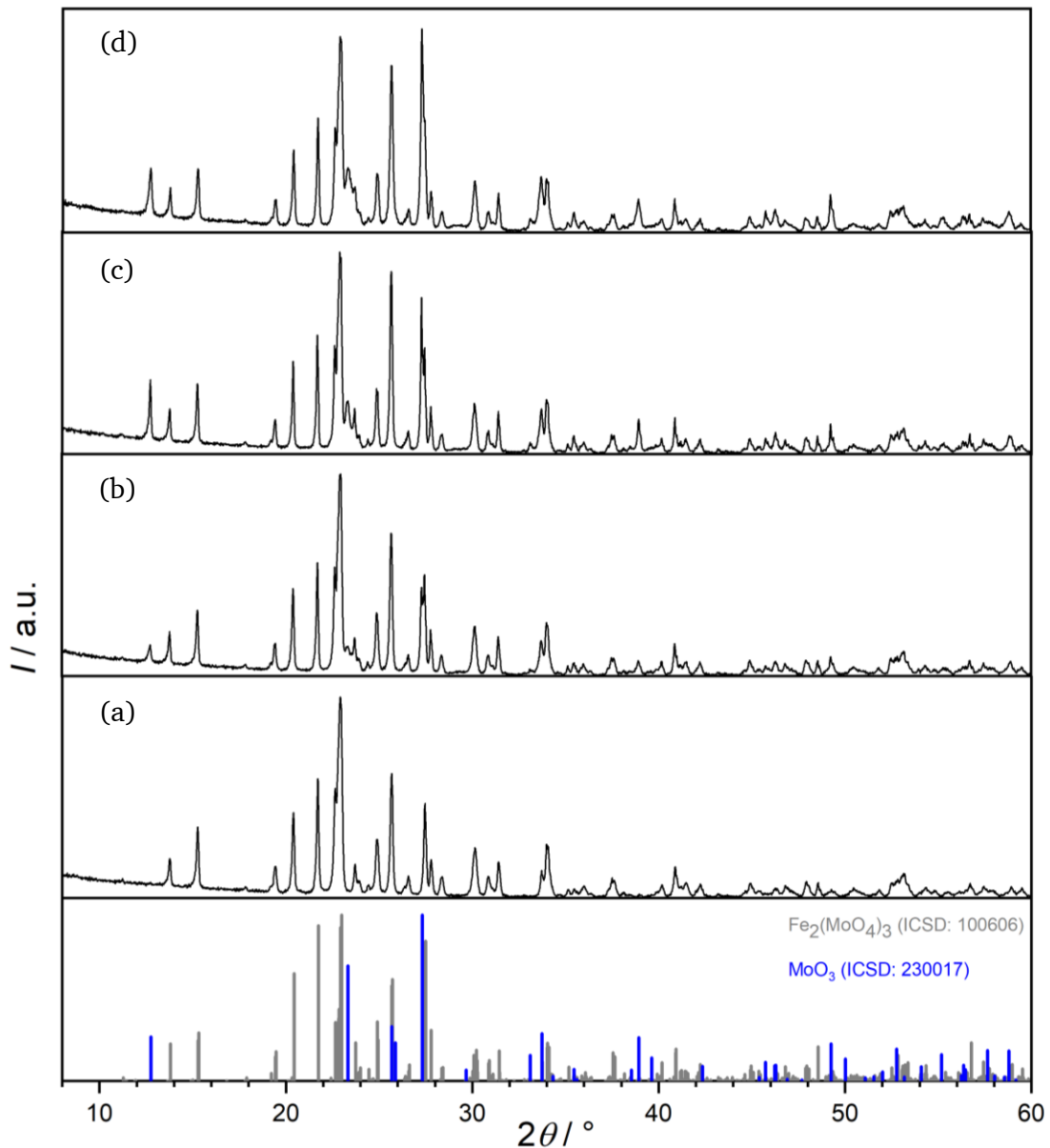


Abbildung 79: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 1,5:1, (b) 2:1, (c) 2,2:1, (d) 3:1; mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau) und MoO_3 ^[110] (blau).

Zur Bestimmung der Phasenanteile wurden *Rietveld*-Verfeinerungen der Röntgenpulverdiffraktogramme basierend auf den literaturbekannten Strukturmodellen^[103] durchgeführt. Die angepassten Daten der Proben mit verschiedenen Mo:Fe-Verhältnissen sind in Abbildung 80 dargestellt und die Ergebnisse der *Rietveld*-Anpassung sind in Tabelle 39 zusammengefasst.

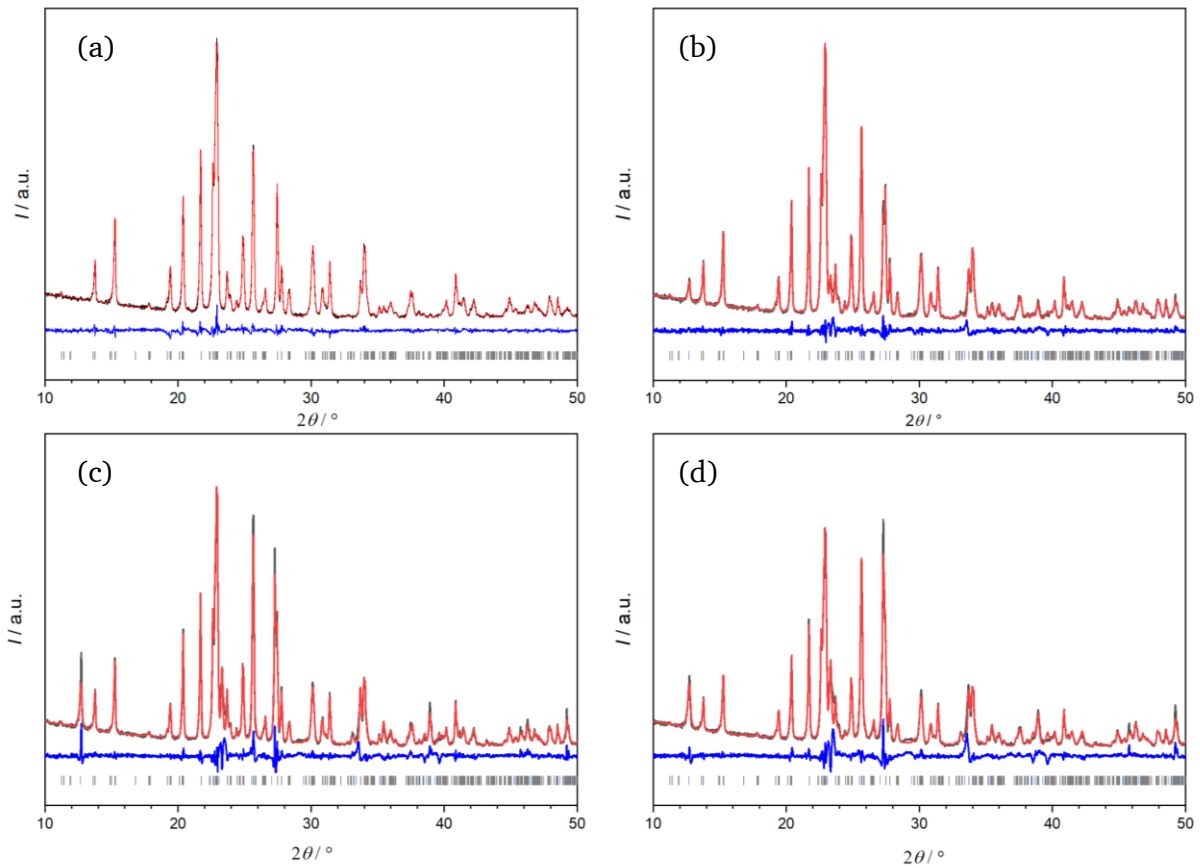


Abbildung 80: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 1,5:1, (b) 2:1, (c) 2,2:1, (d) 3:1 mit Auftragung des mittels *Rietveld*-Anpassung berechneten Diffraktogramms (rot), darunter die Differenzkurve (blau) und die Lagen der erwarteten Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau) und MoO_3 ^[110] (blau).

Tabelle 39: Ergebnisse der *Rietveld*-Anpassung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 1,5:1, (b) 2:1, (c) 2,2:1, (d) 3:1.

Summenformel	(a)		(b)		(c)		(d)	
	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	MoO_3	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	MoO_3	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	MoO_3	
Phasenanteile /Gew.-%	100	81,6(2)	18,4(2)	73,5(2)	26,5(2)	64,7(2)	35,3(2)	
Raumgruppe	<i>P12₁1/a</i>	<i>P12₁1/a</i>	<i>Pbnm</i>	<i>P12₁1/a</i>	<i>Pbnm</i>	<i>P12₁1/a</i>	<i>Pbnm</i>	
<i>a</i> /Å	15,693(4)	15,697(5)	3,956(4)	15,697(5)	3,958(3)	15,697(7)	3,957(3)	
<i>b</i> /Å	9,234(2)	9,237(3)	13,865(2)	9,236(3)	13,860(8)	9,239(4)	13,870(1)	
<i>c</i> /Å	18,222(5)	18,227(6)	3,695(3)	18,227(6)	3,697(2)	18,228(86)	3,696(23)	
β /°	125,233(2)	125,24(2)	-	125,24(2)	-	125,23(3)	-	
<i>V</i> /Å ³	2156,84(9)	2158,53(1)	202,79(3)	2158,42(2)	202,79(3)	2159,33(2)	202,89(3)	
ρ (ber.)/g/cm ³	3,643(2)	3,640(2)	4,714(7)	3,640(2)	4,714(7)	3,640(3)	4,712(6)	
Diffraktometer	<i>Empyrean, Malvern Panalytical</i>							
Probenhöhe/ mm	0,028(2)	0,022(1)		0,039(8)		0,009(3)		
Ordnung der Untergrundfunktion	10	10		10		10		
Anzahl verfeinerter Parameter	8	9		8		10		
<i>R</i> _{wp}	4,75	4,39		8,21		9,56		
<i>R</i> _p	3,72	5,96		5,80		6,47		
<i>R</i> _{exp}	4,34	4,29		4,48		4,51		
GOF	1,09	1,36		1,83		2,12		

Tabelle 40: Phasenanteile von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$.

eingewogenes Mo:Fe-Verhältnis	Phasenanteile / Gew.-%	
	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	MoO_3
1,5	100	0
2,0	82(2)	18(2)
2,2	73(2)	27(2)
3,0	65(2)	35(2)

3.3.3 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels Infrarotspektroskopie

In Abbildung 81 sind die IR-Spektren der verschiedenen $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ -Proben dargestellt. Die IR-Spektren zeigen in Übereinstimmung mit den Literaturdaten^[96, 116-117, 119] die charakteristischen Banden für Eisenmolybdat (Tabelle 41) auf. Im Vergleich zeigt sich, dass die Intensität der typischen Bande bei $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ und 993 cm^{-1} , die für die Bildung von MoO_3 stehen, mit zunehmenden Mo:Fe-Verhältnis zunimmt.^[97, 116-117]

Tabelle 41: Wellenzahl und Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von Eisenmolybdat der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$.

Wellenzahl/ cm^{-1}	Zuordnung der Banden
500 - 600	Mo-O ₆ -Schwingung ^[97, 116-117]
774 – 810	antisymmetrische Mo-O ₄ -Schwingung ^[96, 116, 118]
961	Fe-O-Fe-Schwingung ^[66, 117]
993	terminale Mo=O-Schwingung ^[87, 96, 117]

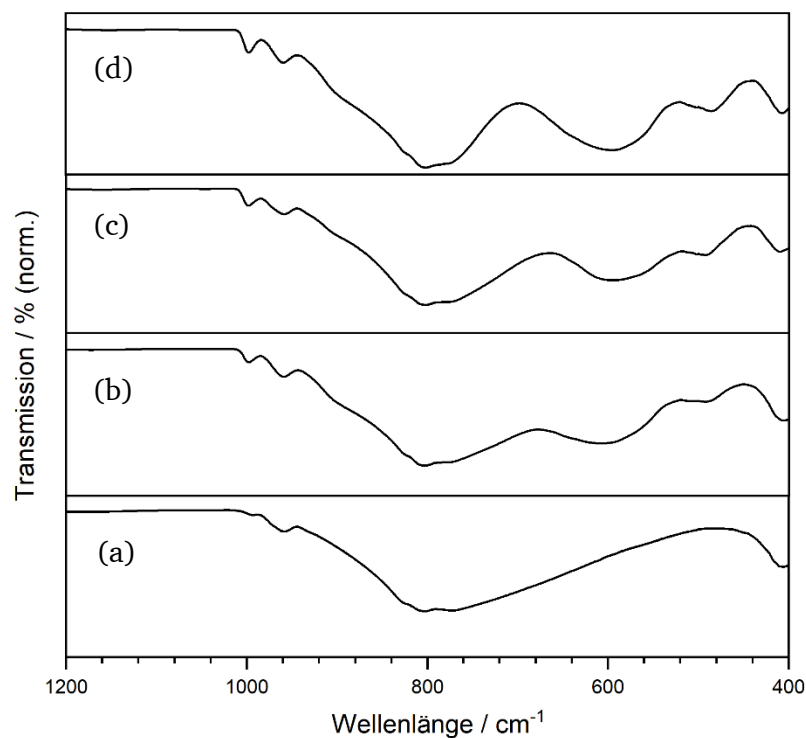


Abbildung 81: Infrarot-Spektren $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 1,5:1, (b) 2:1, (c) 2,2:1, (d) 3:1.

3.3.4 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie

In Abbildung 82 und 84 sind die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 1,5:1 (a) bis 3:1 (d) dargestellt. Beim Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Mo:Fe = 1,5:1) (Abbildung 83 a) war eine homogene Oberfläche aus sphärischen Partikeln mit einer Größe von 2 bis $8\ \mu\text{m}$ zu sehen. In den REM-Aufnahmen (Abbildung 83 (b-c)) vom Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ ist mit einem steigendem Mo:Fe-Verhältnis eine homogene Oberfläche aus sphärischen Partikeln und Agglomeraten aus Partikeln erkennbar. Es konnte ein Trend der Morphologie in Abhängigkeit von dem Mo:Fe-Verhältnis beobachtet werden.

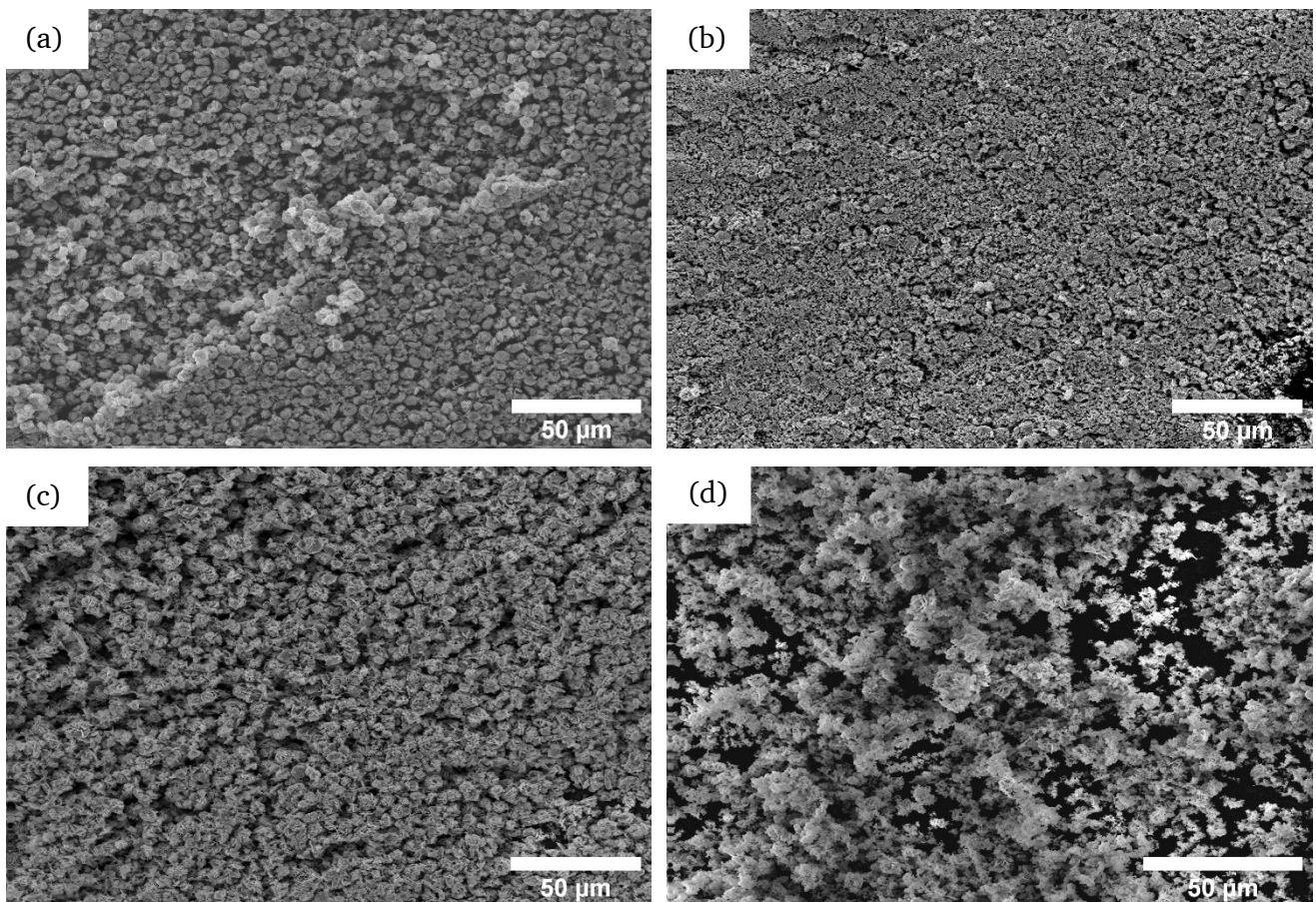


Abbildung 82: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einer 1.000-fachen Vergrößerung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 1,5:1, (b) 2:1, (c) 2,2:1, (d) 3:1. (1200-fache-Vergrößerung).

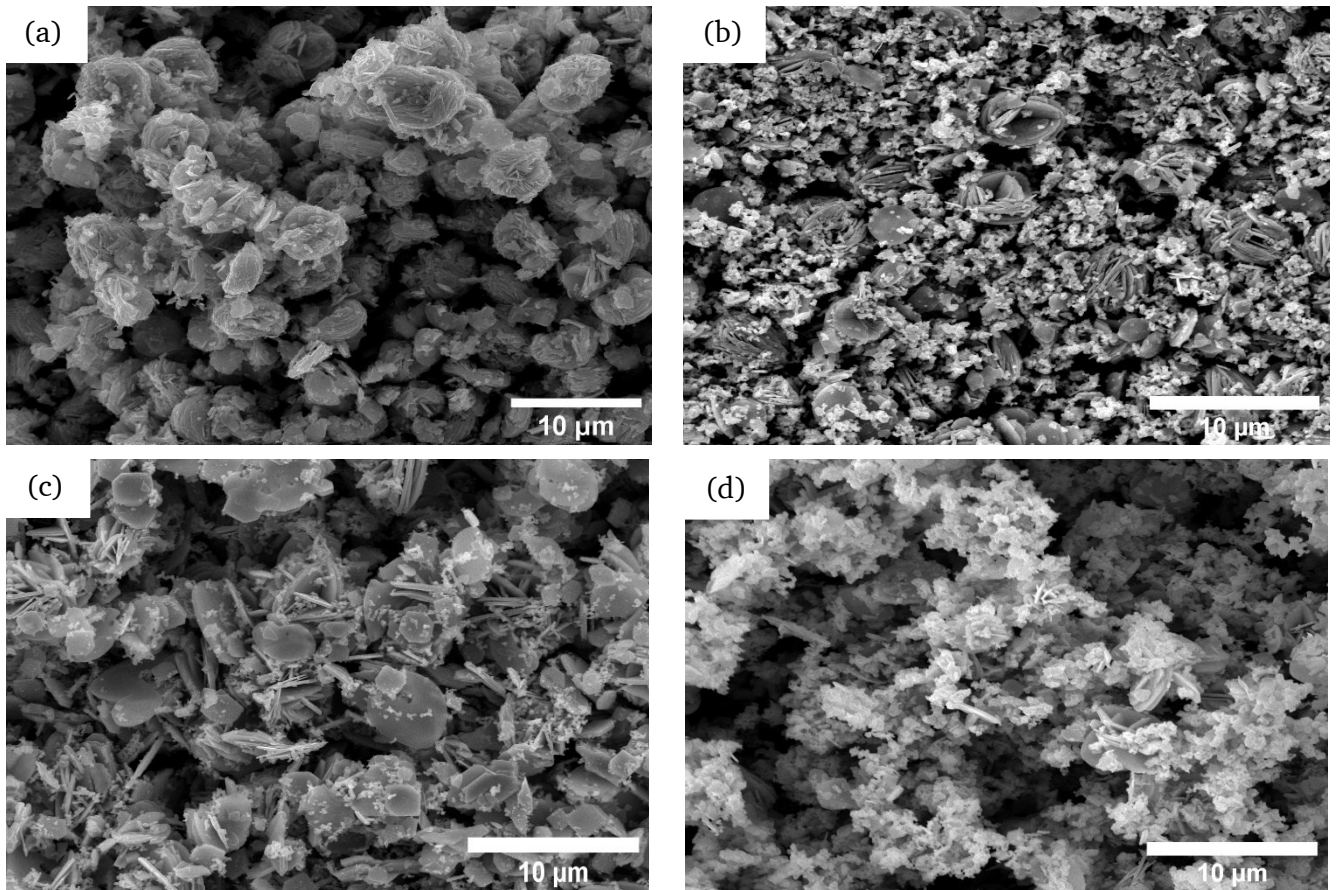


Abbildung 83: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einer 6.500-fachen Vergrößerung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 1,5:1, (b) 2:1, (c) 2,2:1, (d) 3:1.

In Tabelle 42 sind die Ergebnisse der EDS-Analyse von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 1,5:1 bis 3:1 zusammengefasst.

Tabelle 42: Mittels EDS ermittelte Zusammensetzungen von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$.

EDS	Mo:Fe Theo.	1,5:1 Experimentell	2:1 Experimentell	2,2:1 Experimentell	3:1 Experimentell
Mo / At.-%	17,0	$19,2 \pm 1,0$ $17,0 \pm 0,5$	$14,2 \pm 1,2$ $16,1 \pm 1,1$	$18,0 \pm 1,1$ $20,2 \pm 1,1$	$14,5 \pm 1,3$ $14,1 \pm 1,2$
Fe / At.-%	11,0	$13,9 \pm 0,5$ $11,4 \pm 0,9$	$7,5 \pm 1,8$ $8,5 \pm 1,1$	$8,9 \pm 2,5$ $9,9 \pm 2,5$	$7,1 \pm 2,7$ $6,1 \pm 2,9$
O / At.-%	72,0	$66,9 \pm 0,8$ $71,6 \pm 0,9$	$78,3 \pm 2,4$ $75,5 \pm 2,3$	$73,0 \pm 2,5$ $69,9 \pm 2,4$	$78,4 \pm 1,9$ $79,8 \pm 1,8$
Mo:Fe	1,5	$\sim 1,4 - 1,5$	$\sim 1,9$	$\sim 2,0$	$\sim 2,0-2,3$

3.3.5 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels thermischer Analyse und Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie

Zur weiteren Untersuchung wurde $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie (HT-XRD) und teilweise mit thermischen Analysen untersucht und miteinander verglichen. In Abbildung 84 sind die thermischen Analysen in Luft und Argon-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 25 bis 700 °C für $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis = 2:1 dargestellt. Die Probe zeigte einen Massenverlust und ein endothermes Signal bei 100 °C, welches für an der Oberfläche adsorbiertes Wasser spricht. Das endotherme Signal bei 506 °C (Aufheizen) bzw. das exotherme Signal bei 490 °C (Abkühlen) zeigt die reversible Phasenumwandlung. In Abbildung 85 ist die Hochtemperaturdiffraktometrische-Messung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis = 2:1 dargestellt. Die Hochtemperaturmessungen wurden sowohl in N_2 als auch an Luft durchgeführt, was zu keinen Veränderungen in den Diffraktogrammen führte. Zwischen 500 °C und 550 °C konnte eine Phasenumwandlung vom monoklinen ins orthorhombische Kristallsystem für $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, welches durch das Verschwinden des Reflexes bei $26,5^\circ/2\theta$ ersichtlich ist, beobachtet werden. MoO_3 bleibt bei Erhöhung der Temperatur unverändert im orthorhombischen Kristallsystem vorliegen. Die Phasenumwandlung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ konnte bei allen $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ -Proben beobachtet werden.

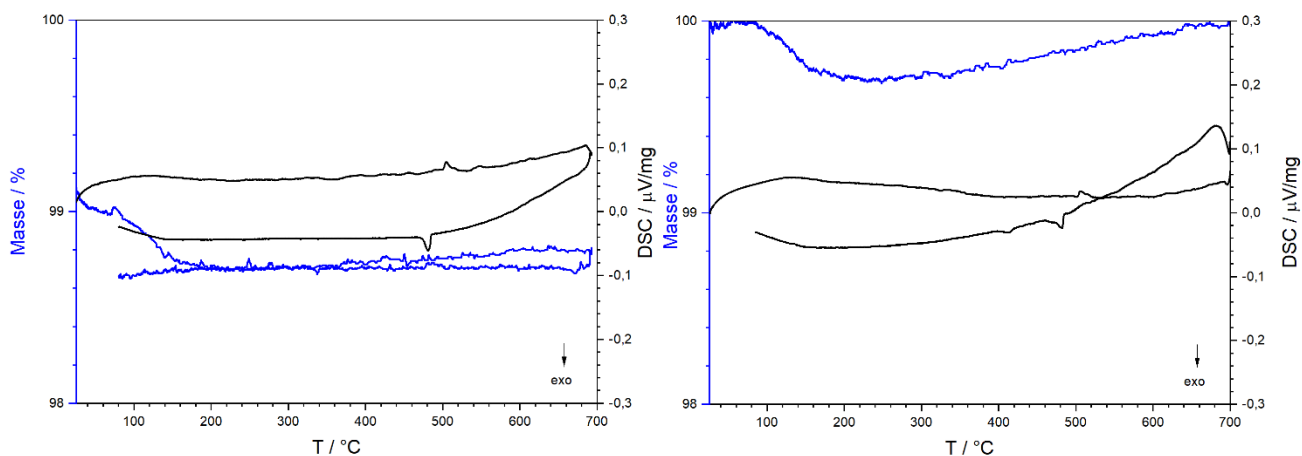


Abbildung 84: DSC/TG-Messung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis = 2:1 in (links) Luft und (rechts) Argon-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 25 bis 700 °C, blau: TG-Kurve, schwarz: DSC-Kurve.

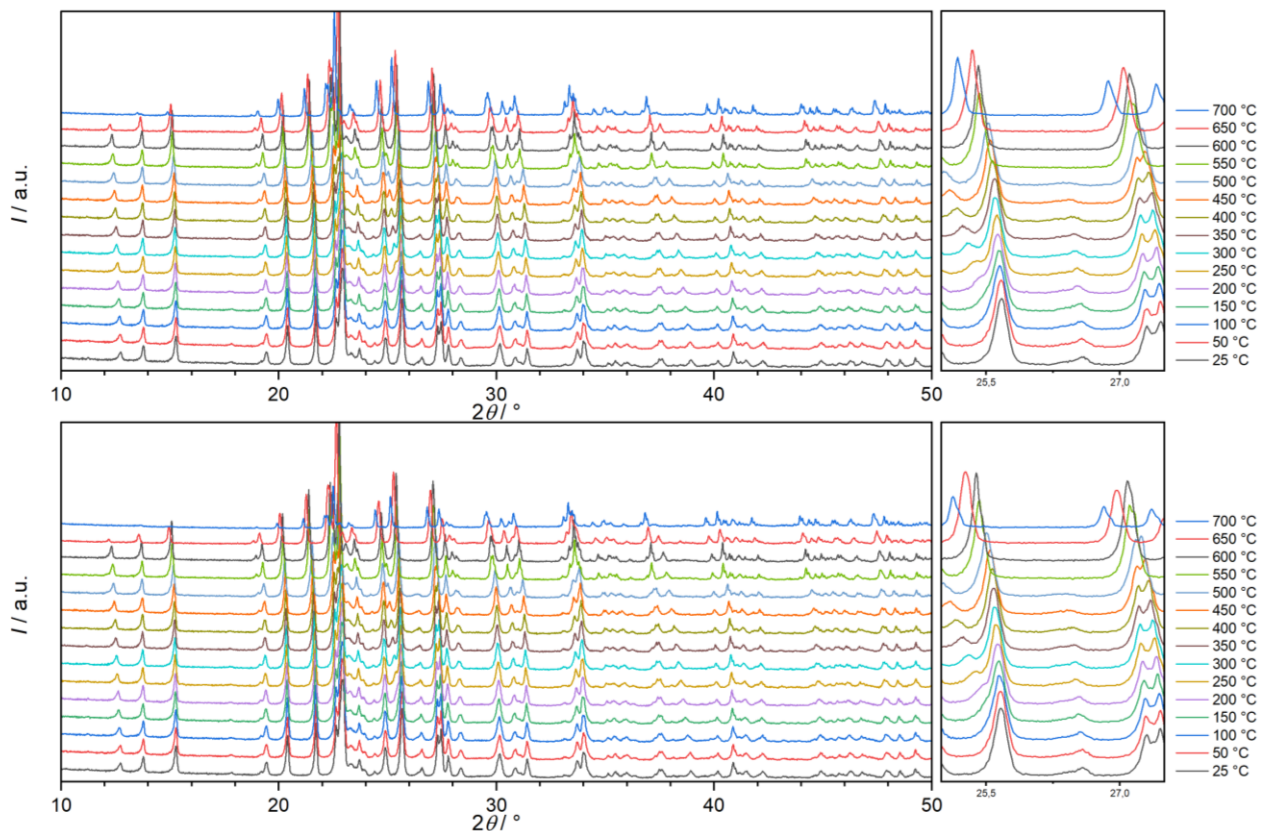


Abbildung 85: Hochtemperatur-Diffraktogramme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis = 2:1 in (oben) Luft und (unten) Argon-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 25 bis 700 °C.

3.3.6 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels katalytischer Untersuchungen

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivitäten und Selektivitäten von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ bei der oxidativen Dehydrierung von Ethanol wurden die Katalysatorproben im Rohrreaktor (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% He) analysiert. Die Umsetzungen erfolgten jeweils isotherm bei Reaktionstemperaturen zwischen 200 °C und 300 °C, wobei der Temperaturbereich in 20 °C-Schritten untersucht wurde. Mittels Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektroskopie wurde die Analyse des Produktgemisches durchgeführt und somit die Selektivitäten und Aktivitäten ermittelt. Vor Beginn der Messreihe wurden Reaktor und Katalysator im Reaktionsgemisch (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% He) bei 280 °C vorbehandelt, bis stationäres Verhalten zu beobachten war.

Die Ergebnisse der isothermen Untersuchung bei den verschiedenen Temperaturen für $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 1,5:1 bis 3:1 sind in Abbildung 86 dargestellt, gezeigt ist jeweils der Umsatz von Ethanol und die Selektivität zu Acetaldehyd. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ -Proben mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 1,5:1 bis 3:1 zeigen eine hohe Selektivität ($S > 90\%$) zum gewünschten

Acetaldehyd, jedoch wurden auch die Nebenprodukte CO, Ethen, Essigsäure und Ethylacetat nachgewiesen.

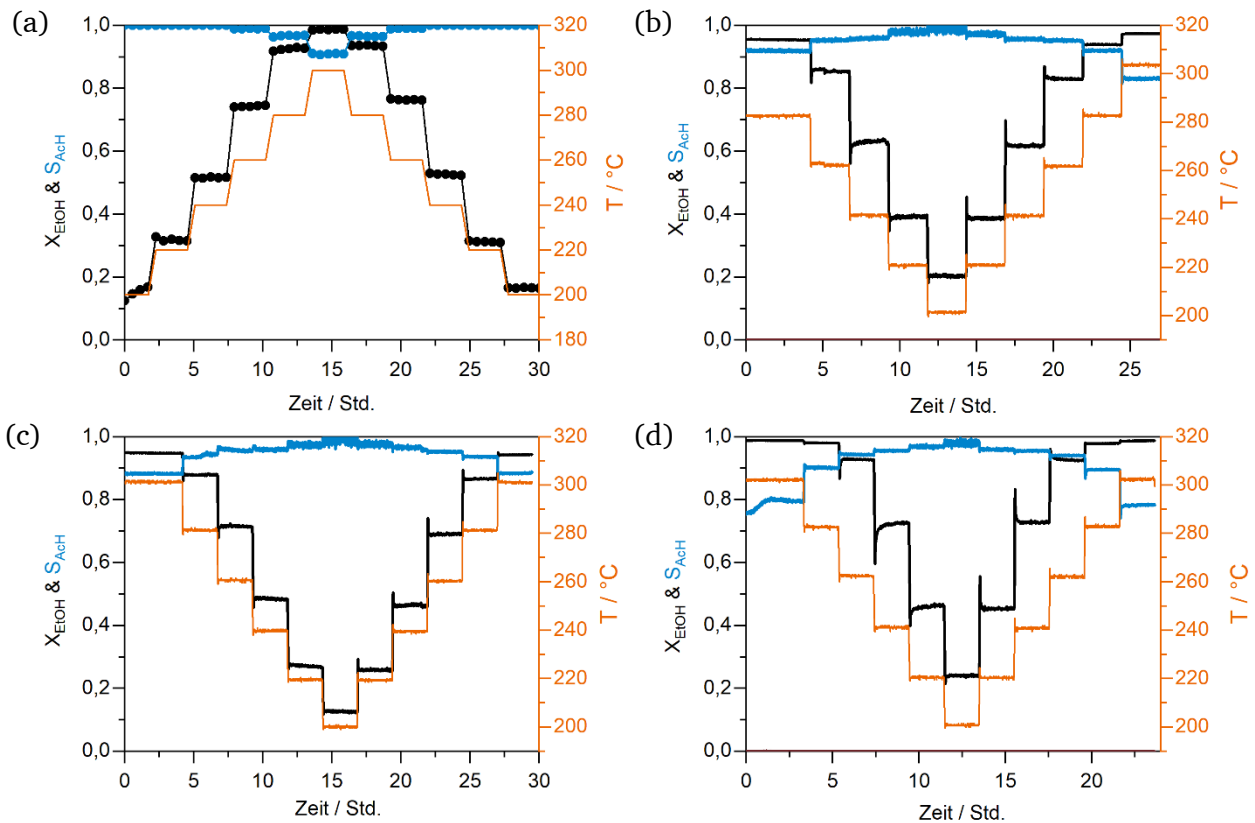


Abbildung 86: Untersuchung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ als Katalysator für die oxidative Dehydrierung. Auftragung des Umsatzes von Ethanol (X_{EtOH} , schwarz) und der Selektivitäten zu Acetaldehyd (S_{AcH} , blau) gegen die Reaktionszeit, gezeigt für zehn isotherme Messungen zwischen 200 °C und 300 °C von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 1,5:1, (b) 2:1, (c) 2,2:1, (d) 3:1.

In Abbildung 87 sind die über einen isothermen Messbereich gemittelten Ergebnisse für die untersuchten Temperaturstufen dargestellt. Nach der schrittweisen Erniedrigung der Temperatur auf 200 °C wurde die Temperatur schrittweise erhöht, um eine mögliche Temperaturhysterese zu untersuchen. Dabei ist keine Änderungen in den Selektivitäten und Umsätzen von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ zu beobachten. Die Aktivitäten, Selektivitäten und Umsätze bei 280 °C von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 1,5:1 bis 3:1 sind in Tabelle 43 aufgeführt. Mit steigendem Mo:Fe-Verhältnis war eine Erniedrigung der Selektivität zu Acetaldehyd, sowie eine Erhöhung des Umsatzes von Ethanol zu beobachten. Es ist kein Trend der BET-Oberfläche in Abhängigkeit der katalytischen Aktivität zu erkennen.

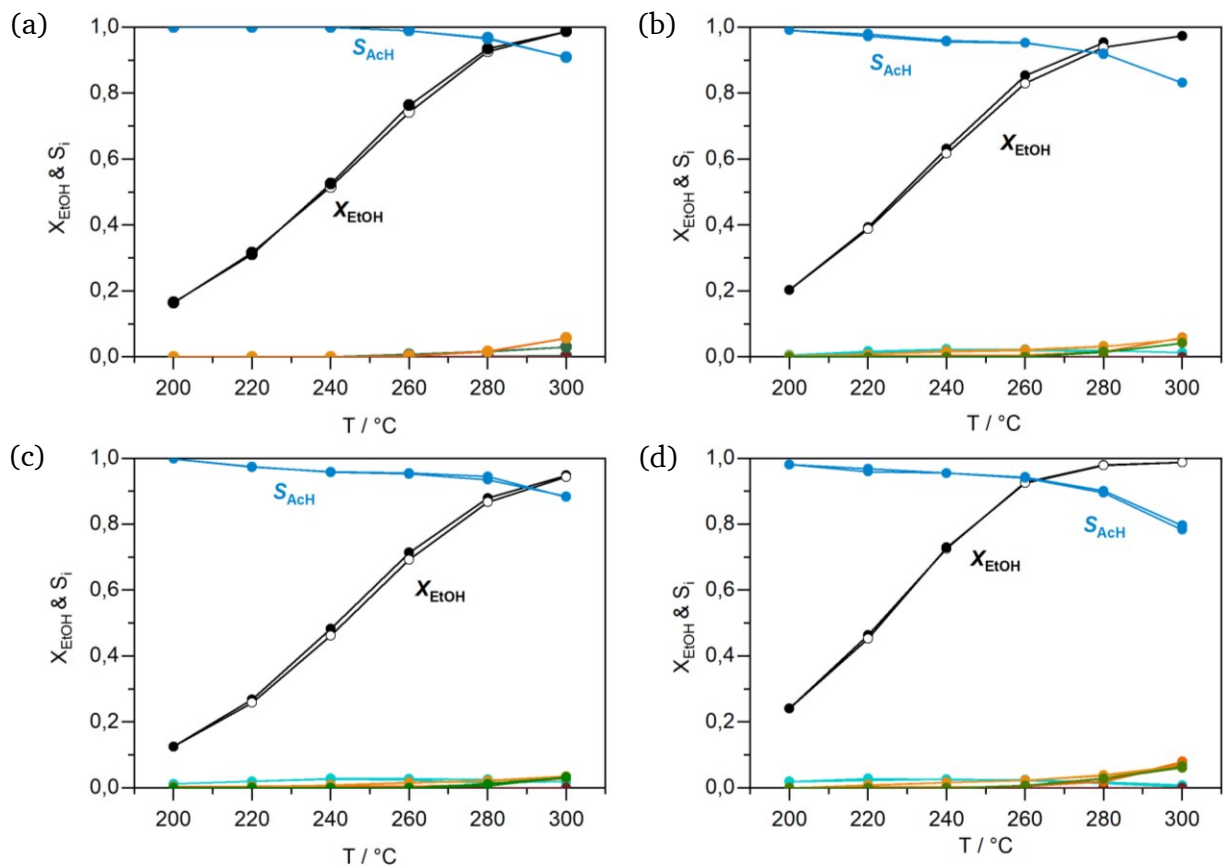


Abbildung 87: Umsatz von Ethanol (X_{EtOH} , schwarz) und Selektivität zu Acetaldehyd (S_{AcH} , blau), Ethen (S_{Ethen} , grün) und CO_x (S_{CO_x} , orange), Essigsäure (braun), Ethylacetat (cyan) gemittelt jeweils über zehn isotherme Messungen pro Stufe, aufgetragen gegen die Reaktionstemperatur von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 1,5:1, (b) 2:1, (c) 2,2:1, (d) 3:1. Die über einen isothermen Messbereich gemittelten Ergebnisse der Umsätze und der Selektivitäten, bei der Erhöhung der Temperatur sind mit weißen Kreisen dargestellt.

Tabelle 43: Selektivität, Umsatz und Aktivität bei 280 °C von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethanol, gemittelt jeweils über zehn isotherme Messungen pro Stufe.

Mo:Fe-Verhältnis	Selektivität $S_{\text{AcH}}/\%$	Umsatz $X_{\text{EtOH}}/\%$	Aktivität $Y_{\text{AcH}}/\%$	BET-Oberfläche/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
1,5:1	96,5	93,5	90,3	2,9
2:1	92,0	95,3	87,6	2,6
2,2:1	94,4	87,9	82,9	-
3:1	90	97,9	88,1	3,7

3.3.7 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ nach den katalytischen Messungen

Zur Überprüfung der Stabilität während der Verwendung als Katalysator wurden $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 1,5:1 bis 3:1 nach der oxidativen Dehydrierung von Ethanol untersucht. In Abbildung 88 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme vor und nach den katalytischen Untersuchungen von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit den unterschiedlichen Mo:Fe-Verhältnissen gezeigt. Der Reflex bei $26^\circ/2\theta$ zeigt, dass die Reduktionsprodukte $\beta\text{-FeMoO}_4$ und MoO_2 vorliegen, welche bei $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 2,2:1 und 3:1 zu beobachten waren.

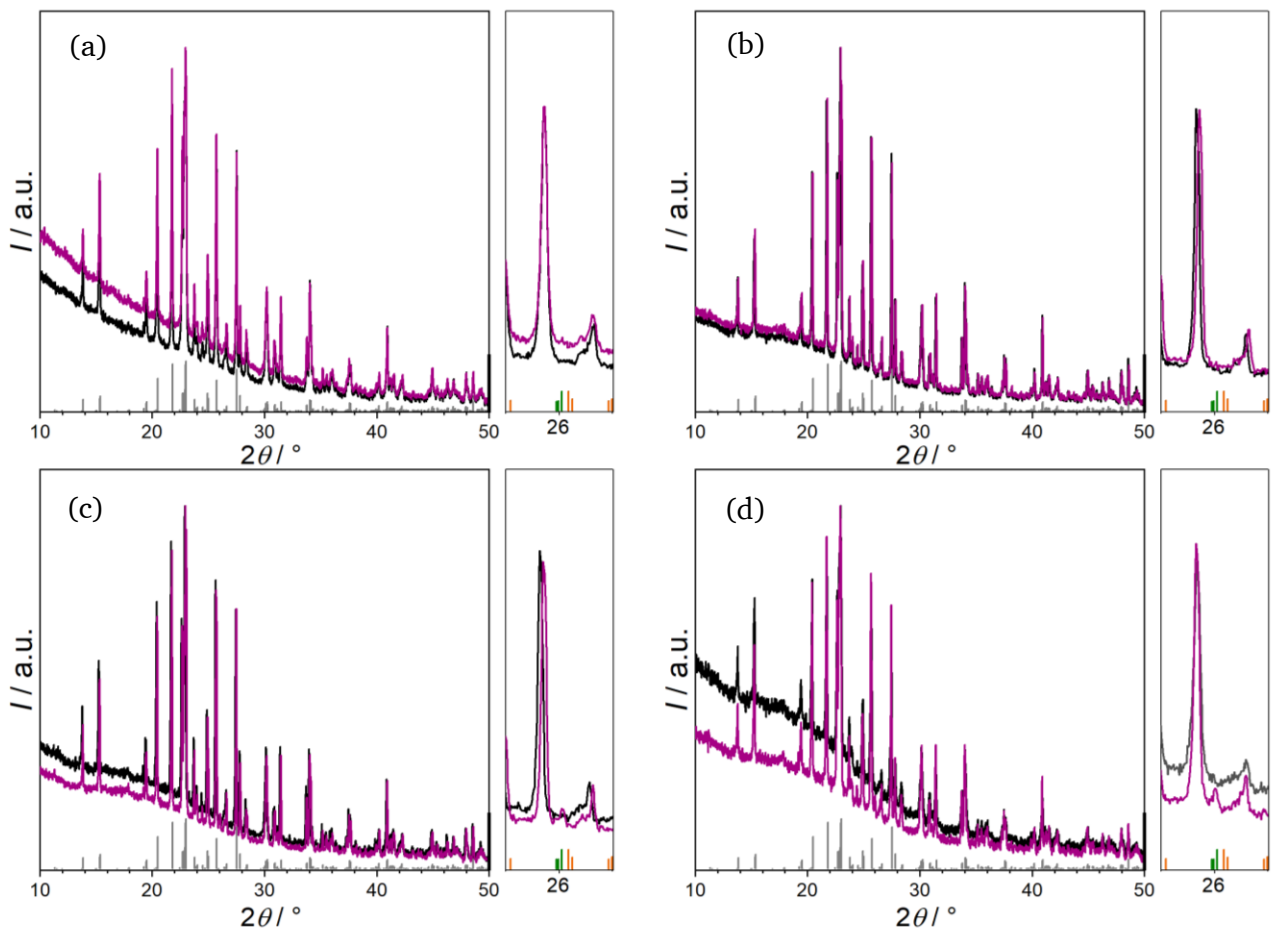


Abbildung 88: Röntgenpulverdiffraktogramme vor (schwarz) und nach der Katalyse (lila) von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 1,5:1, (b) 2:1, (c) 2,2:1, (d) 3:1 mit den Literaturdaten von $\beta\text{-FeMoO}_4$ ^[107] (orange) und MoO_2 ^[113] (grün).

3.3.8 Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mittels *in situ*-Diffraktometrie

Zur strukturellen Untersuchung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 1,5:1 bis 3:1 wurde die *in situ*-Diffraktometrie während der oxidativen Dehydrierung von Ethanol eingesetzt, indem die Katalysatorproben unter reaktiven Bedingungen untersucht wurden.

Abbildung 89 stellt die Ergebnisse der *in situ*-Messungen unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) bei 280 °C mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 1,5:1, (b) 2:1 und (c) 3:1 dar. Während diesen Reaktionsbedingungen konnte keine Veränderung in den Diffraktogrammen beobachtet werden. Es sind keine Fremdreﬂexe oder Abnahmen der Intensitäten der Reﬂexe erkennbar.

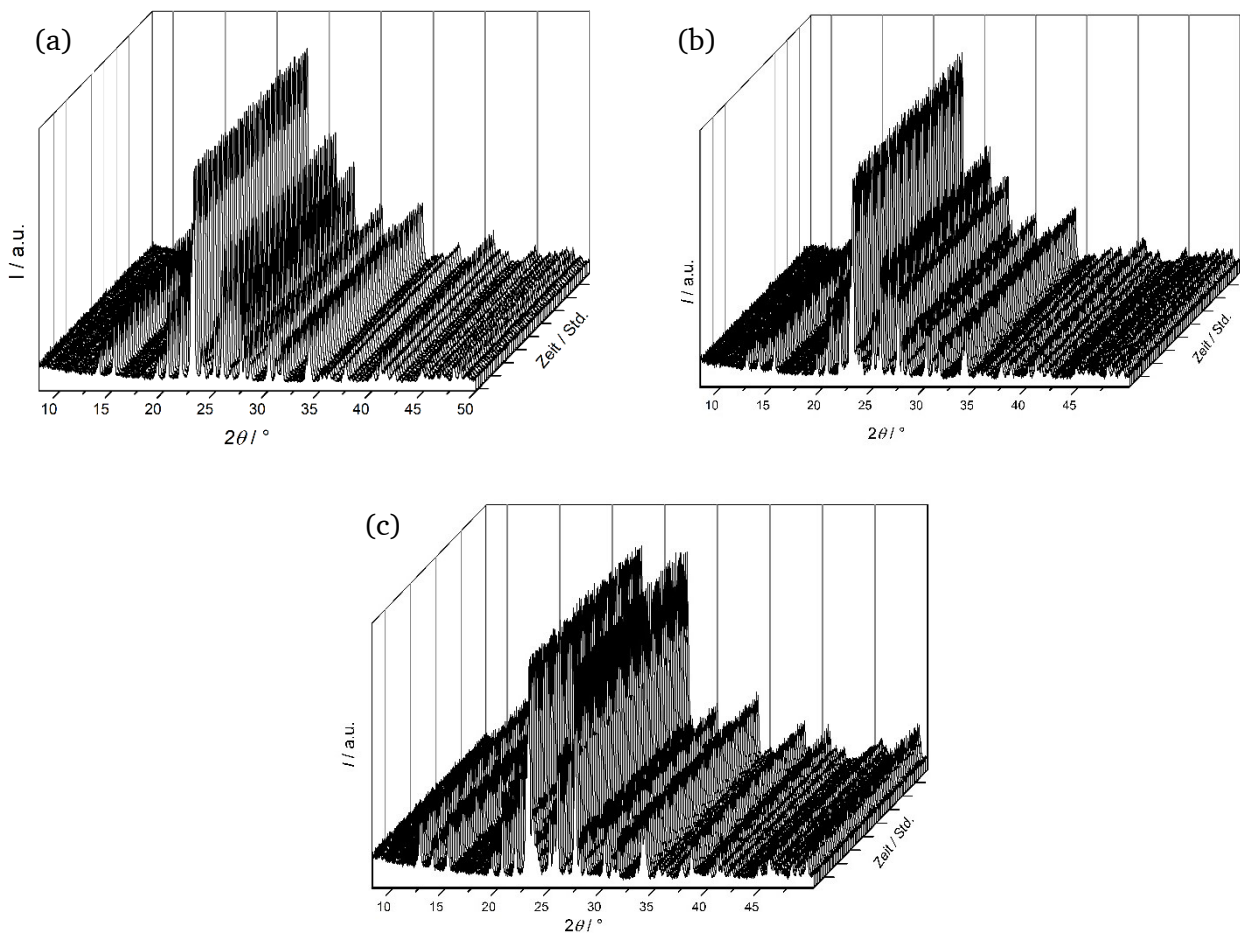


Abbildung 89: *In situ*-Diffraktogramme unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) bei 280 °C von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 1,5:1, (b) 2:1 und (c) 3:1.

Bei *in situ*-Messungen, in denen der Sauerstoffgehalt im Reaktionsgemisch von 10 Vol% auf 5 Vol% und 1 Vol% reduziert wurde, konnte erst bei 1 Vol% eine Veränderung beobachtet werden. Abbildung 90 zeigt die *in situ*-Diffraktogramme unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O₂, 94 Vol% N₂, Variante (2)) bei 280 °C von Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 2:1 und (b) 3:1. Es ist zu erkennen, dass die Intensität des (020)-Reflexes bei 12,5 °/2θ, welcher für die Reflexe von der Verbindung Molybdän(VI)oxid MoO₃ steht, mit zunehmender Reaktionszeit abnimmt. Desweiteren ist die Bildung von Molybdän(IV)oxid MoO₂ anhand des Auftretens des Reflexe bei 26,0 °/2θ und 36,8 °/2θ zu beobachten. Durch die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes im Reaktionsgemisch kommt es zur Reduktion vom Molybdän(VI)oxid MoO₃ zu Molybdän(IV)oxid MoO₂.

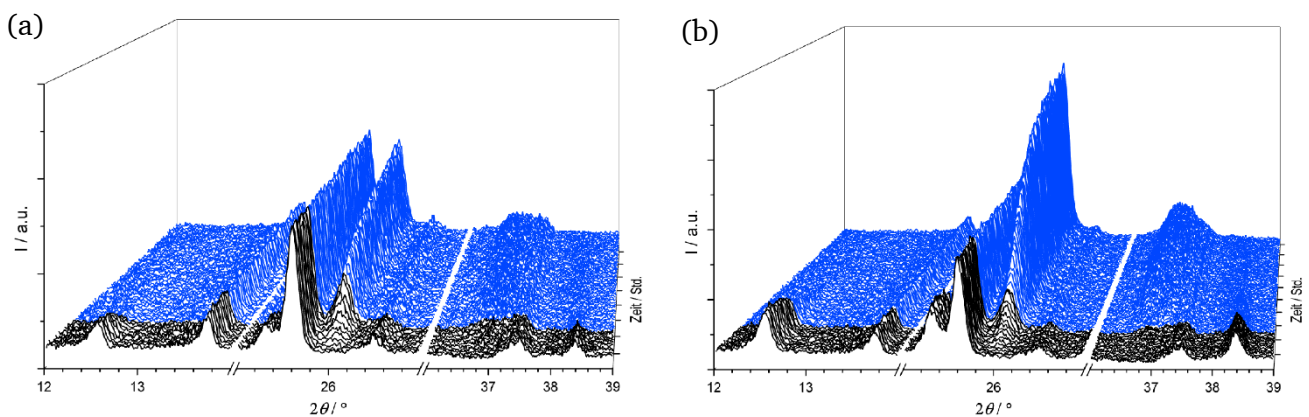


Abbildung 90: Ausschnitte der *in situ*-Diffraktogramme von Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 2:1 und (b) 3:1 unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O₂, 94 Vol% N₂) bei 280 °C.

In Abbildung 91 sind die Diffraktogramme von Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 2:1 und (b) 3:1 vor und nach der Untersuchung unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O₂, 94 Vol% N₂, Variante (2)) bei 280 °C dargestellt. Vor der Behandlung lagen die Reflexe von Fe₂(MoO₄)₃ und MoO₃ vor, nach der Untersuchung im Messprogramm Variante (2) lag Fe₂(MoO₄)₃ und MoO₂ vor. In reduktiver Atmosphäre bei 280 °C wurde Molybdän(VI)oxid MoO₃ zu Molybdän(IV)oxid MoO₂ reduziert.

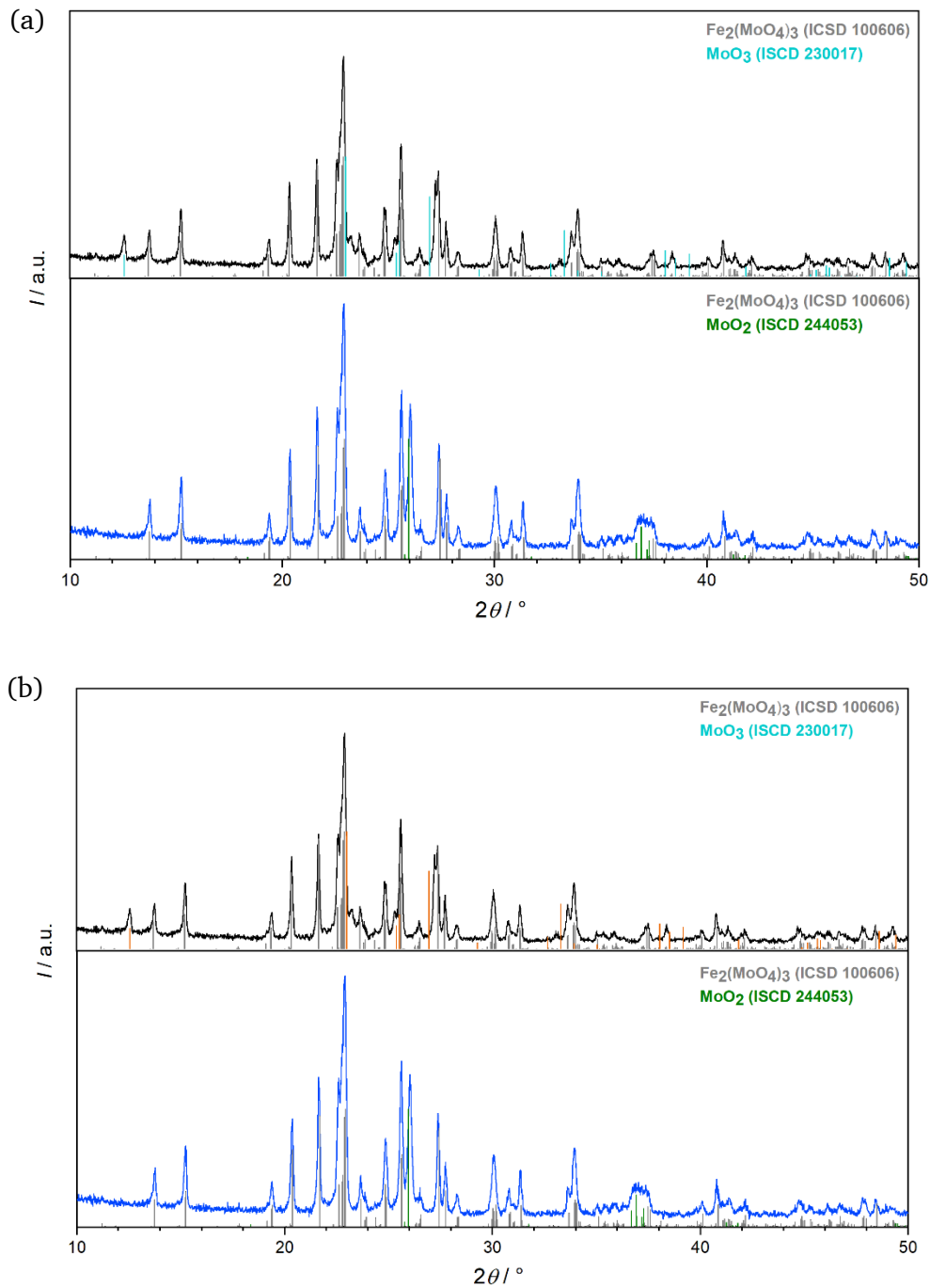


Abbildung 91: *In situ*-Diffraktogramme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 2:1 und (b) 3:1 bei 280 °C vor (schwarz) und nach der Untersuchung unter reaktiven Bedingungen (blau) mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau), MoO_3 ^[110] (cyan) und MoO_2 ^[113] (grün).

In weiteren *in situ*-Messungen wurde der Ethanol-Gehalt von 5 Vol% auf 10 Vol% erhöht und ebenfalls eine Variation des Sauerstoffgehaltes durchgeführt. Abbildung 92 stellt die *in situ*-Diffraktogramme für Eisenmolybdat mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 2:1 unter dem Messprogramm Variante 3 dar. Dabei ist eine minimale Abnahme der Intensitäten aller Reflexe von Molybdänoxid MoO_3 zu beobachten. Mittels *Rietveld*-Anpassung (Abbildung 93) basierend auf dem literaturbekannten Strukturmodell^[103] konnte für das erste und letzte Diffraktogramm die Phasenanteile bestimmt werden. Bei der ersten *in situ*-Messung liegen 88 Gew.-% $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und 12 Gew.-% MoO_3 vor. Bei dem letzten *in situ*-Diffraktogramm konnte ein Phasenanteil von 92 Gew.-% $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und 8 Gew.-% MoO_3 ermittelt werden. Im Vergleich ist bei anderen Eisenmolybdat-Proben mit einem höheren Molybdänoxidgehalt auch eine Abnahme der Intensität der Molybdänoxid-Reflexe zu sehen (Abbildung 94). Zudem ist eine Schulter bei $26^\circ/2\theta$ erkennbar, welche auf eine beginnende Reduktion zu Molybdän(IV)oxid MoO_2 hindeutet.

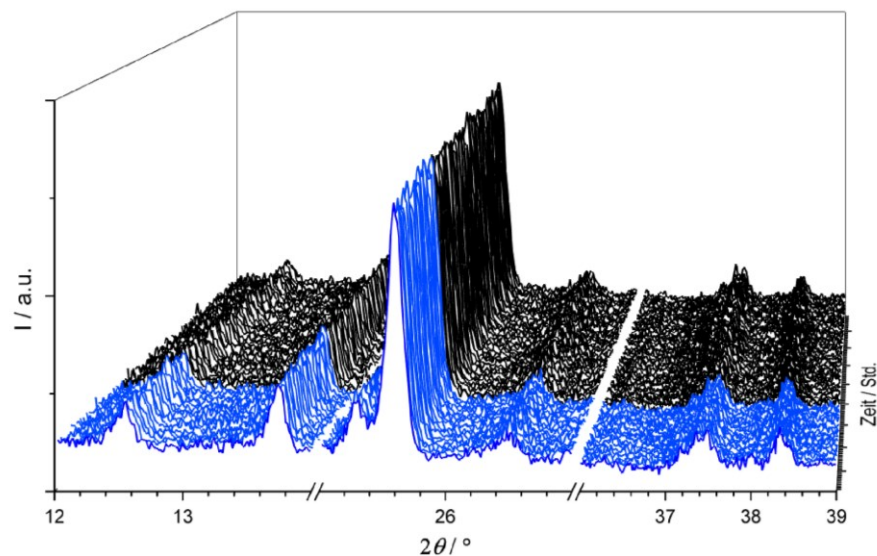


Abbildung 92: *In situ*-Diffraktogramme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit Mo:Fe-Verhältnis = 2:1 unter reaktiven Bedingungen (10 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 80 Vol% N_2) bei 280°C .

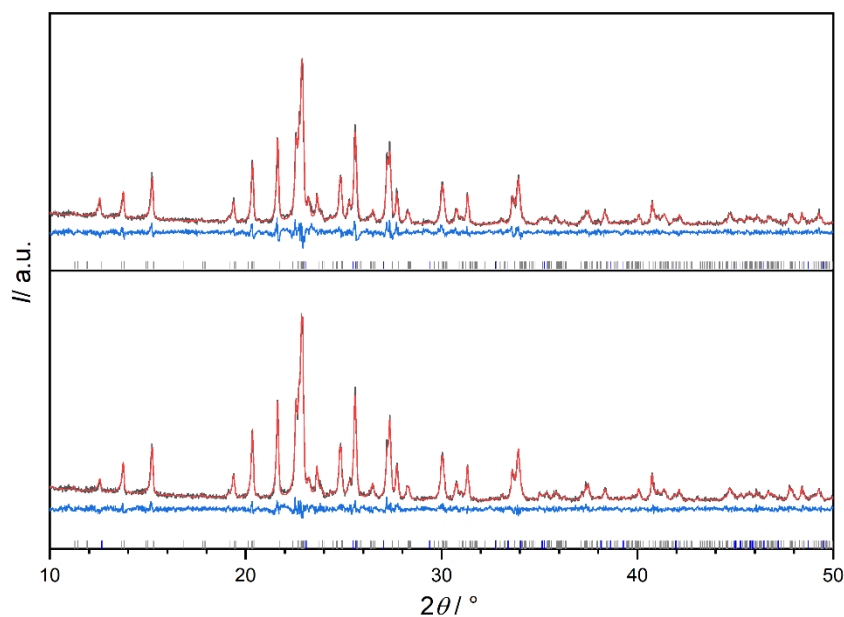


Abbildung 93: *In situ*-Diffraktogramme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis = 2:1 bei 280 °C zu Beginn der Messung (oben) und nach 15 Stunden unter reaktiven Bedingungen (unten) mit Auftragung des im Rahmen der *Rietveld*-Anpassung berechneten Diffraktogramms (rot), darunter die Differenzkurve (blau) und die Lagen der erwarteten Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3^{[103]}$ (grau) und $\text{MoO}_3^{[110]}$ (blau).

Tabelle 44: Ergebnisse der Verfeinerung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis = 2:1

Summenformel	(a)		(b)	
	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	MoO_3	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	MoO_3
Phasenanteile /Gew.-%	87,4(4)	12,6(4)	91,6(4)	8,4(4)
Raumgruppe	$P12_11/a$	$Pbnm$	$P12_11/a$	$Pbnm$
$a/\text{Å}$	15,754(7)	3,975(5)	15,752(6)	3,974(7)
$b/\text{Å}$	9,264(3)	14,077(2)	9,264(3)	14,074(2)
$c/\text{Å}$	18,306(7)	3,665(4)	18,305(7)	3,695(5)
$\beta/^\circ$	125,31(4)	-	125,307(3)	-
$V/\text{Å}^3$	2180,05(2)	206,78(4)	2179,96(2)	206,64(4)
ρ (ber.)/g/cm ³	3,604(3)	4,624(9)	3,605(3)	4,63(2)
Diffraktometer	<i>Empyrean, Malvern Panalytical</i>		<i>Empyrean, Malvern Panalytical</i>	
Probenhöhe/ mm	0,0116(8)		0,1012(9)	
Ordnung der Untergrundfunktion	10		10	
Anzahl verfeinerter Parameter	10		10	
R_{wp}	9,25		8,82	
R_p	7,05		6,88	
R_{exp}	9,17		9,15	
GOF	1,101		0,96	

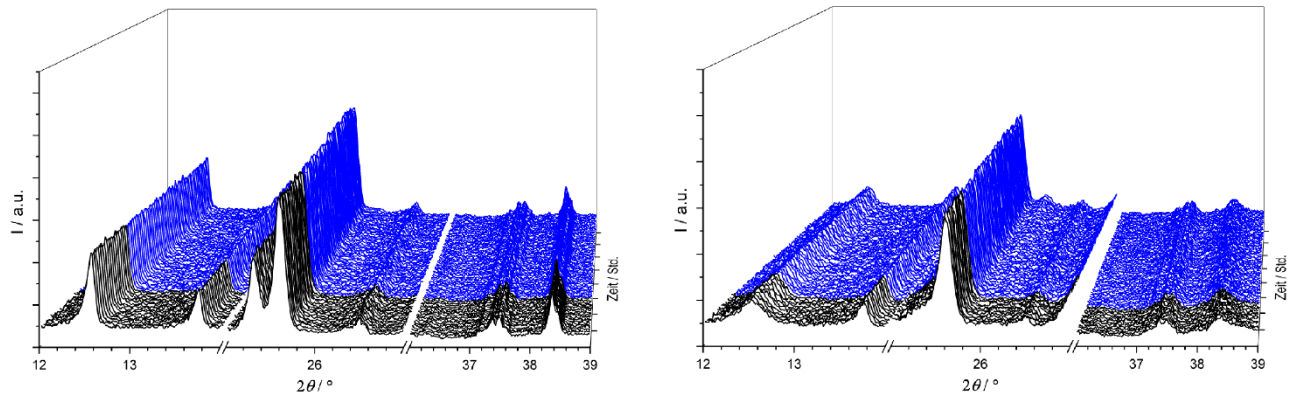


Abbildung 94: *In situ*-Diffraktogramme $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (links) 2,2:1 und (rechts) 3:1 unter reaktiven Bedingungen (10 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 80 Vol% N_2) bei 280 °C.

Weiterhin wurde der Sauerstoffgehalt im Reaktionsgemisch verringert. Dafür wurde zunächst Eisenmolybdat unter reaktiven Bedingungen (10 Vol% EtOH, 5 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) bei 280 °C behandelt. In Abbildung 95 sind die *in situ*-Diffraktogramme unter reaktiven Bedingungen der Eisenmolybdat-Proben mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 2:1, (b) 2,2:1 und (c) 3:1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der (020)-Reflex von Molybdän(VI)oxid bei 12,5 °/ 2θ verschwindet und die (011)- und (211)- Reflexe bei 26,0 °/ 2θ und 36,9 °/ 2θ auftauchen, die der Verbindung Molybdän(IV)oxid zugeordnet werden können. Durch die Reduktion des Sauerstoffgehalts kann eine Reduktion von Molybdän(VI)oxid MoO_3 zu Molybdän(IV)oxid MoO_2 beobachtet werden.

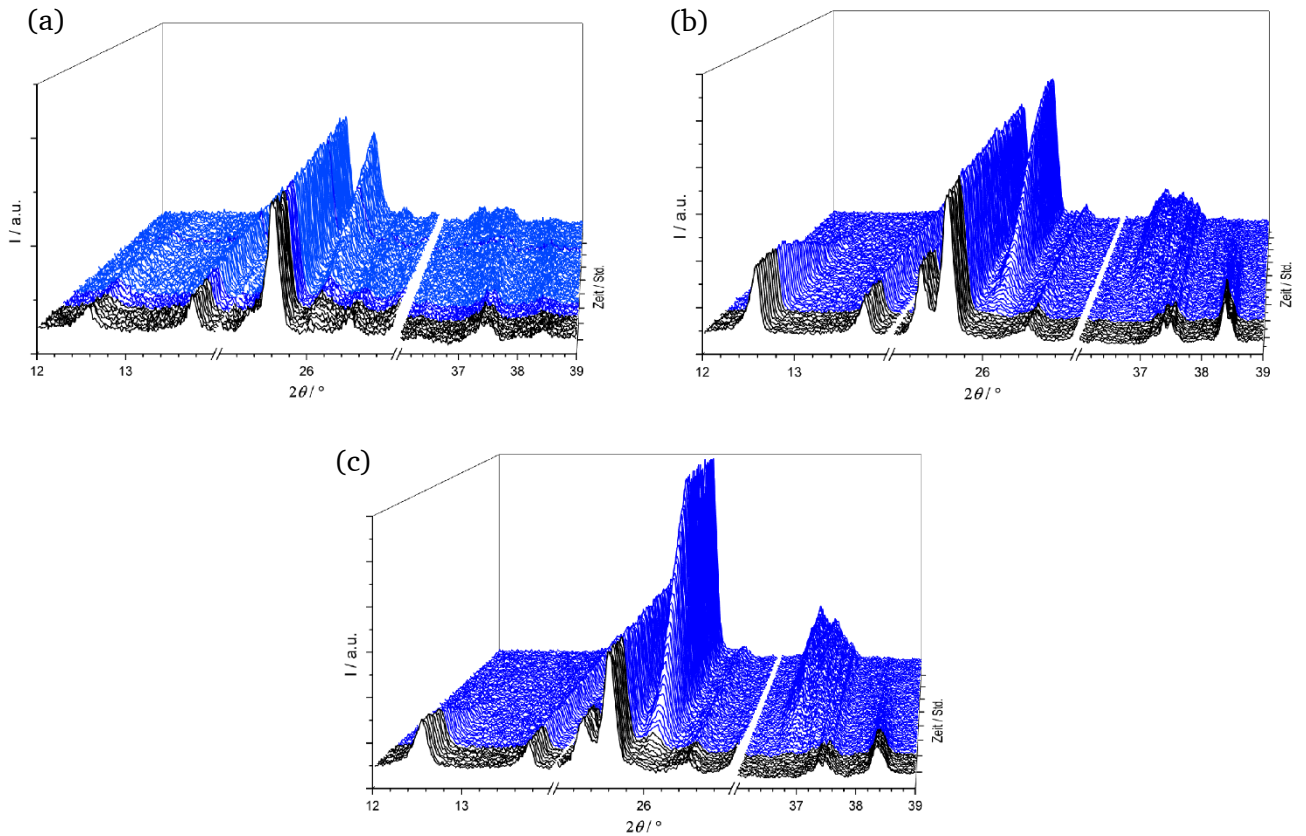
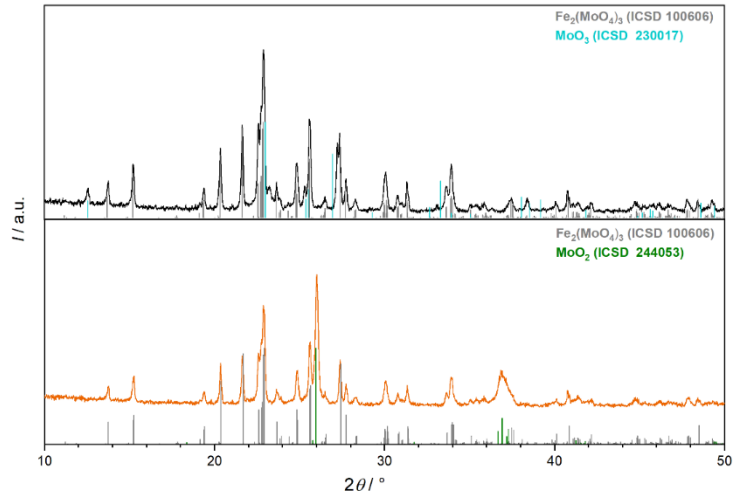


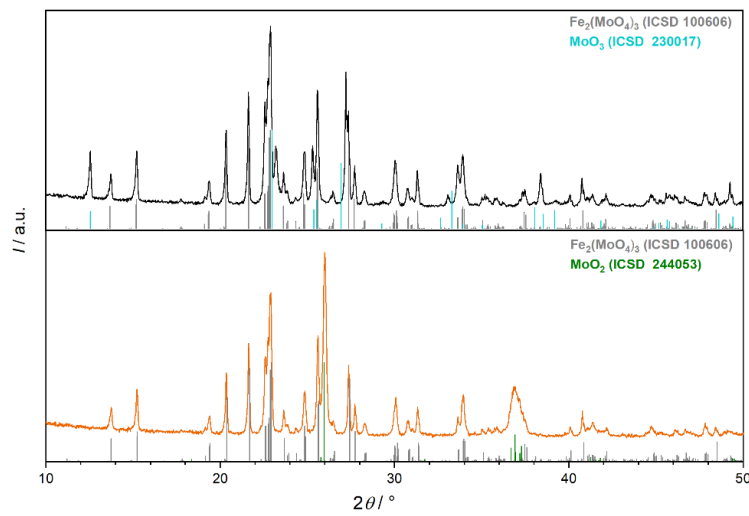
Abbildung 95: *In situ*-Diffraktogramme $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 2:1, (b) 2,2:1, (c) 3:1 unter reaktiven Bedingungen bei 280 °C.

Durch die weitere Reduzierung des Sauerstoffgehalts auf 1 Vol% lässt sich die Reduktion von Molybdän(VI)oxid MoO_3 zu Molybdän(IV)oxid MoO_2 beobachten. In Abbildung 96 sind das erste Diffraktogramm und das Diffraktogramm nach 15 Stunden Reaktionszeit (im Rahmen einer *in situ*-Messung) von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 2:1 dargestellt. Mit zunehmendem Gehalt von Molybdänoxid (Mo:Fe-Verhältnis von 2,2:1 und 3:1) ist auch bei diesen Proben eine Reduktion von Molybdän(VI)oxid MoO_3 zu Molybdän(IV)oxid MoO_2 zu verzeichnen (Abbildung 96).

(a)



(b)



(c)

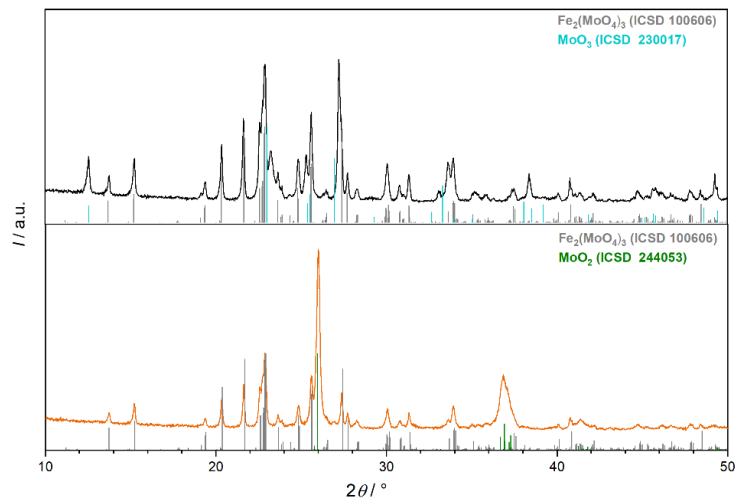


Abbildung 96: *In situ*-Diffraktogramme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 2:1, (b) 2,2:1 und (c) 3:1 bei 280 °C zu Beginn der Messung (schwarz) und nach 15 Stunden unter dem Reaktionsgemisch (orange) mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^[103] (grau), MoO_3 ^[110] (cyan) und MoO_2 ^[113] (grün).

Die *in situ*-Messungen fanden unter Verwendung von Eisenmolybdat als Katalysator bei 360 °C für 15 Stunden unter den reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) statt. Abbildung 97 zeigt das erste Diffraktogramme (schwarz) sowie das Diffraktogramm nach 10 Stunden Reaktionszeit (orange). Im Vergleich lässt sich feststellen, dass die Intensität der Molybdänoxid-Reflexe bei allen drei Eisenmolybdaten am Ende der Reaktionszeit abgenommen hat. Allerdings sind im Unterschied zu der Eisenmolybdat-Probe mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 1,5:1 keine Reflexe zu erkennen, die den reduzierten Produkten zugeordnet werden können. Es scheint, dass die Nebenphase Molybdänoxid die Eisenmolybdat-Probe vor der Reduktion schützt.

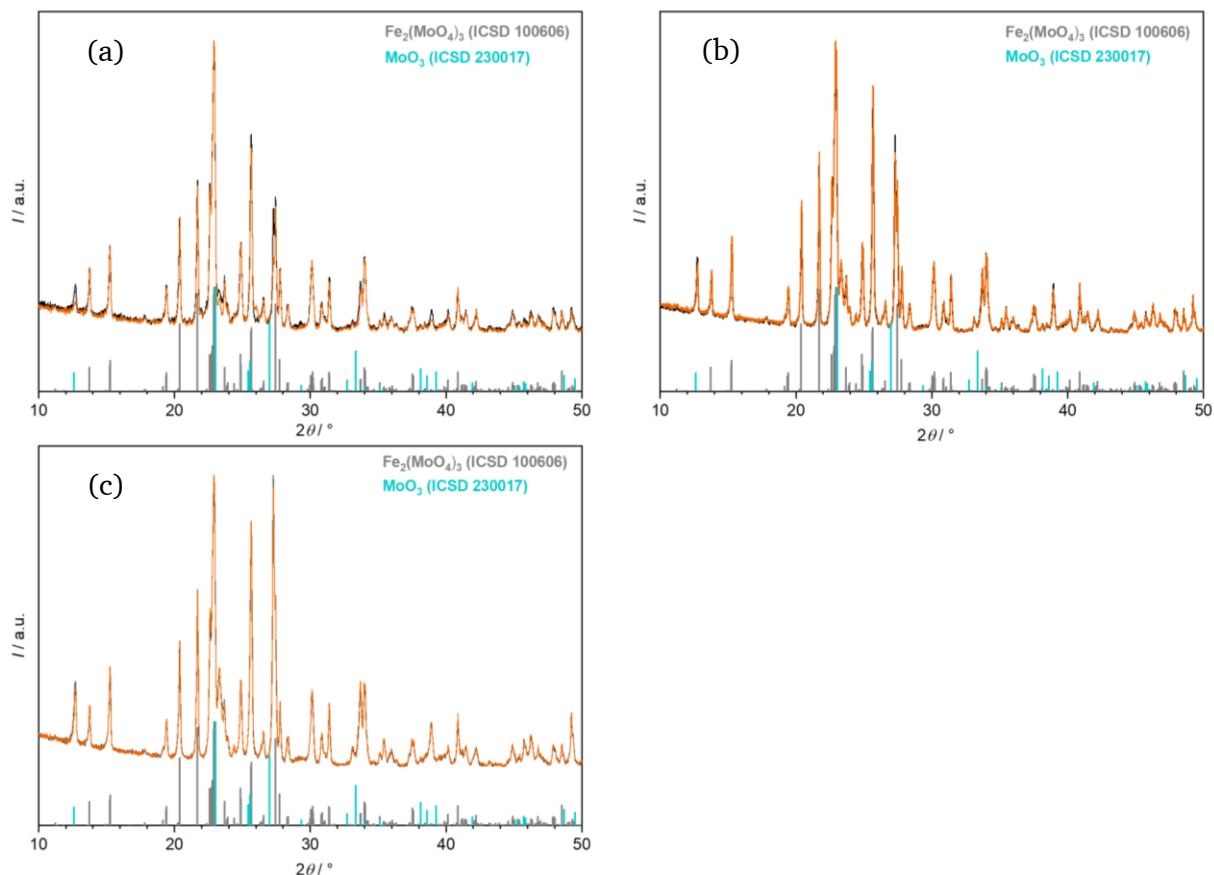


Abbildung 97: *In situ*-Diffraktogramme von Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von (a) 2:1, (b) 2,2:1 und (c) 3:1 bei 360 °C zu Beginn der Messung (schwarz) und nach 15 Stunden unter dem Reaktionsgemisch (orange) mit den Literaturdaten von Fe₂(MoO₄)₃^[103] (grau), MoO₃^[110] (cyan).

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurden *operando*-Untersuchungen an derselben Anlage durchgeführt, wobei der Produktgasstrom analysiert wurde. Hierzu wurden Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 2:1 und 3:1 bei 280 °C unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) vermessen. Die Analyse des Produktstroms erfolgte durch IR-Spektroskopie. Abbildung 101 zeigt die IR-Spektren der Eisenmolybdat-Proben mit zunehmendem Gehalt an

Molybdänoxid. In Tabelle 45 sind Zuordnung der Banden aufgelistet. Dabei ist zu erkennen, dass die CO- und CO₂-Bande im Bereich von 2000 bis 2400 cm⁻¹ mit zunehmendem Gehalt an Molybdänoxid eine höhere Intensität aufweist. Ein erhöhter Molybdänoxidgehalt scheint zu einer vollständigen Oxidation mit den daraus resultierenden Produkten CO und CO₂ zu führen.

Tabelle 45: Wellenzahl und Zuordnung der Banden des IR-Spektrums vom Produktgasstrom.

Wellenzahl / cm ⁻¹	Zuordnung der Banden
3700	O-H-Streckschwingung vom Wasser
3200	C-H-Streckschwingung von Ethen
2700 - 3200	O-H-Streckschwingung vom Ethanol
2349	O=C=O- Streckschwingung von CO ₂ und CO
1740 – 1720	C=O- Streckschwingung vom Acetaldehyd
2830 - 2695	C-H-Streckschwingung vom Acetaldehyd

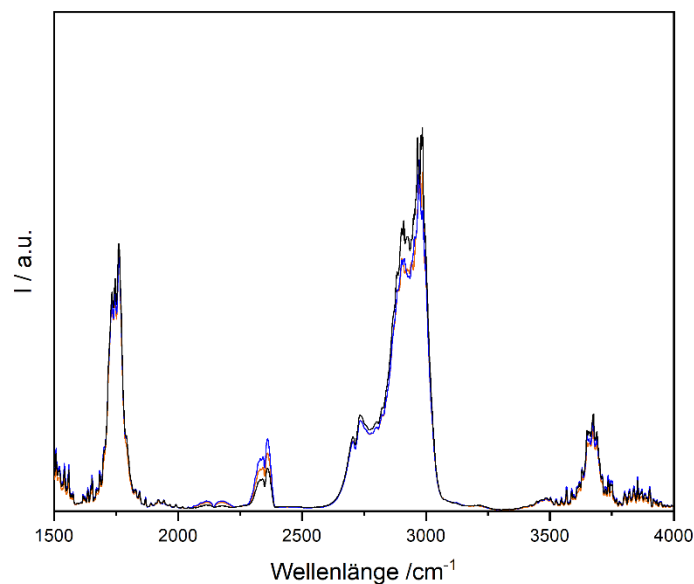


Abbildung 98: IR-Spektren der Produktgasphase während der oxidativen Dehydrierung bei 280 °C unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂) unter Verwendung des Eisenmolybdat-Katalysators mit einem Mo:Fe-Verhältnis = 1,5:1 (schwarz), = 2:1 (blau), = 3:1 (orange).

Abbildung 99 veranschaulicht den ermittelten Umsatz (X_{EtOH}) und Selektivität (S_{AcH}) bei den *operando*-Messungen in Bezug auf das Mo:Fe-Verhältnis von Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃. Es wurde festgestellt, dass bei steigendem Mo:Fe-Verhältnis die Umsätze und die Selektivitäten abnehmen. Diese Abhängigkeit vom Mo:Fe-Verhältnis zeigte sich während der katalytischen Untersuchung ausschließlich im Hinblick auf die Selektivitäten, jedoch nicht bei den Umsätzen. Der Unterschied in den Umsätzen zwischen den *operando*- und den katalytischen Messungen lässt sich durch zu stark erhitze Rohrleitungen und den grundlegend

abweichenden Aufbau erklären. Zudem ist die Bestimmung der Zusammensetzung der Gasphase bei den katalytischen Messungen mit GC/MS genauer verglichen mit der IR-Analytik im Rahmen der *operando*-Messungen. Daher wird das Ergebnis der katalytischen Messungen als verlässlicher betrachtet. Dennoch zeigte die IR-Analyse, dass die *in situ*-Messungen in der Reaktorkammer der Diffraktometers zur strukturellen Untersuchung Eisenmolybdat-Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen eine Aktivität aufwiesen.

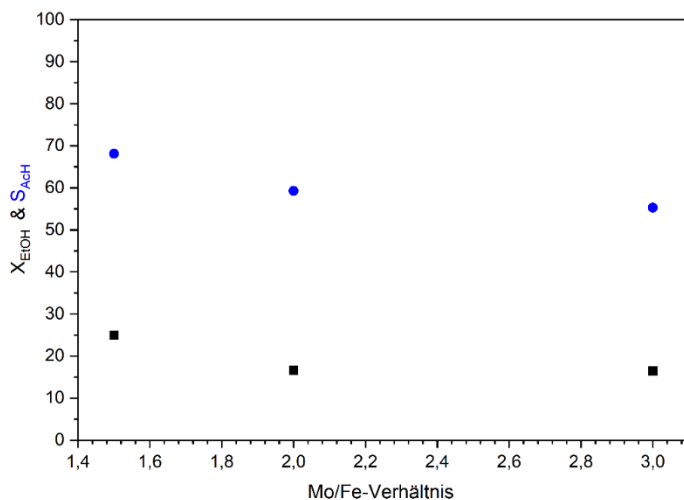


Abbildung 99: Ermittelte Selektivitäten und Umsätze der *operando*-Messungen in Abhängigkeit vom Mo:Fe-Verhältnis für $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ bei 280 °C für die oxidative Dehydrierung von Ethanol.

3.3.9 Schlussfolgerungen

Im System $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ wurden Verbindungen mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 2:1, 2,2:1 und 3:1 durch Präzipitation synthetisiert und röntgendiffraktometrisch charakterisiert. Die Zunahme der Nebenphase MoO_3 mit steigendem Molybdängehalt wurde durch *Rietveld*-Verfeinerung, IR-Spektroskopie und EDS-Analyse nachgewiesen. Zusätzlich zeigten sich Unterschiede in der Morphologie mit steigendem Molybdängehalt (von sphärischen Partikeln zu Agglomerate Platten oder ungleichmäßigen Partikeln). Thermische Analyse und HT-Diffraktometrie zeigten eine Phasenumwandlung bei 500 °C vom monoklinen ins orthorhombische Kristallsystem.

Die katalytische Performance wurde mittels isothermen Untersuchungen im Strömungsrohr bei 280 °C evaluiert. Dabei zeigten $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit zunehmendem Molybdänoxidgehalt keine signifikanten Unterschiede in der katalytischen Aktivität. Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen sind in Tabelle 43 zusammengefasst. Erste Anzeichen für eine Reduktion von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ zu $\text{FeMoO}_4/\text{MoO}_2$ wurden erst bei einem Mo:Fe-Verhältnis von 2,2:1 und 3:1 in den Röntgenpulverdiffraktogrammen nach der katalytischen Untersuchung beobachtet. Es scheint, dass ein

erhöhter Gehalt an Molybdänoxid zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität sowie der Stabilität des Katalysators führt. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit der Literatur von Soares *et al.* und zeigen, dass der Molybdän-Überschuss zwar zu einer Vergrößerung der Oberfläche, jedoch zu keiner signifikanten Veränderung in der katalytischen Aktivität führt.^[87]

In situ-Experimente bei 280 °C zeigten ab einem Sauerstoffgehalt von 1 Vol% eine Reduktion von MoO₃ zu MoO₂. Auffällig war, dass es sogar bei einem höheren EtOH-Gehalt und einer Verringerung des Sauerstoffgehaltes nicht zur Bildung von β-FeMoO₄ kam. Bei 360 °C nahm die Intensität der Molybdänoxid-Reflexe ab, ohne dass Reflexe der Reduktionsprodukte zu sehen waren. Die Nebenphase Molybdänoxid scheint Fe₂(MoO₄)₃ vor der Reduktion zu schützen. In der Literatur^[80-81, 84, 87] ist beschrieben, dass für die ODH von Methanol der Überschuss von Molybdänoxid zur Vermeidung der Bildung von eisenreichen Phasen benötigt wird. Im Rahmen dieser Arbeit konnte bestätigt werden, dass dies bei der ODH von Ethanol ebenfalls zutrifft.

Durch *operando*-Untersuchungen konnte erstmals die gleichzeitige Analyse der strukturellen Veränderungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie an Fe₂(MoO₄)₃/MoO₃ und Analyse des Produktstroms durchgeführt werden. Dabei wurde mit steigendem Molybdängehalt eine Verringerung des Ethanol-Umsatzes und der Selektivität zu Acetaldehyd festgestellt.

3.4 Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$

3.4.1 Stand der Literatur

Es existieren verschiedene Eisenwolframate, die sich in ihrem Sauerstoffgehalt unterscheiden. Die wichtigsten Eisenwolframate sind FeWO_4 , Fe_2WO_6 und $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$.^[128] Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ kristallisiert nach *Harrison et al.* im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P12_11$.^[129] Die Struktur ist isotyp zum Eisenmolybdat, jedoch ist die Elementarzelle etwa 1,5 % größer.^[129]

Nassau et al. berichteten haben erstmals $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ über eine Festkörperreaktion synthetisiert.^[130] *Permicone* und *Fagherazzi* versuchten die Verbindung mithilfe der *Kerr*-Methode^[98] und anschließender Kalzinierung herzustellen, erhielten jedoch nur eine Mischung aus $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ und WO_3 .^[130] Anschließend stellten *Harrison et al.* 1985 phasenreines Eisenwolframat über eine Fällungsreaktion ausgehend von Natriumwolframat und Eisennitrat her.^[129] Danach wurde laut *Sriraman et al.*^[131] Eisenwolframat über eine Synthese mit Urea, sowie über eine Hydrothermalroute hergestellt.^[132]

Zur thermischen Stabilität wird, dass sich Eisenwolframat ab 750 °C in FeWO_4 und WO_3 zersetzt.^[131] Es wurde keine typische Phasenumwandlung, wie beim Eisenmolybdat beobachtet.^[131]

Im Gegensatz zu Eisenmolybdat, das seit 1950 als Katalysator für die industrielle Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd verwendet wird, ist über Eisenwolframat deutlich weniger bekannt. In der Literatur wurde nur von der katalytischen Analyse von Mischungen aus Molybdän- und Wolframoxiden berichtet.^[133-137] Hierbei zeigte Wolframtrioxid im Gegenteil zu Molybdäntrioxid eine geringe Selektivität zu Formaldehyd auf. Auch bei Eisenwolframat wurde eine geringere Selektivität sowie eine siebenmal geringere Aktivität beobachtet. Den Unterschied in den katalytischen Eigenschaften von $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ und $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wird auf die leichtere Reduktion von Molybdaten verglichen mit Wolframaten zurückgeführt. Mo^{6+} ist ein stärkeres Oxidationsmittels als Wo^{6+} , somit erfolgt die Methanol-Oxidation an Molybdat mit einer schnelleren Rate als an dem isostrukturellen Wolframat.^[129]

Bislang gibt es in der Literatur keine Beschreibung der katalytischen Eigenschaften von Eisenwolframat für die oxidative Dehydrierung von Ethanol, es wird lediglich auf Wolframoxid (WO_3) Bezug genommen.^[18]

3.4.2 Synthese von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$

Eisenwolframat wurde in Anlehnung an die Literatur^[129] durch die Präzipitation aus Eisennitrat und Natriumwolframoxid synthetisiert. Hierfür wurden 1,114 g (3 mmol, 1 Äq.) Eisennitrat-Nonahydrat (Merck, $\geq 99\%$) und 1,271 g (4 mmol, 1,5 Äq.) Natriumwolfram-Dihydrat (Carl Roth, $\geq 99\%$) in jeweils 6 mL VE-Wasser gelöst. Die Wolframlösung wurde unter Rühren auf 60 °C erwärmt. Unter Rühren wurde über einen Zeitraum von fünf Minuten die Eisennitrat-Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde der pH-Wert überprüft und gegebenenfalls mit HNO_3 auf $\text{pH} = 1,5$ eingestellt. Die Suspension wurde 30 Minuten bei 60 °C gerührt und danach der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde mit 30 mL VE-Wasser und 20 mL Ethanol gewaschen und bei 100 °C über Nacht getrocknet. Das Produkt wurde in einer Reibschale homogenisiert und in einem Korundtiegel thermisch behandelt. Die thermische Behandlung fand in einem Kammerofen in zwei Schritten statt. Der erste Schritt der thermischen Behandlung fand bei 475 °C für sechs Stunden statt. Danach wurde das Produkt nochmals in einer Reibschale homogenisiert. Die zweite thermische Behandlung fand im Kammerofen (Carbolite Gero CWF 1600) für zehn Stunden bei 500 °C, mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} statt.

3.4.3 Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Das Produkt wurde nach der thermischen Behandlung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. Das Pulverdiffraktogramm von Eisenwolframat ist in Abbildung 100 dargestellt. Mittels *Rietveld*-Verfeinerung konnte die Struktur basierend auf dem literaturbekannten Modell von *Harrison et al.*^[129] vollständig beschrieben werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 46 und Tabelle 47 zusammengefasst.

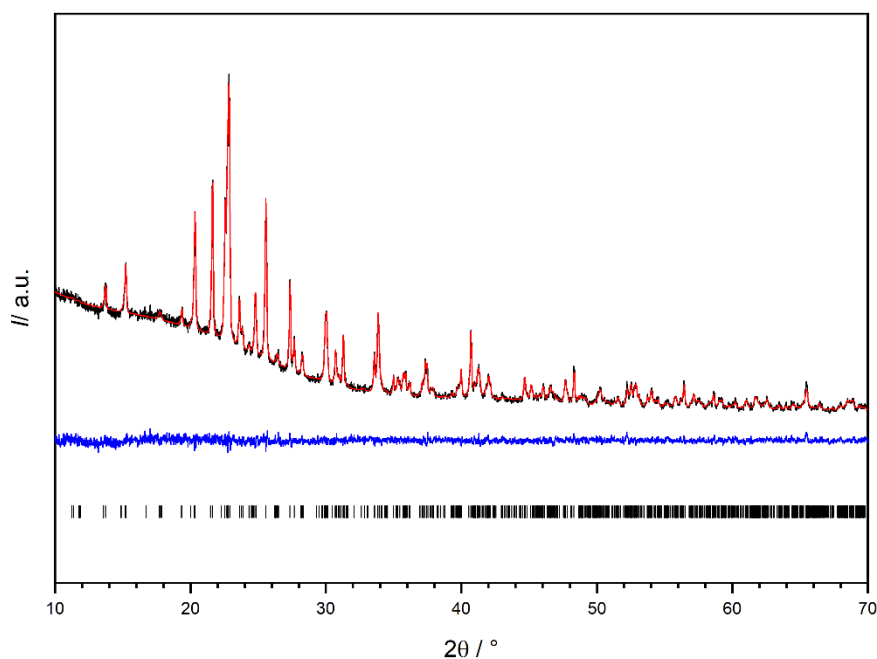


Abbildung 100: Röntgenpulverdiffraktogramm von Eisenwolframat mit Auftragung des mittels *Rietveld*-Verfeinerung berechneten Diffraktogramms (rot), darunter die Differenzkurve (blau) und die Lagen der erwarteten Reflexe von $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ^[129] (schwarz).

Tabelle 46: Gitterparameter und Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramm von Eisenwolframat nach der thermischen Behandlung auf Basis des Strukturmodells von $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ^[129].

	Lit.	$\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$
Summenformel		$\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$
Raumgruppe	<i>P12₁1/a</i>	<i>P12₁1/a</i>
$a/\text{Å}$	15,860	15,84(6)
$b/\text{Å}$	9,280	9,28(3)
$c/\text{Å}$	18,320	18,32(7)
$\beta/^\circ$	125,76	125,53(2)
$V/\text{Å}^3$	2188,01	2191,4(1)
ρ (ber.)/ g/cm^3	-	5,29(4)
Diffraktometer		<i>Stadi P, Stoe & Cie GmbH</i>
Nullpunktverschiebung / $^\circ 2\theta$	-	0,0305(9)
Ordnung der Untergrundfunktion	-	10
Anzahl verfeinerter Parameter	-	13
R_{wp}	-	3,13
R_{p}	-	2,41
R_{exp}	-	3,05
GOF	-	1,03

Tabelle 47: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von Fe₂(WO₄)₃.

Atom	Wyckoff-Position	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	B _{eq}
W1	4e	-0,001(2)	0,246(3)	0,491(2)	1	0,67(7)
W2	4e	0,357(2)	0,134(7)	0,134(1)	1	0,67(7)
W3	4e	0,144(2)	0,119(3)	0,259(2)	1	0,67(7)
W4	4e	0,145(2)	0,611(2)	0,387(9)	1	0,67(7)
W5	4e	0,358(3)	0,620(2)	0,219(1)	1	0,67(7)
W6	4e	-0,005(2)	0,750(2)	0,014(1)	1	0,67(7)
Fe1	4e	0,383(4)	0,974(6)	0,326(4)	1	0,26(2)
Fe2	4e	0,372(4)	0,468(6)	0,056(3)	1	0,26(2)
Fe3	4e	0,128(4)	0,489(5)	0,197(3)	1	0,26(2)
Fe4	4e	0,109(4)	0,973(6)	0,438(4)	1	0,26(2)
O1	4e	0,559(9)	0,362(2)	-0,061(8)	1	0,03(4)
O2	4e	0,950(9)	0,473(2)	0,152(7)	1	0,03(4)
O3	4e	0,824(8)	0,188(2)	0,083(8)	1	0,03(4)
O4	4e	0,757(2)	0,499(2)	0,043(9)	1	0,03(4)
O5	4e	0,533(9)	0,426(2)	0,168(8)	1	0,03(4)
O6	4e	0,775(9)	0,498(2)	0,280(7)	1	0,03(4)
O7	4e	0,434(9)	0,143(2)	0,416(7)	1	0,03(4)
O8	4e	0,138(9)	0,317(2)	0,270(8)	1	0,03(4)
O9	4e	0,554(9)	0,431(2)	0,479(7)	1	0,03(4)
O10	4e	0,365(7)	0,286(9)	0,950(6)	1	0,03(4)
O11	4e	0,070(1)	0,346(2)	0,086(8)	1	0,03(4)
O12	4e	0,427(9)	0,343(2)	0,493(7)	1	0,03(4)
O13	4e	0,857(9)	0,376(2)	0,210(8)	1	0,03(4)
O14	4e	0,258(2)	0,011(2)	0,541(1)	1	0,03(4)
O15	4e	0,150(9)	0,102(2)	0,346(8)	1	0,03(4)
O16	4e	0,530(9)	0,894(2)	0,354(7)	1	0,03(4)
O17	4e	0,746(8)	0,898(2)	0,163(6)	1	0,03(4)
O18	4e	0,718(7)	0,998(2)	0,321(6)	1	0,03(4)
O19	4e	1,031(9)	0,992(2)	0,355(8)	1	0,03(4)
O20	4e	0,081(2)	0,356(2)	0,571(8)	1	0,03(4)
O21	4e	0,142(9)	0,847(2)	0,345(7)	1	0,03(4)
O22	4e	0,115(8)	0,709(2)	0,156(7)	1	0,03(4)
O23	4e	0,380(8)	0,597(2)	0,129(7)	1	0,03(4)
O24	4e	0,339(9)	0,808(2)	0,253(8)	1	0,03(4)

3.4.4 Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Für die Untersuchung der Morphologie wurden die Probe durch Rasterelektronenmikroskopie und EDS-Analyse analysiert. In den REM-Aufnahmen (Abbildung 101) wurde eine feine Oberflächenstruktur mit zahlreichen kleineren Partikeln festgestellt. Diese kleineren Partikel bilden unterschiedlich große Agglomerate. Die EDS-Analysen bestätigten das Vorhandensein von Eisenwolframat, wobei die festgestellten Abweichungen im Bereich der experimentellen Fehler lagen.

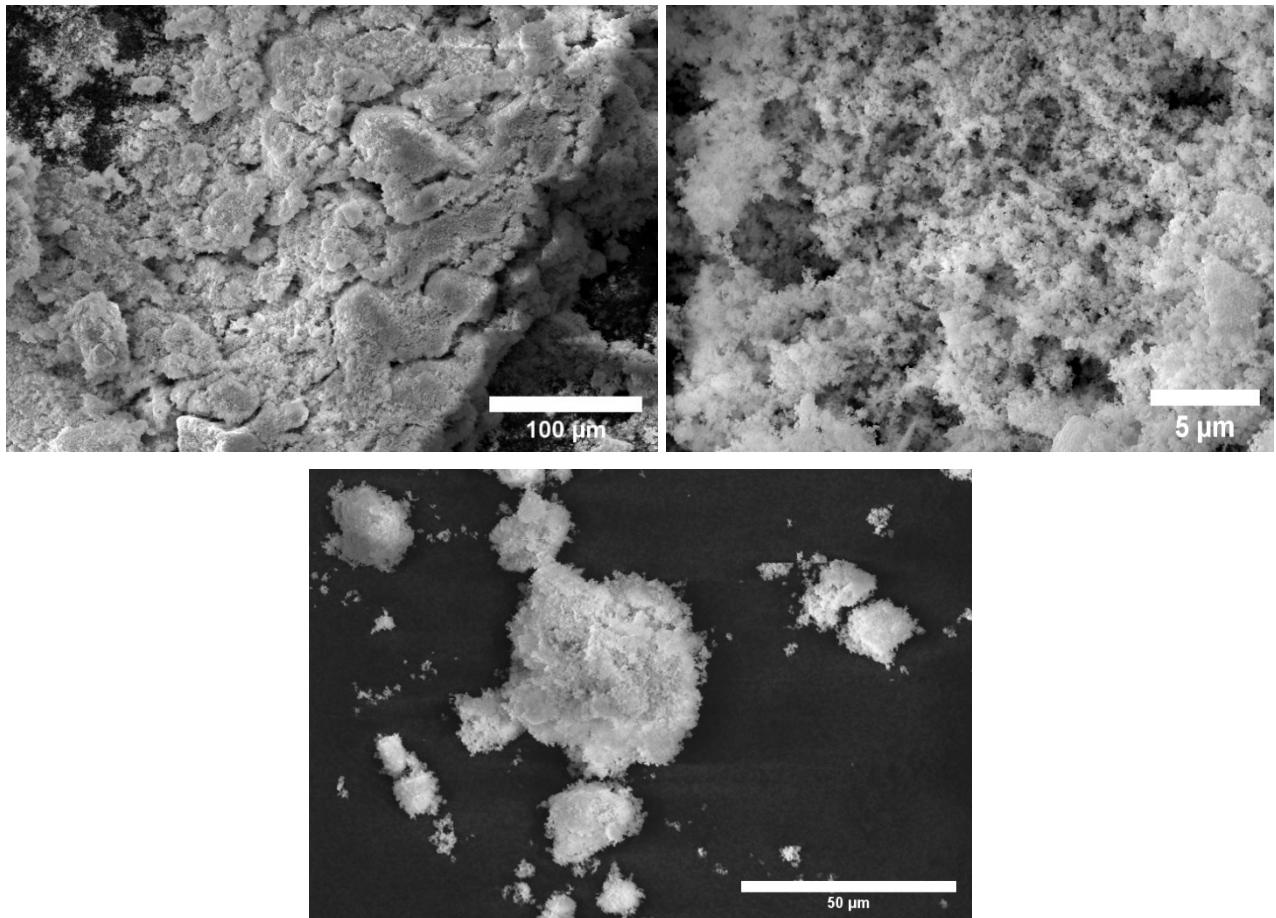


Abbildung 101: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$.

Tabelle 48: Elementzusammensetzung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ gemäß EDS-Analyse.

	W/ At.-%	Fe/ At.-%	O/ At.-%	W/Fe
theoretisch	17,0	11,0	70,0	1,5
Spot 1	13,6 ± 5,5	10,4 ± 4,1	76,0 ± 9,0	1,3
Spot 2	14,8 ± 5,6	11,1 ± 4,0	74,1 ± 9,1	1,3
Spot 3	13,7 ± 5,5	10,4 ± 4,1	75,9 ± 9,1	1,3

3.4.5 Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ mittels thermischer Analyse und Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie

Zur Überprüfung der thermischen Stabilität wurden simultane DSC/TG-Messungen sowie Hochtemperatur-Diffraktometrie unter verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Die DSC/TG-Messung in Luft und Argon-Atmosphäre sind in Abbildung 102 im Temperaturbereich von 25-700°C dargestellt. Dabei zeigte sich ein Massenverlust sowie ein breites endothermes Signal zwischen 100 °C und 150 °C, das dem Verlust von adsorbiertem Wasser zugeordnet werden kann. Bei 426 °C war ein weiteres endothermes Signal zu beobachten, das durch die Hochtemperatur-Diffraktometrie als Phasenumwandlung erklärt werden kann. Die Hochtemperatur-Diffraktogramme von Eisenwolframat in einem Temperaturbereich von 25-700 °C in 50 °C-Schritten in Luft und Stickstoff-Atmosphäre (Abbildung 103) zeigten eine Phasenumwandlung vom monoklinen ins orthorhombische Kristallsystem bei 450 °C durch das Verschwinden des Reflexes bei $26,5^\circ/2\theta$. Ab 700 °C erfolgte die Zersetzung zu den Verbindungen FeWO_4 und WO_3 . Das Diffraktogramm bei 25 °C in Stickstoff-Atmosphäre nach der Zersetzung in die Verbindungen FeWO_4 und WO_3 ist in Abbildung 104 dargestellt. Es lässt sich feststellen, dass Eisenwolframat, ähnlich wie Eisenmolybdat, eine Phasenumwandlung vom monoklinen zum orthorhombischen Kristallsystem aufweist. Desweiteren zeigte sich ab 700 °C eine Zersetzung in die Verbindungen FeWO_4 und WO_3 .

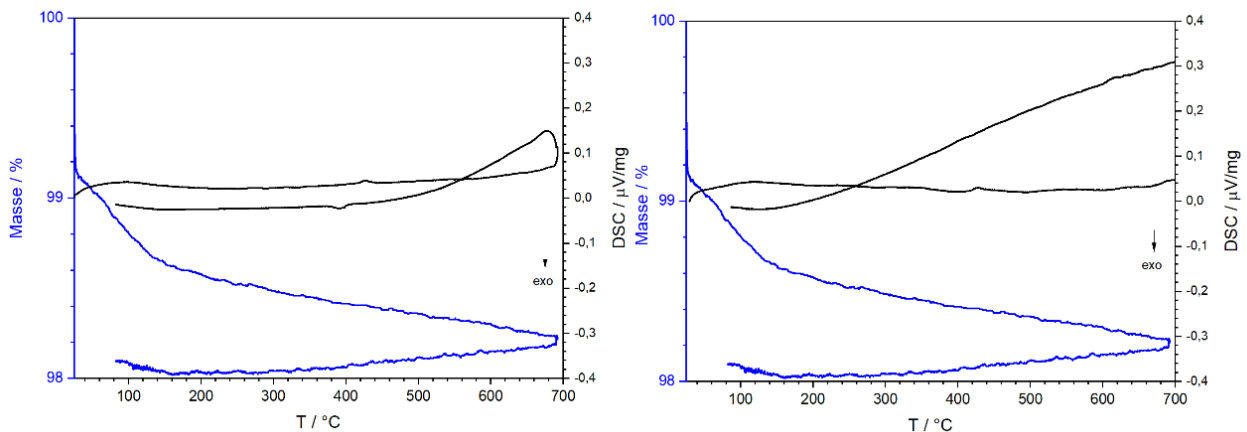


Abbildung 102: DSC/TG-Messung von Eisenwolframat in (links) Luft und (rechts) Argon-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 25-700 °C, blau: TG-Kurve, schwarz: DSC-Kurve.

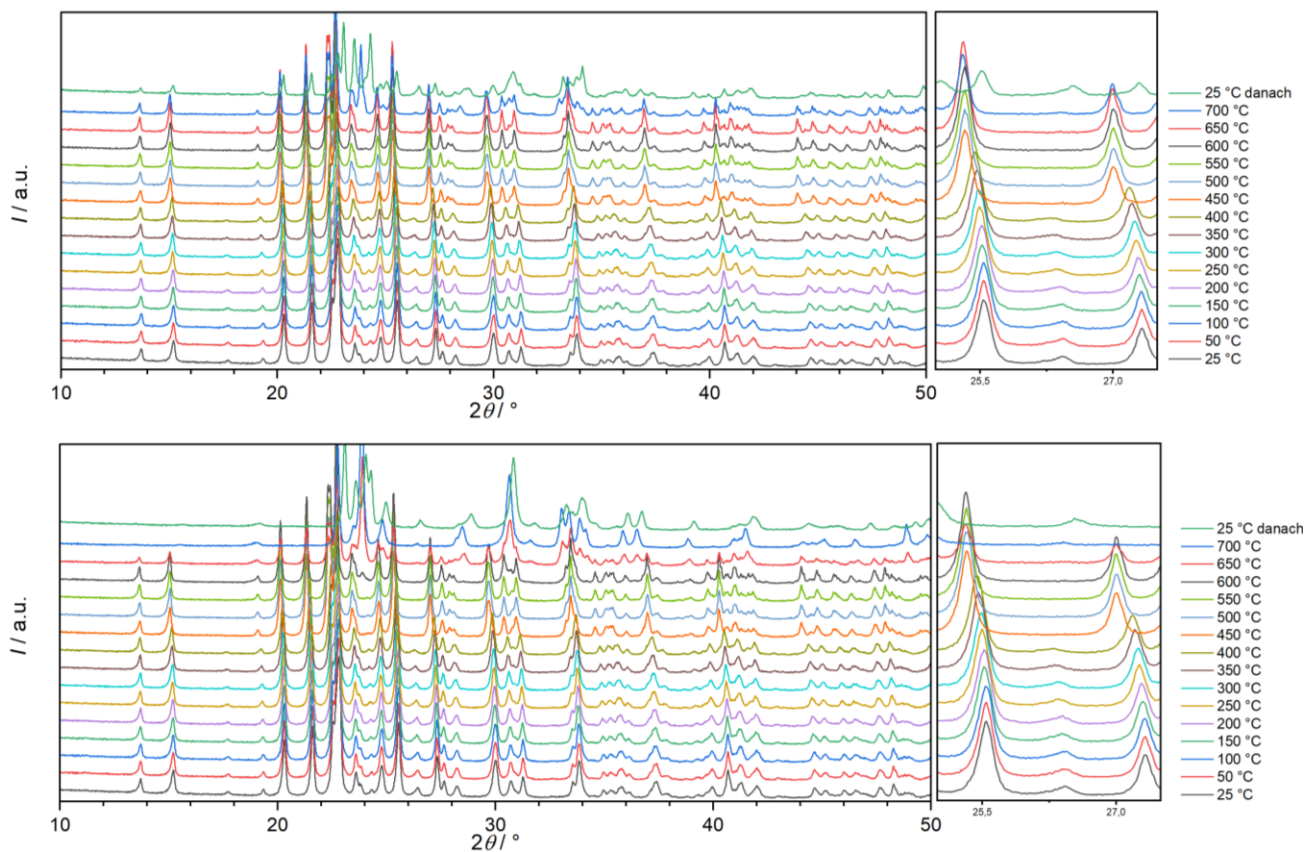


Abbildung 103: Hochtemperatur-Diffraktogramme von Eisenwolframat in (oben) Luft und (unten) Stickstoff-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 25-700 °C.

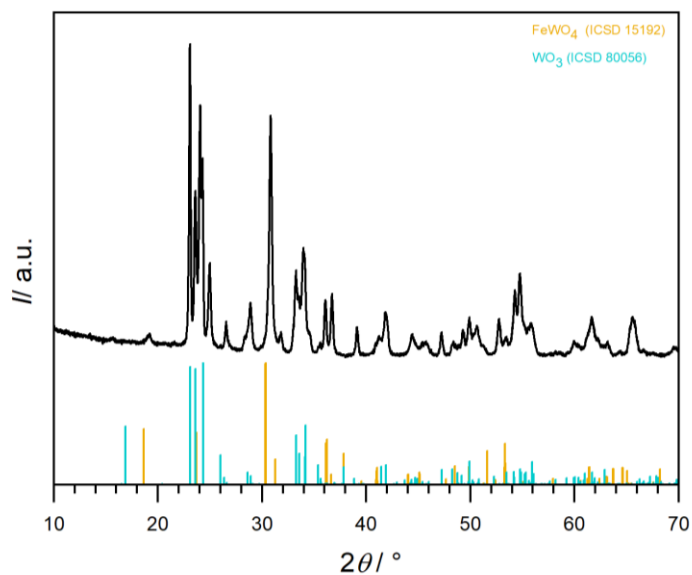


Abbildung 104: Diffraktogramm von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ nach HT-Diffraktometrie in Stickstoff-Atmosphäre bei 25 °C mit den Literaturdaten von FeWO_4 ^[138] (orange) und WO_3 ^[139] (cyan).

3.4.6 Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ mittels katalytischer Untersuchungen

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität und Selektivität von $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ bei der oxidativen Dehydrierung von Ethanol wurde die Katalysatorprobe im Rohrreaktor analysiert (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% He, kontinuierlicher Gasfluss). Aktivitäten und Selektivitäten wurden durch Analyse des Produktgemisches mittel GC/MS-Spektroskopie ermittelt. Die Umsetzung erfolgte jeweils isotherm bei Reaktionstemperaturen zwischen 200 °C und 300 °C, wobei der Temperaturbereich in 20 °C-Schritten untersucht wurde. Vor Beginn der Messserie wurden Reaktor und Katalysator im Reaktionsgemisch bei 280 °C für 14 Stunden vorbehandelt, wobei ein stationäres Verhalten zu beobachten war. Die Ergebnisse der Experimente bei den verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 105 dargestellt. Für jede Temperaturstufe wurden stabile Selektivitäten und Umsatz beobachtet.

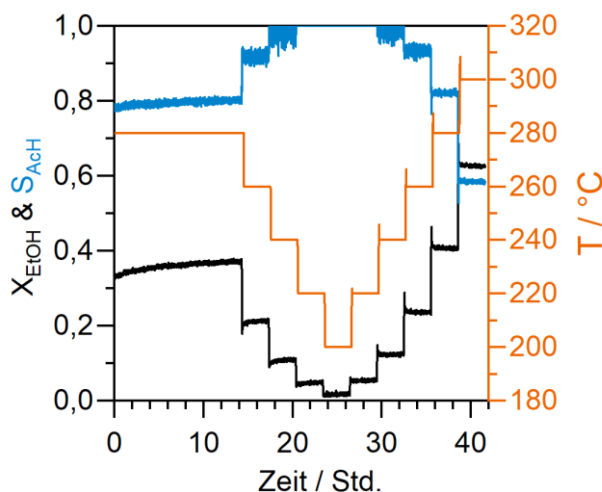


Abbildung 105: Untersuchung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethanol mit der Auftragung des Umsatzes von Ethanol (X_{EtOH} , schwarz) und der Selektivität zu Acetaldehyd (S_{AcH} , blau) gegen die Reaktionszeit, gezeigt für elf isotherme Messungen zwischen 200 °C und 300 °C. Die Werte für Umsatz und Selektivität wurden bei der Absenkung der Reaktionstemperatur mit weißen Kreisen dargestellt.

Abbildung 106 stellt die Ergebnisse der über einen isothermen Messbereich gemittelten stationären Aktivitäten und Selektivitäten für die untersuchten Temperaturstufen dar. Dabei war eine Abnahme der Aktivitäten und Selektivitäten für die untersuchten Temperaturstufen dar. Dabei war eine Abnahme der Aktivitäten und Selektivitäten nach erneuter Erhöhung der Reaktionstemperatur zu sehen. Diese Ergebnisse deuten auf eine geringe Stabilität des Katalysators hin. Neben Acetaldehyd als Hauptprodukt konnten Nebenprodukte, wie z.B. Ethen, Essigsäure und Ethylacetat nachgewiesen werden. Der Umsatz von Ethanol stieg mit zunehmender Temperatur an, während die Selektivität zu Acetaldehyd abnahm. Bei einer Temperatur von 280 °C zeigte Eisenwolframat als Katalysator für die oxidative Dehydrierung

von Ethanol eine Aktivität $Y_{\text{AcH}} = 32,6 \%$ mit einer Selektivität $S_{\text{AcH}} = 80,2 \%$ und einem Umsatz $X_{\text{EtOH}} = 40,7 \%$ auf.

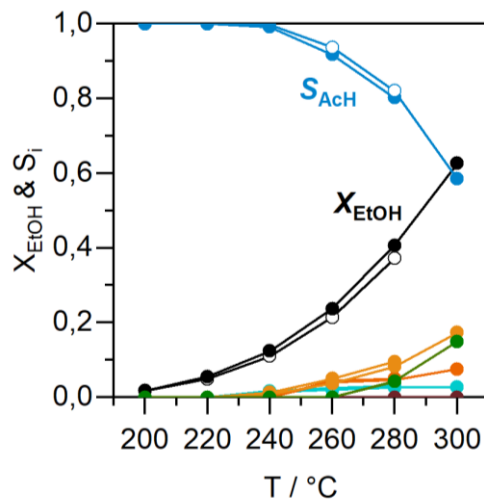


Abbildung 106: Umsatz von Ethanol (X_{EtOH} , schwarz) und Selektivität zu Acetaldehyd (S_{AcH} , blau), Ethen (S_{Ethen} , grün) und CO_x (S_{COx} , orange), Essigsäure (braun), Ethylacetat (cyan), gemittelt jeweils über isotherme Messungen pro Stufe, aufgetragen gegen die Reaktionstemperaturen bei Verwendung von Eisenwolframat als Katalysator für Ethanol-ODH.

In Tabelle 49 sind die Selektivitäten, die Umsätze und die Aktivitäten von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ aufgeführt. Daraus ist ersichtlich, dass Eisenwolframat eine erheblich niedrigere Aktivität für die oxidative Dehydrierung von Ethanol aufweist.

Tabelle 49: Selektivitäten, Umsätze und Aktivitäten bei 280 °C von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ für die Ethanol-ODH.

Probe	Selektivität $S_{\text{AcH}} / \%$	Umsatz $X_{\text{EtOH}} / \%$	Aktivität $Y_{\text{AcH}} / \%$
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	96,5	93,5	90,3
$\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$	80,2	40,7	32,6

3.4.7 Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ nach der Umsetzung mit Ethanol

Nach der Untersuchung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethanol erfolgte eine Röntgenbeugungsanalyse, um die Stabilität des Katalysators zu bewerten. Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 107) vor und nach der Katalyse zeigen keine erkennbaren Veränderungen. Es konnten weder Fremdreflexe, noch Änderungen in den Intensitäten identifiziert werden. Es wurde beobachtet, dass Eisenwolframat unter katalytischen Bedingungen stabil war.

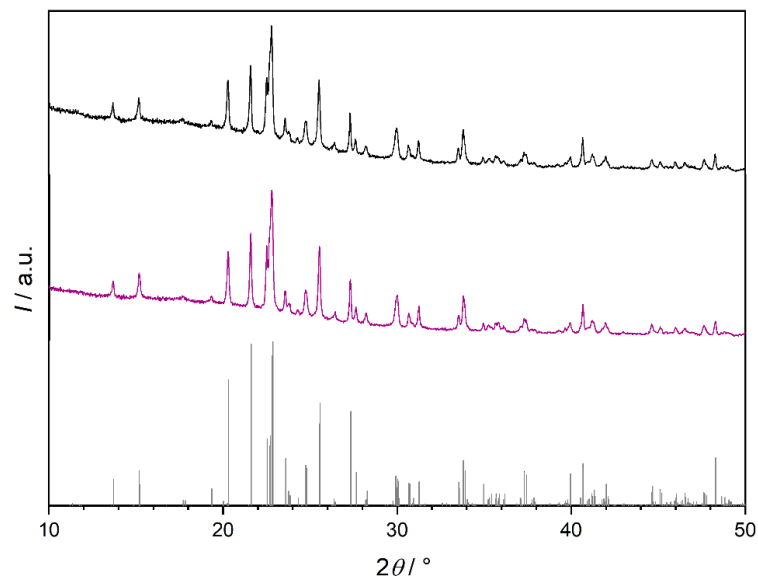


Abbildung 107: Röntgenpulverdiffraktogramm von Eisenmolybdat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ vor (schwarz) und nach der Katalyse (lila) mit den Literaturdaten^[129] (grau).

3.4.8 Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ mittels *in situ*-Diffraktometrie

Für die strukturelle Charakterisierung von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ wurde die *in situ*-Diffraktometrie während der Ethanol-ODH eingesetzt. Hierbei wurde die Probe unter verschiedenen Programmen untersucht (siehe Tabelle 21 und Tabelle 22). Zu Beginn wurde das Standardprogramm (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2) gewählt, das den Bedingungen des isothermen Experiment im Strömungsrohr entspricht. Abbildung 108 stellt die *in situ*-Diffraktogramme von Eisenwolframat dar, wobei keine erkennbaren Veränderungen in den Diffraktogrammen beobachtet werden.

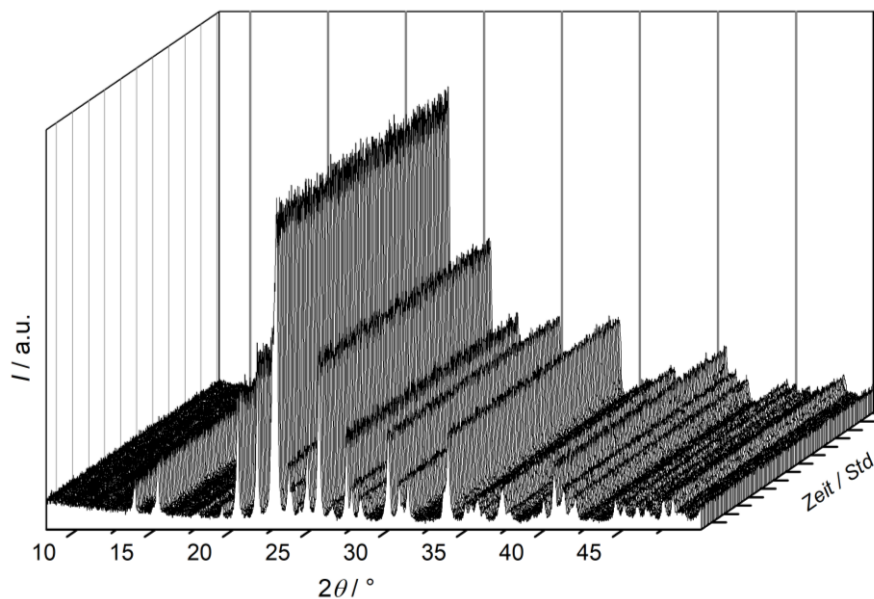


Abbildung 108: *In situ*-Diffraktogramme von Eisenwolframat unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O_2 , 85 Vol% N_2 , Standardprogramm) bei 280 °C.

Für eine detaillierte Analyse ist in Abbildung 109 ein Vergleich der *in situ*-Diffraktogramme zwischen der ersten und letzten Messung dargestellt. Es waren keine Änderungen in den Reflexintensitäten oder das Auftreten von Fremdreflexe unter den Standardprogramm feststellbar. Demnach zeigte Eisenwolframat eine Stabilität über einen Zeitraum von 17 Stunden unter dem Standardprogramm.

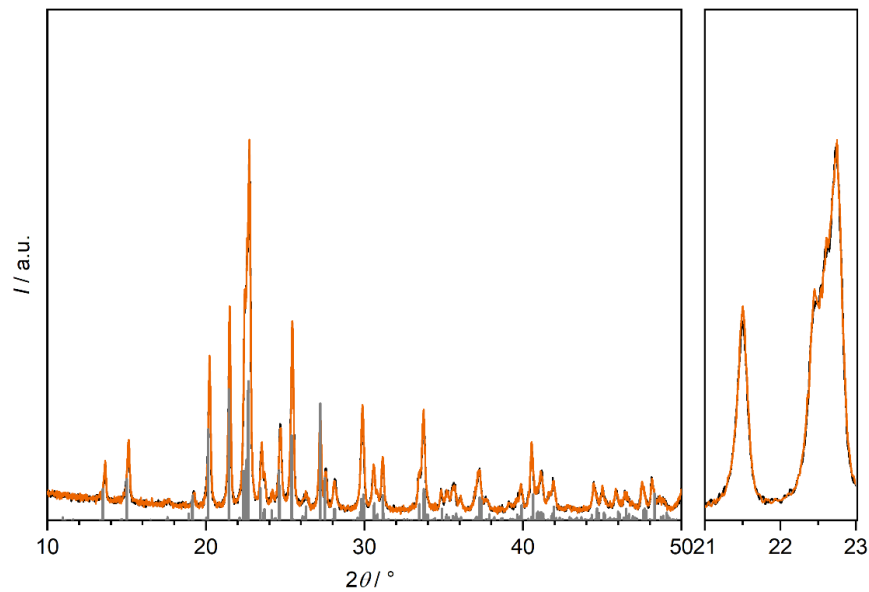


Abbildung 109: *In situ*-Diffraktogramm der ersten (schwarz) und letzten Messung (orange) von Eisenwolframat unter dem Standardprogramm (5 Vol% EtOH, 10 Vol% O₂, 85 Vol% N₂, 280 °C) mit den Literaturdaten von Fe₂(WO₄)₃^[129] (grau).

Darüber hinaus sollte durch Reduzierung des Sauerstoffgehaltes auf 1 Vol% eine strukturelle Veränderung von Eisenwolframat induziert werden. Hierfür wurde die Variation 8 angewendet (360 °C, 5 Vol% EtOH, 1 Vol% O₂ und 94 Vol% N₂). In Abbildung 110 werden das erste und letzte Diffraktogramm im Rahmen der *in situ*-Messung unter diesen Bedingungen miteinander verglichen. Bis zu einer Temperatur von 360 °C sind keine Veränderungen in den Diffraktogrammen erkennbar und es kann keine Entstehung von Reduktionsprodukten beobachtet werden.

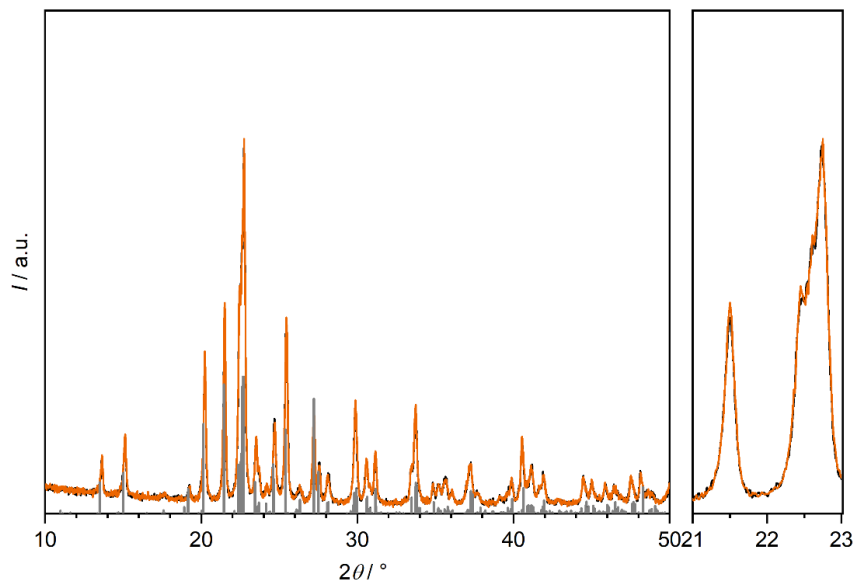


Abbildung 110: *In situ*-Diffraktogramm der ersten (schwarz) und letzten Messung (orange) von Eisenwolframat unter Variation 8 mit den Literaturdaten von Fe₂(WO₄)₃^[129] (grau).

Daher wurde der Temperaturbereich erweitert und es erfolgte eine Messung im Bereich von 280 bis 400 °C unter reaktiven Bedingungen. Die *in situ*-Diffraktogramme von Eisenwolframat unter Variante 8 sind in Abbildung 111 abgebildet. Es wurde beobachtet, dass ab 380 °C eine strukturelle Veränderung auftritt, die die Reduktion zu FeWO_4 , WO_3 und Fe_2O_3 zeigt.

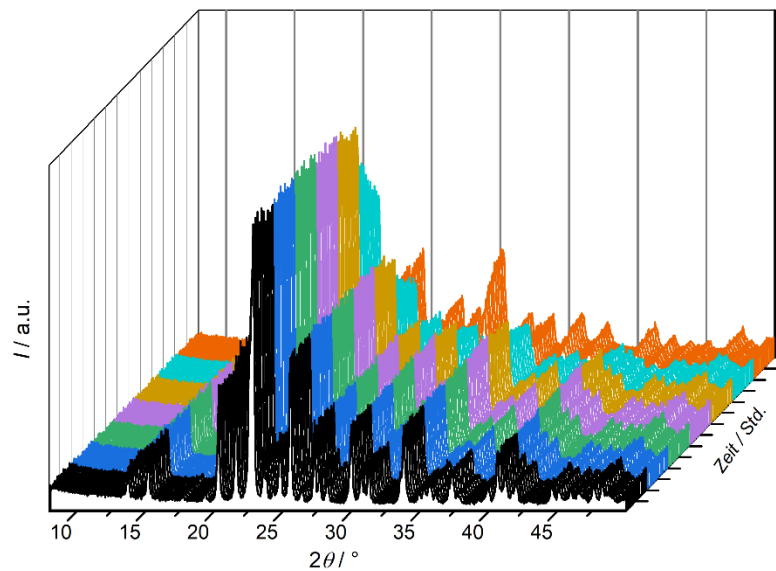


Abbildung 111: *In situ*-Diffraktogramme von Eisenwolframat unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 und 94 Vol% N_2) im Temperaturbereich 280 (schwarz) – 400 °C (orange) in 20 °C-Schritten.

Für eine detaillierte Untersuchung wurden die letzten *in situ*-Diffraktogramme bei 280, 380 und 400 °C in Abbildung 112 dargestellt. Beim Vergleich der Diffraktogramme bei 280 °C und 380 °C wurde eine Abnahme der Intensität der Eisenwolframat-Reflexe festgestellt, während zusätzliche Reflexe bei $18,6^\circ/2\theta$ und $30,3^\circ/2\theta$ erschienen, die der Verbindung FeWO_4 zuzuordnen sind. Ab 400 °C sind zusätzlich Reflexe von Wolframoxid WO_3 und Eisenoxid Fe_2O_3 erkennbar. Zudem wurde die ausgebaute Probe *ex situ* mittels Röntgenpulverdiffraktometrie vermessen. Das *ex situ*-Diffraktogramm von reduziertem Eisenwolframat ist in Abbildung 113 gezeigt. Nach der Reduktion bei 400 °C waren Reflexe von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ sowie der Reduktionsprodukte FeWO_4 , WO_3 und Fe_2O_3 erkennbar.

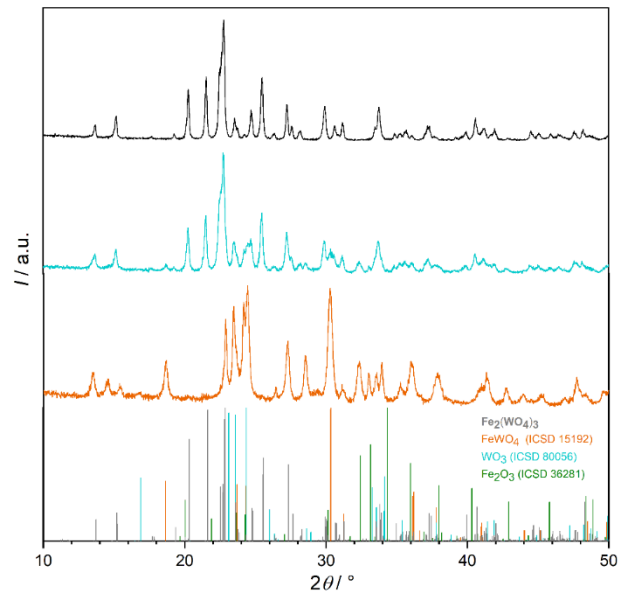


Abbildung 112: *In situ*-Diffraktogramm von Eisenwolframat unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 und 94 Vol% N_2) bei 280 °C (schwarz), 380 °C (türkis), 400 °C (orange) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ^[129] (grau), FeWO_4 ^[138] (orange), WO_3 ^[139] (cyan) und Fe_2O_3 ^[140] (grün).

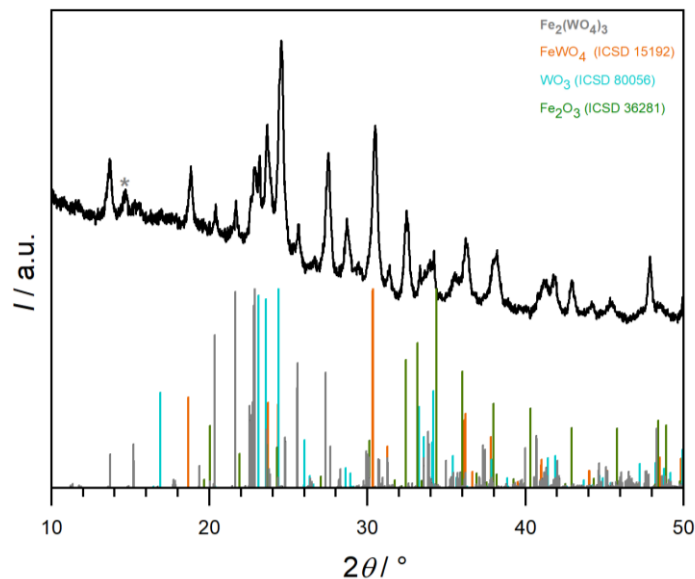


Abbildung 113: *Ex situ*-Diffraktogramm von Eisenwolframat nach der Behandlung unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 und 94 Vol% N_2) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ^[129] (grau), FeWO_4 ^[138] (orange), WO_3 ^[139] (cyan) und Fe_2O_3 ^[140] (grün).

Durch Veränderung des Gasstroms wurde versucht FeWO_4 wieder zu $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ zu oxidieren. Dazu wurde zuerst mittels *in situ*-Diffraktometrie, Messprogramm Variante 8 (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 , 94 Vol% N_2) bei 400 °C, die Reduktion von $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ zu FeWO_4 , WO_3 und Fe_2O_3 analysiert. Anschließend wurde die Oxidation mit 100 Vol% Luft in einem Temperaturbereich von 440 bis 500 °C untersucht. In Abbildung 114 sind die Diffraktogramme während des Sprungexperiments dargestellt. Unter reduktiven

Bedingungen wurde eine Reduktion von $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ zu FeWO_4 , WO_3 und Fe_2O_3 beobachtet. Hingegen war unter oxidativen Bedingungen keine Oxidation von FeWO_4 , WO_3 und Fe_2O_3 zu $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ erkennbar. Ein Vergleich der beiden Diffraktogramme in Abbildung 116 zeigt keine ersichtlichen Veränderungen. Im gewählten Temperaturbereich war eine Reoxidation FeWO_4 , WO_3 und Fe_2O_3 zu $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ nicht möglich.

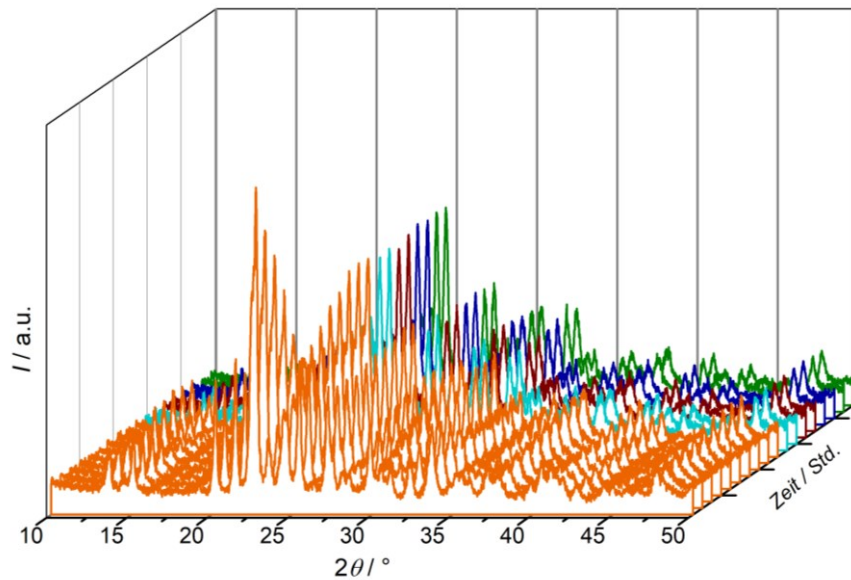


Abbildung 114: *In situ*-Diffraktogramm von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 und 94 Vol% N_2) bei 400 °C (orange) sowie anschließende Reoxidation in 100 Vol% Luft bei 440 °C (cyan), 460 °C (braun), 480 °C (blau) und 500 °C (grün).

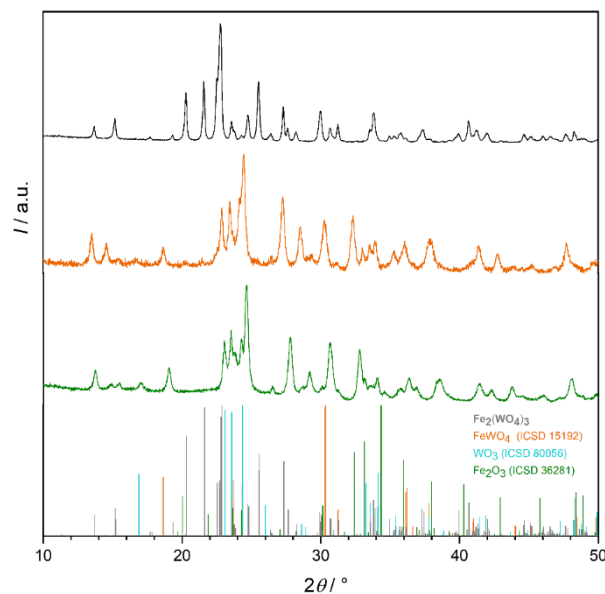


Abbildung 115: *In situ*-Diffraktogramm von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ bei 25 °C (schwarz) unter reaktiven Bedingungen (5 Vol% EtOH, 1 Vol% O_2 und 94 Vol% N_2) bei 400 °C (orange) und nach den Sprungexperiment bei 25 °C (grün) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ^[129] (grau), FeWO_4 ^[138] (orange), WO_3 ^[139] (cyan) und Fe_2O_3 ^[140] (grün).

3.4.9 Schlussfolgerungen

Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ wurde umfassend untersucht, insbesondere hinsichtlich seiner strukturellen Eigenschaften und katalytischen Aktivität. *In situ*-Diffraktometrie wurde verwendet, um Veränderungen in der Struktur während der Katalyse zu verfolgen. In *in situ*-Experimenten unter reduzierenden Bedingungen war eine Reduktion erst ab 380 °C erkennbar. Bei 400 °C konnten Reflexe von Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ sowie der Reduktionsprodukte FeWO_4 , WO_3 und Fe_2O_3 beobachtet werden. Des Weiteren wurde die Stabilität des Katalysators unter verschiedenen Bedingungen, einschließlich Sprungexperimenten, bewertet. In Sprungexperimenten konnte keine Reoxidation in dem Temperaturbereich von 440 bis 500 °C erzielt werden.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen, die in der Literatur getroffene Aussage über die Tendenz zur Reduktion von Molybdaten im Vergleich zu Wolframat. ^[129] Molybdän weist eine Elektronegativität von 2,16 auf, während Wolfram eine Elektronegativität von 2,36 aufweist. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass sich Eisenwolframat erst bei höheren Temperaturen reduzieren lässt. Bisher gab es keine umfassende Erforschung der Verwendung von Eisenwolframat als Katalysator für die Ethanol-ODH. Ergebnisse aus der Literatur zur Methanol-ODH legen nahe, dass Eisenwolframat im Vergleich zu Eisenmolybdat eine niedrigere Aktivität aufweist. ^[129] In isothermen katalytischen Untersuchungen zeigte Eisenwolframat einen geringeren Umsatz und Selektivität zu Acetaldehyd im Vergleich zu Eisenmolybdat. Die Aktivität von Eisenwolframat liegt dabei etwa dreimal unter der von Eisenmolybdat. Trotz dieser Unterschiede zeigte das Diffraktogramm nach der katalytischen Untersuchung, dass Eisenwolframat eine hohe Stabilität aufweist.

Insgesamt liefert die Untersuchung von Eisenwolframat wertvolle Erkenntnisse über seine Strukturänderungen und katalytische Aktivität, was wichtige Informationen für potenzielle Anwendungen in katalytischen Prozessen bereitstellt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit widmete sich den Untersuchungen von Eisen(III)molybdaten und Eisen(III)wolframaten als potenzielle Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von (Bio-)Ethanol. Der Schwerpunkt lag dabei auf *in situ*-diffraktometrischen Analysen dieser Verbindungen während der oxidativen Dehydrierung von Ethanol. Zusätzlich erfolgte die Charakterisierung der Proben durch thermische Analyse, FT-Infrarotspektroskopie und Raman-Spektroskopie. Es wurden katalytische Studien in einem Strömungsrohr mit nachgeschalteter Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung durchgeführt.

Der erste Teil dieser Arbeit behandelte die Synthese von Eisen(III)molybdat $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels Fällungsreaktion. Die REM-Aufnahmen zeigten sphärische Partikel mit einer Größe von 2 bis 8 μm . Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie und thermischer Analyse zeigten, dass es wie erwartet bei 500 °C zu einer Phasenumwandlung vom monoklinen ins orthorhombische Kristallsystem kam. Die ermittelte katalytische Aktivität ($6,71 \text{ mmol}_{\text{AcH}} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}$) und Selektivität ($S_{\text{AcH}} = 96,8 \%$) bei der Umwandlung zu Acetaldehyd sowie die stabile Performance unter Reaktionsbedingungen bei 280 °C zeigen, dass dieser Katalysator vielversprechend für die oxidative Dehydrierung von Ethanol ist. Trotz eines mittels XPS nachgewiesenen Molybdänverlusts an der Oberfläche zeigten volumensensitive Charakterisierungsmethoden (Röntgendiffraktometrie, ICP-OES, REM/EDS, Raman- und Mössbauer-Spektroskopie) keine Veränderungen des Katalysators. Langzeitstabilitätsexperimente ergaben nach 45 Stunden eine Desaktivierung und die Bildung von Reduktionsprodukten MoO_2 und $\beta\text{-FeMoO}_4$. Mittels *in situ*-Diffraktometrie zeigte sich bei Variation des Sauerstoffgehaltes und Temperatur eine Reduktion zu MoO_2 und $\beta\text{-FeMoO}_4$. Durch Behandlung mit Luft oder Sauerstoff bei 450 °C konnte β -Eisenmolybdat wieder zu $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ oxidiert werden. Allerdings zeigte sich danach eine Abnahme der Selektivität und Aktivität des Katalysators. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Reduktion zwar reversibel ist, jedoch im Zuge dessen irreversible Änderungen auftreten, die zu einer verminderten Aktivität führen.

Erstmals wurden *operando*-Experimente durchgeführt, die *in situ*-diffraktometrische Untersuchungen mit der Messung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren verknüpften. Eine hohe Selektivität zu Formaldehyd und ein Umsatz von Ethanol wurde bei 280 °C beobachtet. Bei 360 °C erfolgte eine Oxidation zu CO und CO_2 .

Der nächste Abschnitt dieser Arbeit befasste sich mit der Untersuchung $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, welches durch unterschiedliche Synthesemethoden hergestellt wurde. Die Synthese erfolgte über Fällungsreaktion, Sol-Gel-Synthese, Festkörperreaktion oder Hydrothermalreaktion. Die Produkte zeigten eine Abhängigkeit

der Partikelmorphologie von der Synthesemethode. Katalytische Untersuchungen offenbarten eine Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Synthesemethode. Eine geringe BET-Oberfläche hat einen negativen Einfluss auf die Aktivität und den Umsatz. Eine geringere Stabilität wurde bei den Proben beobachtet, die mittels Festkörperreaktion und Hydrothermalsynthese synthetisiert wurden.

Im System $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ wurde der Einfluss von Molybdänoxid auf die katalytischen Eigenschaften untersucht. In der katalytischen Performance konnten keine signifikanten Unterschiede mit zunehmendem Molybdänoxid-Gehalt der Proben festgestellt werden. Alle Proben zeigten erst mit Variation der Temperatur und des Sauerstoffgehalts ein Reduktionsverhalten. Anders als bei reinen Eisen(III)molybdat-Proben wurde eine Abnahme der Intensität der Molybdänoxid-Reflexe beobachtet. Die Anwesenheit von Molybdänoxid schützt Eisen(III)molybdat vor der Reduktion.

Im letzten Teil der Arbeit wurde Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ in Hinblick auf den Einsatz als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethanol evaluiert. $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ wurde mittels Fällung synthetisiert. Röntgenpulverdiffraktometrie, energiedispersive Röntgenspektroskopie sowie Rasterelektronenmikroskopie wurden genutzt, um die Reinheit, Zusammensetzung und Morphologie der Proben zu untersuchen. Mittels HT-Röntgenpulverdiffraktometrie und thermischer Analyse konnte bei 400 °C eine Phasenumwandlung vom monoklinen ins orthorhombische Kristallsystem sowie oberhalb 700 °C die Zersetzung beobachtet werden. Im Vergleich zu den Eisenmolybdaten zeigte sich für Eisenwolframat $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ eine geringere Aktivität ($Y_{\text{AcH}} = 36,6 \%$) und Selektivität ($S_{\text{AcH}} = 58,5 \%$) bei der Reaktion von Ethanol zu Acetaldehyd. *In situ*-Untersuchungen zeigten über 400 °C eine Reaktion zu FeWO_4 , WO_3 und Fe_2O_3 .

In dieser Arbeit wurden wertvolle Erkenntnisse zu Fe-Mo- und Fe-W-Oxiden gewonnen. Die Untersuchungen der Eisenmolybdate als potenzielle Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethanol wurde erstmals im Detail erforscht. Es wurde gezeigt, dass sowohl einphasiges Eisen(III)molybdat als auch ein $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ -Gemisch mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 2,2:1 Potenzial für Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethanol aufweisen. Eine besonders hohe Stabilität wie $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ mit einem Mo:Fe-Verhältnis von 2,2:1 auf, da Molybdänoxid Eisen(III)molybdat vor der Reduktion schützt. Durch Kombination der Analysetechniken konnte eine umfassende Charakterisierung von den Katalysatorproben vor und nach der katalytischen Umsetzung von Ethanol und Methanol erfolgen, wodurch Veränderungen sichtbar gemacht wurden. Für die zukünftige Anwendung von Eisen(III)molybdat als Katalysator sollte untersucht werden, ob sich durch Anpassung der Syntheseparameter die katalytischen Eigenschaften verbessern lassen. Auch eine Übertragung auf ein Trägermaterial in Form eines inertes Pulvers oder Schüttgut für die industrielle

Anwendung wäre zu untersuchen. Zukünftige Forschung könnte sich auf Oberflächenvorgänge unter Verwendung von Mössbauer- und Raman-Spektroskopie sowie Elektronenenergieverlust-Spektroskopie konzentrieren. Desweiteren wären Studien zu gemischten Eisenmetallat-Systemen mit Vanadium, Molybdän und Wolfram als heterogene Katalysatoren für die Ethanol-ODH von großem Interesse.

5 Literaturverzeichnis

- [1] R. Schlögl, *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 6550.
- [2] R. Schlögl, *Angewandte Chemie* **2015**, 127, 4512.
- [3] P. Bajpai, *Developments in Bioethanol*, Springer Nature Singapore Pte Ltd., **2021**, 209-214.
- [4] F. Gattermayer, *Ethanol – Ein weltweiter Überblick*, I. Darnhofer, C. Walla, H.K. Wytrzens, Wien, **2006**, 145 -164
- [5] A. Mohsenzadeh, A. Zamani, M. J. Taherzadeh, *ChemBioEng Reviews* **2017**, 4, 75.
- [6] Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft BDB, *Biokraftstoff-Regelungen in Europa* <https://www.bdbe.de/daten/bioethanol-weltweit>, letzter Zugriff: **3.12.2022**
- [7] N. Schmitz, *TATuP-Zeitschrift für Technikfolgenabschätzung in Theorie und Praxis* **2006**, 15, 16.
- [8] J. M. Tatibouet, *Applied Catalysis A: General* **1997**, 148, 213.
- [9] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. M. Bolt, K. Golka, *Acetaldehyde*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**.
- [10] C. Le Berre, P. Serp, P. Kalck, G. P. Torrence, *Acetic Acid*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1-29.
- [11] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, John Wiley & Sons, **2007**.
- [12] Statista Research Department, *Global acetaldehyde market volume 2015-2029*, <https://www.statista.com/statistics/1245235/acetaldehyde-market-volume-worldwide/>, letzter Zugriff: **29.11.2022**.
- [13] R. Jira, *Angewandte Chemie* **2009**, 121, 9196.
- [14] K. Routray, W. Zhou, C. J. Kiely, I. E. Wachs, *ACS Catalysis* **2010**, 1, 54.
- [15] M. Cozzolino, R. Tesser, M. Di Serio, P. D'Onofrio, E. Santacesaria, *Catalysis Today* **2007**, 128, 191.
- [16] T. Andrushkevich, V. Kaichev, Y. A. Chesalov, A. Saraev, V. Bukhtiyarov, *Catalysis Today* **2017**, 279, 95.
- [17] B. Kilos, A. T. Bell, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 2830.
- [18] H. Nair, J. E. Gatt, J. T. Miller, C. D. Baertsch, *Journal of Catalysis* **2011**, 279, 144.
- [19] A. Malmusi, J. V. Ochoa, T. Tabanelli, F. Basile, C. Lucarelli, S. Agnoli, F. Carraro, G. Granozzi, F. Cavani, *Applied Catalysis A: General* **2019**, 570, 139.
- [20] M. Schumann, Dissertation, *Partialoxidation von Methanol zu Formaldehyd an geträgerten Vanadium-Antimon-Oxid-Katalysatoren-Untersuchungen zum Einfluss des Trägermaterials*, Technische Universität Darmstadt, **2016**.
- [21] V. I. Sobolev, K. Y. Koltunov, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1143.
- [22] L. E. Briand, A. M. Hirt, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* **2001**, 202, 268.
- [23] J. Berg, Dissertation, *Kupfer als Katalysator für Partialoxidationen. Untersuchungen mit instationären kinetischen Methoden*, TU Darmstadt **2009**.
- [24] C. H. Christensen, B. Jørgensen, J. Rass-Hansen, K. Egeblad, R. Madsen, S. K. Klitgaard, S. M. Hansen, M. R. Hansen, H. C. Andersen, A. Riisager, *Angewandte Chemie* **2006**, 118, 4764.
- [25] S. Prosch, Dissertation, *Untersuchungen zur oxidativen Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd an polymerabgeleiteten Kohlenstoffkatalysatoren*, TU Darmstadt **2021**.
- [26] F. Herold, S. Prosch, N. Oefner, K. Brunnengräber, O. Leubner, Y. Hermans, K. Hofmann, A. Drochner, J. P. Hofmann, W. Qi, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60, 5898.
- [27] H. Adkins, W. R. Peterson, *Journal of the American Chemical Society* **1931**, 53, 1512.
- [28] A. Andersson, J. Holmberg, R. Häggblad, *Topics in Catalysis* **2016**, 59, 1589.
- [29] J. E. Gatt, H. Nair, C. D. Baertsch, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 99, 127.
- [30] V. Srihari, D. S. Viswanath, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1982**, 32, 868.
- [31] K.-a. Thavornprasert, B. de la Goublaye de Ménorval, M. Capron, J. Gornay, L. Jalowiecki-Duhamel, X. Sécordel, S. Cristol, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, *Biofuels* **2012**, 3, 25.
- [32] T. Oeser, *Kristallstrukturanalyse durch Röntgenbeugung: Spektroskopiekurs kompakt*, Springer-Verlag, **2019**.

- [33] R. E. Dinnebier, S. J. Billinge, *Powder diffraction: theory and practice*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2008**.
- [34] L. Spieß, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, 3, Springer, Wiesbaden **2019**.
- [35] *WinXPOW 1.10*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2002**.
- [36] *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, Karlsruhe, **2022**.
- [37] *Topas V4. 2.*, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, **2009**.
- [38] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer New York, **2009**.
- [39] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 65.
- [40] D. Ambrose, C. Sprake, *Journal of Chemical Thermodynamics* **1970**, 2, 631.
- [41] A.-K. Elger, Dissertation, *Zinndioxid und Cerdioxid als Ethanol-Gassensoren*, TU Darmstadt **2021**.
- [42] *OPUS 7.1*, Bruker Optik GmbH **2013**.
- [43] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [44] Y. Leng, *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2013**.
- [45] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [46] D. S. Moore, *Molecular Spectroscopy of Dynamically Compressed Materials*, Springer Nature, **2022**.
- [47] Y. Yoshida, G. Langouche, *Mössbauer spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [48] P. Gütlich, *Chemie in unserer Zeit* **1970**, 4, 133.
- [49] K. Lagarec, D. G. Rancourt, *Recoil-Mössbauer spectral analysis software for Windows*, University of Ottawa, Kanada **1998**.
- [50] G. W. Ehrenstein, *Mikroskopie: Lichtmikroskopie, Polarisierung, Rasterkraftmikroskopie, Floureszenzmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie*, Carl Hanser Verlag München **2020**.
- [51] H. Biermann, L. Krüger, *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*, Wiley-VCH, **2014**.
- [52] S. Kühl, A. Linnemann, M. Thaler, I. Bert, S. Lenz, *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie*, Eugen Ulmer, Stuttgart **2017**.
- [53] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [54] G. W. Ehrenstein, *Thermische Analyse* Carl Hanser Verlag München, **2020**.
- [55] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse, 1*, Springer Berlin, **1989**.
- [56] M. Lepple, Dissertation, *Kupfer- und Eisenoxide als Konversions-Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien: Thermodynamische und Elektrochemische Untersuchungen*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2015**.
- [57] W. Reschetilowski, *Einführung in die heterogene Katalyse*, Springer, **2015**.
- [58] N. Oefner, F. Heck, M. Dürl, L. Schumacher, H. Khatoun Siddiqui, U. I. Kramm, C. Hess, A. Möller, B. Albert, B. J. Etzold, *ChemCatChem* **2022**, 14, e202101219.
- [59] G. H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie: Grundlagen Verfahrenstechnischer Anlagen*, Wiley-VCH Weinheim **2004**.
- [60] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60, 309.
- [61] I. Wawata, Dissertation, *Methanol oxidation on molybdenum oxide catalysts*, Cardiff University, **2015**.
- [62] K. V. Raun, Dissertation *Understanding the Deactivation of the Iron Molybdate Catalyst and its Influence on the Formox Process*, TU Dänemark **2018**.
- [63] A. Stiles, T. Koch, M. Dekker, *Catalyst Manufacture*, Taylor & Francis Group, New York, **1995**.
- [64] G. Kolovertnov, G. Boreskov, V. Dzisko, B. Popov, D. Tarasova, G. Belugina, *Kinetics and Catalysis* **1965**, 6, 950.
- [65] A. M. Beale, S. D. Jacques, E. Sacaliuc-Parvalescu, M. G. O'Brien, P. Barnes, B. M. Weckhuysen, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 363, 143.
- [66] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, *Catalysis Reviews* **2005**, 47, 125.

- [67] G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, A. Hilt, *Formaldehyde, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [68] N. Pernicone, F. Lazzerin, G. Liberti, G. Lanzavecchia, *Journal of Catalysis* **1969**, *14*, 293.
- [69] M. I. I. Malik, N. Abatzoglou, I. E. E. Achouri, *Catalysts* **2021**, *11*, 893.
- [70] A. Andersson, M. Hernelind, O. Augustsson, *Catalysis Today* **2006**, *112*, 40.
- [71] K. I. Ivanov, D. Y. Dimitrov, *Catalysis Today* **2010**, *154*, 250.
- [72] A. Gaur, M. Schumann, K. V. Raun, M. Stehle, P. Beato, A. D. Jensen, J. D. Grunwaldt, M. Høj, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4871.
- [73] A. Gaur, M. Stehle, K. V. Raun, J. Thrane, A. D. Jensen, J.-D. Grunwaldt, M. Høj, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 11713.
- [74] K. V. Raun, J. Johannessen, K. McCormack, C. C. Appel, S. Baier, M. Thorhauge, M. Høj, A. D. Jensen, *Chemical Engineering Journal* **2019**, *361*, 1285.
- [75] K. V. Raun, L. F. Lundegaard, J. Chevallier, P. Beato, C. C. Appel, K. Nielsen, M. Thorhauge, A. D. Jensen, M. Høj, *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8*, 4626.
- [76] M. G. O'Brien, A. M. Beale, S. D. Jacques, B. M. Weckhuysen, *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 1400.
- [77] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, L. Hilaire, *Chemical engineering science* **2003**, *58*, 1315.
- [78] M. Bowker, A. F. Carley, M. House, *Catalysis Letters* **2007**, *120*, 34.
- [79] B. R. Yeo, G. J. Pudge, K. G. Bugler, A. V. Rushby, S. Kondrat, J. Bartley, S. Golunski, S. H. Taylor, E. Gibson, P. P. Wells, *Surface Science* **2016**, *648*, 163.
- [80] M. P. House, A. F. Carley, R. Echeverria-Valda, M. Bowker, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 4333.
- [81] M. Bowker, R. Holroyd, M. House, R. Bracey, C. Bamroongwongdee, M. Shannon, A. Carley, *Topics in Catalysis* **2008**, *48*, 158.
- [82] C. Brookes, P. P. Wells, N. Dimitratos, W. Jones, E. K. Gibson, D. J. Morgan, G. Cibin, C. Nicklin, D. Mora-Fonz, D. O. Scanlon, *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 26155.
- [83] M. Carbucicchio, F. Trifiro, *Journal of Catalysis* **1976**, *45*, 77.
- [84] E. Söderhjelm, M. P. House, N. Cruise, J. Holmberg, M. Bowker, J.-O. Bovin, A. Andersson, *Topics in Catalysis* **2008**, *50*, 145.
- [85] A. P. S. Dias, F. Montemor, M. F. Portela, A. Kiennemann, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, *397*, 93.
- [86] B. Popov, L. Shkuratova, L. Orlova, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1976**, *4*, 323.
- [87] A. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, L. Hilaire, J. Millet, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *206*, 221.
- [88] Y. Okamoto, F. Morikawa, K. Oh-Hiraki, T. Imanaka, S. Teranishi, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1981**, 1018.
- [89] K. Routray, W. Zhou, C. J. Kiely, W. Grünert, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* **2010**, *275*, 84.
- [90] M. Rellán-Piñeiro, N. Lopez, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2231.
- [91] C. Brookes, M. Bowker, P. P. Wells, *Catalysts* **2016**, *6*, 92.
- [92] P. Gai, P. Labun, *Journal of Catalysis* **1985**, *94*, 79.
- [93] F. Trifiro, V. De Vecchi, I. Pasquon, *Journal of Catalysis* **1969**, *15*, 8.
- [94] M. P. House, A. F. Carley, M. Bowker, *Journal of catalysis* **2007**, *252*, 88.
- [95] S. Jacques, O. Leynaud, D. Strusevich, A. Beale, G. Sankar, C. Martin, P. Barnes, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 445.
- [96] M. Sun-Kou, S. Mendioroz, J. Fierro, J. Palacios, A. Guerrero-Ruiz, *Journal of Materials Science* **1995**, *30*, 496.
- [97] A. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 110*, Elsevier, **1997**, pp. 807.
- [98] P. F. Kerr, A. W. Thomas, A. M. Langer, *American Mineralogist* **1963**, *48*, 14.
- [99] M. H. Tran, Dissertation, *Exfolierbarkeit diverser Übergangsmetallbasierter MAX-Phasen*, Technische Universität Darmstadt **2021**.

- [100] A. P. S. Dias, V. Rozanov, J. C. B. Waerenborgh, M. F. Portela, *Applied Catalysis A: General* **2008**, 345, 185.
- [101] X. Liu, L.-T. Kong, C.-F. Liu, S.-T. Xu, D.-D. Zhang, F.-Y. Ma, Z.-P. Lu, J.-G. Sun, J. Chen, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2020**, 142, 1363.
- [102] K. V. Raun, L. F. Lundegaard, P. Beato, C. C. Appel, K. Nielsen, M. Thorhauge, M. Schumann, A. D. Jensen, J.-D. Grunwaldt, M. Høj, *Catalysis Letters* **2019**, 1.
- [103] H.-Y. Chen, *Materials Research Bulletin* **1979**, 14, 1583.
- [104] M. Rapposch, J. Anderson, E. Kostiner, *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, 3531.
- [105] W. T. Harrison, *Materials Research Bulletin* **1995**, 30, 1325.
- [106] A. Sleight, B. Chamberland, *Inorganic Chemistry* **1968**, 7, 1672.
- [107] A. Sleight, B. Chamberland, J. Weiher, *Inorganic Chemistry* **1968**, 7, 1093.
- [108] B. Senthilkumar, R. K. Selvan, *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, 426, 280.
- [109] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2011**.
- [110] J. González, J. A. Wang, L. Chen, M. Manríquez, J. Salmones, R. Limas, U. Arellano, *Journal of Solid State Chemistry* **2018**, 263, 100.
- [111] G. Andersson, A. Magneli, L. Sillén, M. Rottenberg, *Acta Chemica Scandinavica* **1950**, 4, 793.
- [112] M. Zoller, M. O'Sullivan, H. Huppertz, *Chemistry European Journal* **2021**, 27, 18141.
- [113] S.-C. Lim, M. S. Chae, J. W. Heo, S.-T. Hong, *Journal of Solid State Chemistry* **2017**, 254, 90.
- [114] A. Magnéli, *Arkiv for Kemi* **1947**, 24, 1.
- [115] N. Oefner, Dissertation, *Poröse Vanadiumcarbide und Carbid-abgeleitete Oxide als Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung primärer Alkohole*, TU Darmstadt **2023**.
- [116] L. Abaulina, G. Kustova, R. Klevtsova, B. Popov, V. Bibin, V. Melekhina, V. Kolomiichuk, G. Borekov, *Kinetics and Catalysis* **1976**, 17, 1126.
- [117] A. A. Belhekar, S. Ayyappan, A. V. Ramaswamy, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1994**, 59, 395.
- [118] H. Tian, I. E. Wachs, L. E. Briand, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 23491.
- [119] J. Sejkora, J. Čejka, R. Malíková, A. López, Y. Xi, R. L. Frost, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, 130, 83.
- [120] P. D. Battle, A. K. Cheetham, G. J. Long, G. Longworth, *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 4223.
- [121] V. Massarotti, G. Flor, A. Marini, *Journal of Applied Crystallography* **1981**, 14, 64.
- [122] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, J. M. M. Millet, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2002**, 75, 13.
- [123] H. Zhang, J. Shen, X. Ge, *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, 117, 127.
- [124] V. Ksenofontov, Y. G. Pashkevich, M. Panthoefler, V. Gnezdilov, R. Babkin, R. Klauer, P. Lemmens, A. Möller, *Journal of Physical Chemistry* **2021**, 125, 5947.
- [125] H. Kathoon Siddiqui. U. Kramm, unveröffentlichte Arbeit.
- [126] L. Kihlberg, *Arkiv for Kemi* **1963**, 21, 365.
- [127] E. M. McCarron, J. C. Calabrese, *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, 91, 121.
- [128] J. Walczak, I. Rychiowska-Himmel, P. Tabero, *Journal of Materials Science* **1992**, 27, 3680.
- [129] W. Harrison, U. Chowdhry, C. Machiels, A. Sleight, A. Cheetham, *Journal of Solid State Chemistry* **1985**, 60, 101.
- [130] N. Pernicone, G. Fagherazzi, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1969**, 31, 3323.
- [131] A. Sriraman, A. Tyagi, *Thermochimica Acta* **2003**, 406, 29.
- [132] I. Aslam, C. Cao, M. Tanveer, M. H. Farooq, M. Tahir, S. Khalid, W. S. Khan, F. Idrees, M. Rizwan, F. K. Butt, *CrystEngComm* **2015**, 17, 4809.
- [133] R. Mann, S. Jain, M. Dosi, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* **1977**, 27, 198.
- [134] K. Ivanov, I. Mitov, S. Krustev, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, 309, 57.
- [135] C. J. Machiels, U. Chowdhry, W. T. A. Harrison, A. W. Sleight, *Molybdate and Tungstate Catalysts for Methanol Oxidation*, 279, American Chemical Society, Washington, **1985**, 103-119.
- [136] G. C. Maiti, U. Löchner, M. Baerns, *Thermochimica Acta* **1987**, 112, 221.
- [137] A. Swinarski, W. Klafkowski, *Renvue Roumaine de Chimie* **1978**, 23, 171.

-
- [138] C. Escobar, H. Cid-Dresdner, P. Kittl, I. Dümler, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* **1971**, 56, 489.
- [139] P. Woodward, A. Sleight, T. Vogt, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1995**, 56, 1305.
- [140] G. I. Finch, K. P. Sinha, *Royal Society* **1957**, 241, 1.

Erklärungen

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den 21.03.2024

(Franziska Heck)