

# Oxidnitride als Katalysatoren zur Methanaktivierung

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker  
Jai Manop Huber  
aus Bangkok

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

**genehmigte** Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Reinhard Schomäcker  
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Martin Lerch  
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Thorsten Ressler  
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Peter Strauch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 3. Nov. 2011

Berlin 2011

D 83



## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Aufgabenstellung .....	2
2. Apparativer Teil .....	4
2.1 Analytische Untersuchungsmethoden .....	4
2.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie .....	4
2.1.2 Neutronenbeugung.....	4
2.1.3 Stickstoff-/Sauerstoffanalyse und Elementaranalyse (CHNS) .....	4
2.1.4 Elektronenmikroskopie/Mikrosonde .....	4
2.1.5 Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode.....	5
2.1.6 Transmissions-Elektronenmikroskopie .....	5
2.1.8 Magnetische Messungen.....	5
2.1.9 EXAFS/XANES .....	5
2.1.10 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität.....	5
2.1.11 Präzessions-TEM/HRTEM.....	6
2.2 Präparative Methoden .....	7
2.2.1 Nitridierung mittels Ammonolyse .....	7
2.2.2 Oxidation mittels Ozonolyse.....	7
2.2.3 Rohrofen mit Anschluss an Schlenk-Anlage.....	8
2.2.4 Gasmischanlage.....	9
3. Vorbetrachtungen, Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse .....	13
3.1 Das System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff .....	13
3.1.1 Einleitung - Katalyse.....	13
3.1.2 Einleitung - Molybdänoxide.....	15
3.1.3 Einleitung - Molybdännitride.....	21
3.1.4 Ammonolyse von kommerziell erhältlichem $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> bei hohen Temperaturen .....	25
3.1.5 Synthese von Molybdänoxiden am Beispiel MoO <sub>2</sub> .....	34

3.1.6 Weitere Arbeiten im System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff.....	35
3.2 Molybdäntrioxid mit hoher Oberfläche .....	38
3.2.1 Einleitung .....	38
3.2.2 Syntheseroute .....	39
3.2.3 Synthese des Precursors 2H-MoS <sub>2</sub> .....	40
3.2.4 Charakterisierung des MoS <sub>2</sub> -Precursors.....	41
3.2.5 Die Oxidation von 2H-MoS <sub>2</sub> zu MoO <sub>3</sub> mit hoher Oberfläche.....	42
3.2.6 Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Oxidationsrouten.....	43
3.2.7 Katalytische Untersuchungen $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> mit hoher Oberfläche .....	47
3.2.8 Ammonolyse von MoO <sub>3</sub> mit hoher Oberfläche .....	50
3.3 Synthese und Charakterisierung eines neuen Wolframoxidnitrides.....	51
3.3.1 Einleitung .....	51
3.3.2 Synthese eines neuen Wolframoxidnitrids.....	53
3.3.3 Charakterisierung der neuen Wolframoxidnitrid-Phase .....	53
3.4 Synthese und Charakterisierung eines neuen Nioboxidnitrides.....	61
3.4.1 Einleitung .....	61
3.4.2 Synthese eines neuen Nioboxidnitrids .....	62
3.4.3 Charakterisierung der neuen Nioboxidnitrid-Phase .....	63
3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride.....	70
3.5.1 Einleitung .....	70
3.5.2 Synthese.....	70
3.5.3 Charakterisierung - Visuell.....	73
3.5.4 Charakterisierung - Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).....	75
3.5.5 Charakterisierung - Elementaranalyse/STA.....	77
3.5.6 Charakterisierung - Röntgenpulverbeugung.....	78
3.5.7 Charakterisierung - Neutronenbeugungsuntersuchungen .....	82
3.5.8 Charakterisierung - Transmissionselektronenmikroskopie .....	84
3.5.9 Charakterisierung - Präzessions-TEM/HRTEM .....	85
3.5.10 Charakterisierung - Synchrotrondiffraktometrie .....	87
3.5.11 Strukturelle Verwandtschaft der Molybdänoxidnitride .....	88

3.5.12 Charakterisierung - Magnetische Messung.....	90
3.5.13 Stickstoffausbau .....	93
4. Zusammenfassung und Ausblick .....	97
4.1 Zusammenfassung .....	97
4.2 Ausblick .....	98
5. Anhang.....	99
5.1 Literaturverzeichnis .....	99
5.2 Übersicht der verwendeten Chemikalien .....	110
5.3 Abbildungsverzeichnis .....	110
5.4 Anhang zu einzelnen Kapiteln .....	116
5.4.1 Anhang zu Kapitel 2.2.4 .....	116
5.4.2 Anhang zu Kapitel 3.1.4 .....	118
5.4.3 Anhang zu Kapitel 3.1.5 .....	118
5.4.4 Anhang zu Kapitel 3.1.6 .....	120
5.4.5 Anhang zu Kapitel 3.5.12 .....	132
5.5 Danksagung.....	133



## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

### 1.1 Einleitung

Die globale Energieversorgung ist aktuell von großer Bedeutung und wird auch zukünftig eines der meistbehandelten Themen auf der ganzen Welt sein. Man unterteilt die aktuellen Energieträger (Abbildung 1) in folgende Sparten:

- Flüssigtreibstoff als weltgrößte Energiequelle für das Verkehrswesen und industrielle Endanwendungen
- Natürliche Gasvorkommen im industriellen Sektor und der Stromerzeugung
- Kohle für Stromerzeugung und industrielle Produktion (vor allem in asiatischen nicht-OECD Ländern)
- Erneuerbare und alternative Energien zur Stromerzeugung
- Atomkraft zur Stromerzeugung

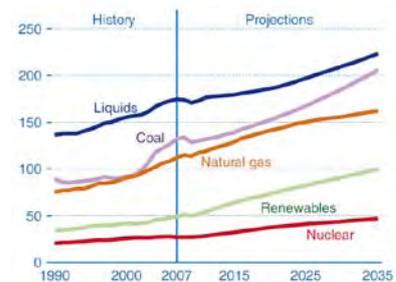


Abbildung 1: Energieverbrauch des Weltmarkts nach Energieträgern, 1990-2035 in Milliarden BTU [1].  
(1 BTU ~ 1055 Joule)

Der Hauptenergieträger der Industrie ist dabei aktuell Erdöl. Es ist leicht zu verarbeiten, einfach zu transportieren, zugleich Grundstoff für die Plastikindustrie, u.v.m. Ausgehend von verschiedenen Hochrechnungen könnte die Menschheit bereits Mitte des 21. Jahrhunderts die gesamten Ölvorkommen der Erde verbraucht haben [1], abhängig von den wissenschaftlichen Fortschritten auf dem Energiesektor und anderen Faktoren. Daher muss frühzeitig ein Substitut für Erdöl gefunden werden, welches ohne größeren Aufwand an bestehende Industriemaßstäbe adaptiert werden kann.

Z.B. bietet sich dafür Hydromethan an, welches in enormen Vorkommen unter den Polarkappen und in Permafrostgebieten zu finden ist. Zum jetzigen Zeitpunkt ist Methan ökonomisch noch nicht nutzbar, dieses Ziel ist jedoch mit längerkeittigen Kohlenwasserstoffen zu realisieren. Folgerichtig soll Methan kontrolliert polymerisiert werden, wofür dieses zunächst aktiviert werden muss. Die energieeffiziente Aktivierung von Methan ist hierbei ein wichtiger Schritt, der nur über geeignete katalytische Verfahren realisiert werden kann.

### Motivation innerhalb des Exzellenzclusters UniCat

Der Exzellenzcluster "Unifying Concepts in Catalysis" (UniCat), ist in drei verbrückte Sektionen unterteilt:

- a) Komplexe heterogene/homogene Katalyse (UniCat Sektion A)
- b) Enzymatische Katalyse (UniCat Sektion B)
- c) Chemieingenieurswesen mit Schwerpunkt Katalyse (UniCat Sektion C)

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Sektion A (heterogene Katalyse) fertiggestellt.

Im Vordergrund steht dabei prinzipiell die Struktur-Wirkungsbeziehung anorganischer Katalysatoren (Modellsysteme) und nicht die Effizienz wie bei typischer empirischer Katalysator-Optimierung, wie sie z.B. für die Molybdänoxid-basierte M1-Phase [2] durchgeführt wurde.

Da die katalytischen Eigenschaften eines Festkörpers durch die Kristallstruktur (Ideal- und Realstrukturen) wie auch die elektronische Struktur mitbestimmt werden, ist es sinnvoll, bekannte aktive Verbindungen bezüglich ihrer Defekt- und Bandstruktur zu modifizieren wie auch gezielt neue Verbindungen darzustellen.

### **1.2 Aufgabenstellung**

Das Primärziel dieses Projektes ist die Synthese und Charakterisierung geeigneter Modellverbindungen für die heterogene Katalyse. Als Ausgangspunkt wurden die Oxide des Molybdäns gewählt. Mittels partieller Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff soll eine Änderung der Defektstruktur und damit der katalytischen Eigenschaften erreicht werden.

Dazu wird im ersten Kapitel die Synthese und Charakterisierung verschiedener stickstoffhaltiger Molybdänoxide besprochen. Das zweite Kapitel hat die Rolle der Oberfläche der Katalysatoren im Fokus. Dafür wurden hochoberflächige Molybdänoxide und -oxidnitride synthetisiert und charakterisiert.

Die Modellverbindungen wurden von Kooperationspartnern auf ihre Reduzierbarkeit, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffbeweglichkeit und auf ihre katalytischen Eigenschaften mit dem Ziel eines tieferen Verständnisses für die katalytische Aktivierung von Kohlenwasserstoffen untersucht.

Die Sekundärziele dieser Arbeit sind die Weiterentwicklung bestehender Syntheserouten, die Schaffung neuer synthetischer Zugänge sowie die synthetische Erschließung neuer oxidnitridischer Verbindungen.

Vor dem Hintergrund der weiterentwickelten Syntheserouten werden im dritten und vierten Kapitel die Synthese und Charakterisierung zweier neuer Phasen besprochen. Es handelt sich dabei um ein Wolframoxidnitrid und ein Nioboxidnitrid.

Das fünfte Kapitel widmet sich der Synthese und Charakterisierung der ersten ionisch-kovalenten Molybdän(V)oxidnitride. An diesen stark fehlgeordneten Verbindungen ist eine umfangreiche Charakterisierung mit allen zur Verfügung stehenden Analysemethoden durchgeführt worden. Das Spektrum an analytischen Methoden umfasst die Arbeiten zahlreicher Kooperationspartner und fokussiert auf die Klärung der Kristallstruktur der unbekanntes Molybdänoxidnitrid-Phase.

## 2. Apparativer Teil

### 2.1 Analytische Untersuchungsmethoden

#### 2.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für Messungen bei Zimmertemperatur wurden Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Siemens, Typ D5000 sowie der Firma PANalytical, Typ X'Pert verwendet. Beide Geräte arbeiten in der Bragg-Brentano-Geometrie (Reflexion) und werden mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 154,058 \text{ pm}$ ) bzw.  $\text{CuK}\alpha_1$ -/ $\text{CuK}\alpha_2$ -Strahlung (2:1,  $\lambda(\text{CuK}\alpha_2) = 155,439 \text{ pm}$ ) betrieben.

Für temperaturabhängige Messungen bis  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde ein Röntgenpulverdiffraktometer der Firma STOE, Typ Stadi-P verwendet. Das Gerät (Debye-Scherrer-Geometrie) wird mit  $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 70,93 \text{ pm}$ ) betrieben.

Die Strukturverfeinerung der Röntgenbeugungsdaten wurde mit dem Programm FullProf\_Suite 2010 [3] vorgenommen. Als Startwerte wurden Strukturdaten bekannter Verbindungen aus der Kristallstrukturdatenbank ICSD [4] verwendet.

#### 2.1.2 Neutronenbeugung

Die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Neutronenbeugungsuntersuchungen wurden am Forschungsreaktor in Garching II (FRM II) von Herrn Dr. Hans Boysen, Ludwig-Maximilians-Universität, Sektion Kristallographie, durchgeführt.

#### 2.1.3 Stickstoff-/Sauerstoffanalyse und Elementaranalyse (CHNS)

Die Stickstoff- und Sauerstoffgehalte wurden durch Heißgasextraktion mit einem Stickstoff/Sauerstoffanalysator der Firma LECO, Typ EF-TC 300 bestimmt. Der relative Fehler der Messergebnisse liegt bei  $\sim 2\%$ .

Die Elementaranalysen zum Nachweis von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden an einem Gerät der Firma Thermo Finnigan (jetzt Thermo Electron) vom Typ Flash EA1112 durchgeführt. Der relative Fehler der Messergebnisse liegt bei  $\sim 2\%$ .

#### 2.1.4 Elektronenmikroskopie/Mikrosonde

Elektronenmikroskopische Aufnahmen, Elektronenrückstreuungsdiffraktometrie und energiedispersive Röntgenspektroskopie wurden von Dipl.-Ing. Jörg Nissen in der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie ZELMI TU Berlin an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma Hitachi, Typ S-2700 sowie an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma Hitachi, Typ S-520 durchgeführt. Zur Auswertung wurde das Programm IDFix der Firma remX GmbH verwendet.

## 2.1 Analytische Untersuchungsmethoden

Die Mikrosondenanalytik wurde von Herrn TS François Galbert an einer Mikrosondenanlage der Firma Cameca, Typ Camebax Microbeam durchgeführt. Als Referenz wurde für die Sauerstoffbestimmung  $\text{SiO}_2$  verwendet, für Molybdän reines Molybdän und für Schwefel FeS. Die Nachweisgrenze liegt bei  $\sim 1$  ppm bei einem relativem Fehler von maximal 2%.

### 2.1.5 Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode

Die spezifische Oberfläche wurde mittels Stickstoffabsorption an einem Analysegerät der Firma Micromeritics GmbH, Typ Gemini Analyser bestimmt. Als Bedien- und Auswertungsprogramm wurde das Programm Star Driver der Firma Micromeritics verwendet. Der relative Fehler der Messergebnisse liegt bei  $\sim 10\%$ .

### 2.1.6 Transmissions-Elektronenmikroskopie

TEM-Aufnahmen wurden an der ZELMI von Herrn Dipl.-Ing. Sören Selve an einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma FEI Tecnai, Typ  $G^2$  20 S-TWIN durchgeführt. Hier aufgeführte Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV, einer Kameralänge von 300 mm und einer  $1024 \times 1024$  Pixel ccd-Kamera aufgenommen.

Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des von Herrn Dr. Gerhard Mieke, Technische Universität Darmstadt, entwickelten Programms PIEP.

### 2.1.8 Magnetische Messungen

Messungen und Auswertungen zum magnetischen Verhalten wurden von Herrn Dr. Wilfried Hermes (Arbeitsgruppe Prof. Pöttgen) am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt.

### 2.1.9 EXAFS/XANES

Röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Ressler der Technischen Universität Berlin durchgeführt und anschließend ausgewertet. Die Messungen erfolgten am Strahlrohr C1 des Hamburger Synchrotron-Strahlungslabor HaSyLab (Positronenspeicherring DORIS III) bei einer Kantenenergie von 9881 eV. Die Extraktion der Radialverteilungsfunktionen erfolgte mit dem von Prof. Ressler entwickelten Programm WinXAS [5].

### 2.1.10 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

Untersuchungen zur katalytischen Aktivität wurden von Frau Dipl.-Chem. Anke Walter und Herrn Dipl.-Chem. Sven Kühn (Arbeitsgruppe Prof. Ressler) der Technischen Universität Berlin durchgeführt und anschließend ausgewertet.

### **2.1.11 Präzessions-TEM/HRTEM**

Präzessions TEM-Aufnahmen und HRTEM-Aufnahmen sowie die Auswertung führte Frau Dr. Tatiana Gorelik und Frau Dr. Galina Matveeva der Arbeitsgruppe Dr. Ute Kolb, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, durch. Es wurde ein Transmissionselektronenmikroskop der Firma Tecnai, Typ F30, mit einer Elektronenstrahl-Präzessionseinheit Digistar der Firma Nanomegas verwendet. Die dynamischen Daten wurden mit dem Programm ADT3D [6] verarbeitet, Strukturlösungen mit dem Programm SIR2008 [7], Strukturverfeinerungen mit SHELX [8] und Strukturabbildungen mit Materials Studio.

### 2.2 Präparative Methoden

#### 2.2.1 Nitridierung mittels Ammonolyse

Die Ammonolysereaktionen wurden in Rohröfen der Firma Gero, Typ SR-A 60-300/12 durchgeführt. Es handelt sich hierbei um klappbare Spezialanfertigungen mit einer Gesamtlänge von 40 cm und einem Innendurchmesser von 60 mm (Abbildung 2, links). Die maximale Arbeitstemperatur liegt bei 1150 °C bei einer effektiven homogenen Heizzone von ~20 cm. Die Temperaturregelung der Rohröfen erfolgt über einen Ni-Cr/Ni-Temperaturfühler mittig im Ofen oberhalb der Rohre. Zusätzlich sind die Öfen für unbeaufsichtigten Betrieb mit einem Übertemperaturregler ausgestattet. Alle Öfen wurden mit Korund- oder SiO<sub>2</sub>-Glasrohren betrieben.

Die Begasung erfolgte mit gasförmigem, technischem Ammoniak, der direkt aus der Stahlflasche mit einem geminderten Druck von 1,5 bar entnommen wurde. Die Regulierung des Gastromes wurde über einen volumetrischen Massenflussregler der Firma Vögtlin, Hamburg, mit 0-100 l/h eingestellt.



Abbildung 2: Ammonolyseanlage im Digestorium.

#### 2.2.2 Oxidation mittels Ozonolyse

Das Ozon für die Oxidation wurde in einem Siemens'schen Ozonisator erzeugt. Dieser besteht aus zwei koaxialen metallbeschichteten Glasrohren, deren Enden mit

Hochspannungsklemmen eines Transformators verbunden sind. Im Ringraum zwischen den Glasrohren treten beim Anlegen niederfrequenter Spannung (50-500 Hz, 10-20 kV) "stille"/"dunkle" Entladungen auf. Durch die Glasrohre wird ein trockener Sauerstoffstrom (1,5 bar) geleitet, wobei aufgrund der Entladungen Ozon entsteht. Auf diese Weise wird ein Gasgemisch mit bis zu 15% Ozon erreicht.

Das Ozon-Sauerstoffgemisch wurde vom Ozonisator direkt in einen Rohrofen geleitet (Abbildung 3). Der klappbare Rohrofen der Firma Gero, Typ RES hat eine Heizzone von 70 cm mit einem Innendurchmesser von 60 mm. Der Ofen ist mit einem Rohr aus SiO<sub>2</sub>-Glas mit einer Länge von 1 m und einem Durchmesser von 60 mm ausgestattet.



Abbildung 3: Aufbau der Oxidationsanlage. Links: Ozonisator, rechts: Rohrofen.

### 2.2.3 Rohrofen mit Anschluss an Schlenk-Anlage

Für Trocknungen und Zersetzungen unter Vakuum/Schutzgas wurde ein klappbarer Rohrofen der Firma Heraeus mit einer Länge von 40 cm und einem Innendurchmesser von 60 mm verwendet. Das verwendete Rohr besteht aus SiO<sub>2</sub>-Glas, ist an beiden Seiten durch Absperrhähne verschließbar und an eine Schlenk-Anlage angeschlossen.

### 2.2.4 Gasmischanlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die verwendeten Ammonolyseapparaturen entscheidend verändert, um die Zusammensetzung der Atmosphäre im Reaktionsraum gezielt steuern zu können.

In klassischen Ammonolyseöfen wird gasförmiges Ammoniak am Anfang des Ofenrohres eingespeist. Durch die hohe Transportzeit zur Probe in der Mitte des Rohrofens nimmt die Reaktivität der Atmosphäre ab, da sich Ammoniak bei den gegebenen Arbeitstemperaturen zersetzt. Die Reaktivität des gasförmigen Ammoniaks wird über den Sauerstoffpartialdruck variiert. Bei geringer Sauerstoffaktivität wirkt die Atmosphäre stark reduzierend, bei hoher Sauerstoffaktivität wirkt sie schwach reduzierend und stark nitridierend. Zur Variation des Sauerstoffpartialdrucks wird gasförmiges Ammoniak über einem Molsieb getrocknet, Ammoniakgas direkt entnommen oder mit Sauerstoff/Wasser angereichert, indem das Gas durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet wird.

Anhand dieser Vorbetrachtungen ergeben sich verschiedene Schritte zur Optimierung der Syntheseapparatur. Auf diese soll im Folgenden eingegangen werden.

1. Dichtigkeit
2. Gasschnellzufuhr
3. Kontrolle der Gasatmosphäre

Erst durch den kontrollierten Einsatz aller Faktoren sind die gewünschten Produkte reproduzierbar zu synthetisieren.

#### 1. Dichtigkeit

Die größte Herausforderung bei der Optimierung der Ammonolyseapparaturen besteht darin, die Dichtigkeit zu gewährleisten. Die bislang verwendeten Teflon-/PTFE-Bauteile zeigen trotz Überdruckbegasung zu hohe Sauerstoffkontamination des Gases durch die äußere Atmosphäre (Venturi-Effekt/Gesetz von Bernoulli). Durch den Einsatz von Hochdruckkomponenten aus Edelstahlrohr (weichgeglühter Kohlenstoffstahl DIN 2391, Härte 72 HRB) und Edelstahl-Klemmverschraubungen (Fa. Swagelok) konnte die Kontamination minimiert und so eine hinreichende Dichtigkeit realisiert werden. Dabei bewegen sich die sicherheitstechnisch erlaubten Druckwerte in einem Bereich von 420 bar bei einem Berstdruck von ~1600 bar, wobei nun die schwächste Komponente nicht mehr die Schnittstellen sind, sondern die

dünnwandigen Präzisionsrohre (6x1 mm, metrisch). Angesichts der tatsächlichen Begasung mit 1,5 bar Absolutdruck erscheint dieses System unverhältnismäßig zu sein, jedoch wird erst an diesem Punkt die gewünschte Funktionalität erreicht.

### 2. Gasschnellzufuhr

Da sich Ammoniakgas bei den gegebenen Arbeitstemperaturen zersetzt, soll die Gasschnellzufuhr die Reaktivität erhalten. Durch den verkleinerten Durchmesser der Schnellzufuhr wird ein erhöhter Gasvolumenstrom erreicht, der das Ammoniakgas auf die Probe leitet, bevor sich das Gas zersetzt. Die Gaszufuhr ist ein dünnes SiO<sub>2</sub>-Glasrohr, welches direkt über der Probe endet. Die Dimension des hier verwendeten Ofenrohres mit einer effektiven Länge von 50 cm (65 cm insgesamt) und einem Außendurchmesser von 55 mm ist exakt auf den klappbaren, speziell angefertigten Rohrofen (Typ SR-A 60-300/12, Fa. Gero) ausgelegt. Das gesamte Ofenrohr besteht aus SiO<sub>2</sub>-Glas (temperaturbeständig bis ca. 1100 °C). Der Außenmantel (Wandstärke: 5 mm) wird am Rohranfang verschlossen und am Ende mit einem Schliffkern (SiO<sub>2</sub>-Glas, NS 45/40) versehen (Abbildung 4).

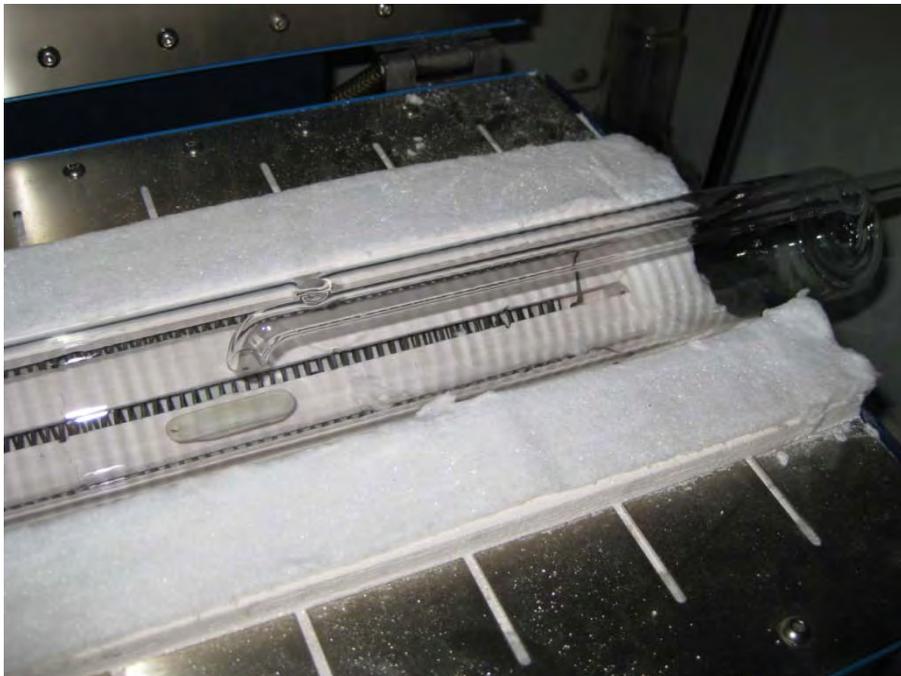


Abbildung 4: Gasschnellzufuhr.

Durch diese Konstruktion werden folgende Faktoren verbessert:

- a) Die Be- und Entladung der Apparatur erfolgt immer vom Rohrende. Bei Be- und Entladung vom Rohranfang trat bisher oft eine unkontrollierte Verschmutzung des Rohrendes bis hin zur Verstopfung auf.
- b) Die Gaszufuhrseite ist hermetisch verschlossen (spezielle Klemmringverschraubung von 6 mm Edelstahl auf 12 mm SiO<sub>2</sub>-Glas, vorderer Klemmring aus Viton, der hintere Klemmring aus V2A-Edelstahl). Dies trägt einen Großteil zur gewünschten Dichtigkeit bei.
- c) Das komplette Ofenrohr ist mit einer Schnellkupplung an den Gasmischstand angeschlossen. Es kann innerhalb weniger Sekunden getauscht und von einem Operator mit einer Hand allein gehandhabt werden. Dies ermöglicht einen schnellen Austausch der Ofenrohre sowie eine einfache Handhabung bei der Beschickung.
- d) Der einfache Austausch und die geringe Rohrlänge erlaubt das problemlose Reinigen des kompletten Ofenrohres im heißen Laugen-/Säure-/Königswasserbad.
- e) Herkömmliche Pythagoras-/Korundrohre wurden mit Schnellkupplungen nachgerüstet, so dass jederzeit schnell und bequem auf diese Rohrsorte gewechselt werden kann.
- f) Der Schliffkern am Rohrende wird in die passende Glashülse überführt. Mit Einsatz einer Schliffklammer ist hier eine Druckentlastungsstelle gegeben, um das System gegebenenfalls zu ventilieren.

Der größte Vorteil der Schnellzufuhr liegt darin, dass die Gasmischung direkt auf die Probe geleitet wird, ohne sich vorher nennenswert zu zersetzen, wie in herkömmlichen Rohröfen. Durch diesen Aufbau ist der kontinuierliche Abtransport entstehender ungewünschter gasförmiger Nebenprodukte gesichert. Zusätzlich einen geringeren Gasverbrauch.

Der 'Wirkungsradius' des aktivitätserhöhten Ammoniakgases durch die Gasschnellzufuhr umfasst technisch bedingt bei gegebener Konstruktion einen Bereich von ca. 1,5 cm bei einer Eindringtiefe von 2-3 mm. Dies ist in Abbildung 5 visualisiert; in diesem Glühkasten ist das Edukt weiß-grau, während das tiefblaue Produkt den Wirkungsbereich zeigt.



**Abbildung 5:**  
Wirkungsbereich der  
Gasschnellzufuhr.

### 3. Kontrolle der Gasatmosphäre

Zur Einstellung definierter Partialdrücke der Reaktions- bzw. Trägergase wurden die bisher verwendeten volumetrischen Massenflussregler durch digitale, thermische, metalledichte Massenflußregler (Mass Flow Controller/MFC) der Fa. Bronkhorst/Brooks, Typ SLA5850 ersetzt. Die digitale Ansteuerung erfolgt über eine RS232- (Bronkhorst)/RS485-Schnittstelle (Brooks, wird über einen USB-RS485-Wandler (Fa. Spectra) umgesetzt) anhand mitgelieferter Software (Bronkhorst) bzw. selbstgeschriebener Ansteuerungsprogramme (Brooks) in LabView 8.6 (Fa. National Instruments). Die Flexibilität bei selbstgeschriebenen Programmen erlaubt automatisiertes Spülen des Ofens mit Schutzgas, Notfallabschaltungen, automatisierte Gasumschaltungen, -zuschaltungen sowie -abschaltungen u.v.m.

Zur einfacheren Handhabung wurden jeweils drei MFC für die Gase Ammoniak, Stickstoff und Sauerstoff in einem Tableau über Rückschlagventile und Kugelhähne zu einem Gasmischstand (Abbildung 6) zusammengeschaltet. Dabei verhindern die Rückschlagventile die Gaskontamination fluid-/gasfremder MFC und schützen den korrespondierenden MFC gegebenenfalls vor Überdruckschäden (Maximalbelastung der MFC: 8 bar Bronkhorst/200 bar Brooks) durch z.B. Gas-Rückstau oder Explosionen. Die Vorlaufleitungen sind so geschaltet, dass jeder MFC mit Schutzgas vor und nach dem Einsatz gespült werden kann. Ein Stromstörer oder Mischer bei der Gaszusammenführung ist aus technischer Sicht hier nicht notwendig. Der detaillierte Aufbau des Gasmischstands findet sich im Anhang, Kap. 5.4.1.

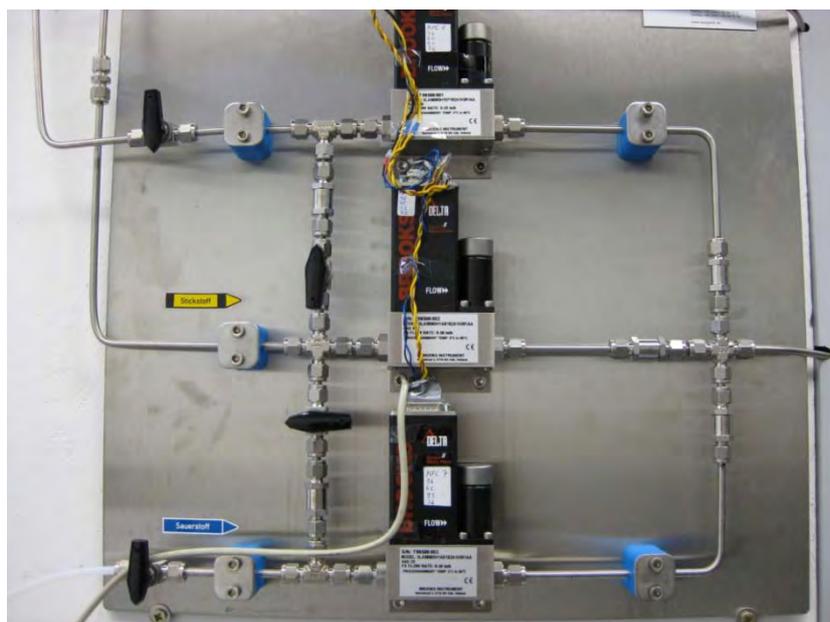


Abbildung 6: Gasmischstand.

### 3. Vorbetrachtungen, Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

#### 3.1 Das System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff

##### 3.1.1 Einleitung - Katalyse

Eine der großen Herausforderungen der heterogenen Katalyse ist die ökonomische Nutzbarmachung von Methan. Dazu muss Methan zu wertvolleren Chemikalien und Brennstoffen, speziell Ethen [9] konvertiert werden. Dieser katalytische Prozess wird oxidative Kopplung von Methan (OKM) genannt und besteht aus zwei Teilschritten.

##### Der katalytische Mechanismus der OKM nach Mars und Van Krevelen

Oxidative katalytische Reaktionen werden maßgeblich durch den Mars-van Krevelen Mechanismus [10] beschrieben, welcher ein erweitertes Modell der Langmuir-Hinshelwood Kinetik [11], [12] darstellt.

Im ersten Schritt (der Aktivierung von Methan) wird ein Methanmolekül an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, wobei  $\text{CH}_4$  heterolytisch (und teils homolytisch) gespalten wird und Methylradikale gebildet werden. Im zweiten Teilschritt erfolgt an der Katalysatoroberfläche eine Oxidation durch den Gittersauerstoff, anschließend bildet sich in der Gasphase unter Abgabe von Wasser Ethen [13]. Die Ausbeute an Ethan/Ethen ist limitiert durch Sekundärreaktionen von  $\cdot\text{CH}_3$ -Radikalen und die Weiteroxidation von Ethan zu Ethen.

Für die kontinuierliche Reaktion des Alkens ist die Mobilität des Gittersauerstoffes im Inneren des Katalysators (Bulk) ein kritischer wie auch geschwindigkeitsbestimmender Faktor [14]. Sauerstoffdefizite im Bulk des reduzierten Katalysators werden mit Sauerstoff aus der Gasphase ausgeglichen (Abbildung 7).

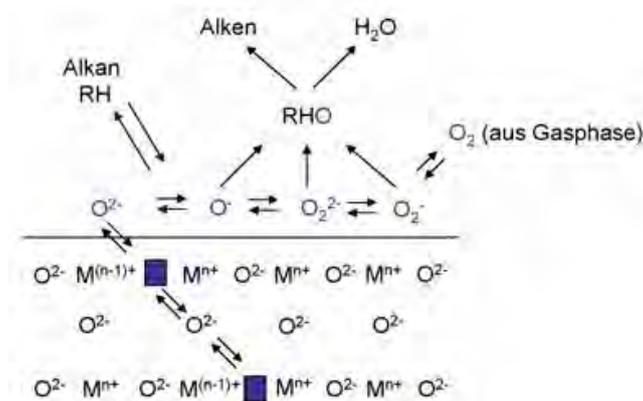


Abbildung 7: Mars-van Krevelen Mechanismus [15].

### Molybdänoxid-basierte Katalysatoren

Ausgehend vom Sabatier-Prinzip sollte ein guter Katalysator für oxidative Kopplungen die Sauerstoffbindungen brechen können. Dabei darf die Bindung der Sauerstoffatome an den Katalysator nicht zu fest sein, um nicht die Oberfläche zu blockieren. Gleichzeitig darf die Bindung nicht zu schwach sein, um überhaupt eine Oberflächenreaktion ablaufen zu lassen; die Bindung sollte "genau richtig" sein [16]. Ein Übergangsmetall für die selektive Oxidation von Alkanen und Alkenen ist unter anderem auch Molybdän (Abbildung 8) [17].

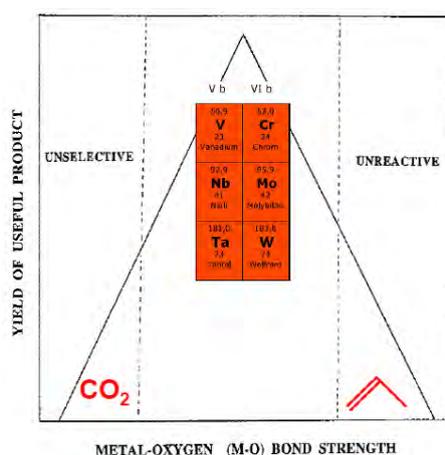


Abbildung 8: Vulkan-Plot für die selektive Oxidation von Alkanen und Alkenen [17].

Ein Grundmodell für die heterogene Katalyse im Exzellenzcluster "Unifying Concepts in Catalysis", Sektion A3, waren zwei hochgradig wirkungsvolle Molybdänoxid-basierte Phasen ("MoVTe") aus der empirischen Katalysatorforschung, die orthorhombische M1-Phase und die hexagonale M2-Phase. Die katalytisch effizientere Phase ist die orthorhombische, welche die Zusammensetzung  $\text{Mo}_{7,8}\text{V}_{1,2}\text{NbTe}_{0,9}\text{O}_{28,9}$  besitzt [18].

Der erste Schritt der Herangehensweise sieht ein Modellsystem mit nur einer Stabilisierungskationensorte vor. Dazu eignen sich die  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Strukturen, die z.B. mit V/W oder Ta [19] stabilisiert sind.

Zur Vereinfachung des Problems wurde der kationische Einfluss vollständig eliminiert und das einfachere  $\text{MoO}_3$ -Modellsystem betrachtet. Da  $\text{MoO}_3$  bereits sehr gut erforscht ist, lassen sich gezielt Anionendefekte einbringen, um unterschiedliche Sauerstoffmobilitäten zu untersuchen, ohne dass diese von Kationeneffekten überlagert werden.  $\text{MoO}_3:\text{N}$  wäre somit ein passendes Modellsystem für das Verständnis von Anionendefekten bei selektiven Oxidationen. Zusätzlich eignet sich

reines  $\text{MoO}_3$  aufgrund der guten Beschreibung als Basis für die Untersuchung von Oberflächeneffekten auf die katalytische Aktivität (Kap. 3.2).

#### 3.1.2 Einleitung - Molybdänoxide

Der Name Molybdän leitet sich vom griechischen Wort *molybdos* für Blei ab, das ursprünglich für Bleiglanz  $\text{PbS}$  und andere wie Blei abfärbende Minerale (z.B. Graphit, Molybdänglanz) gebraucht wurde [20].

Das wichtigste Vorkommen ist der "Molybdänglanz" ("Molybdänit")  $\text{MoS}_2$  (s. auch Kap. 3.2.1), der sich hauptsächlich in Nordamerika (Colorado) und in Norwegen, aber auch in Kanada, Chile und Deutschland (Erzgebirge) findet. Ferner kommt "Gelbbleierz" ("Wulfenit")  $\text{PbMoO}_4$  in geringen Mengen vor, sehr selten ist "Powellit"  $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$  [20].

Molybdän und seine Verbindungen haben ein breites Anwendungsspektrum (s. Abbildung 9), angefangen vom metallischen Zusatz in Stählen bis hin zu verschiedenen Molybdänverbindungen. Molybdänoxide gemischt mit Wolframoxiden werden auf eine Anwendung als zukünftige Displaymaterialien untersucht [21], Molybdänbronzes  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  besitzen elektrochrome Eigenschaften und sind somit ebenso relevant für Displaysysteme [22],  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  Bronzen stoßen auf Interesse für nichtwässrige Hochleistungsbatterien [23], [24], [25] und dünne  $\text{MoO}_x$ -Schichten könnten als Gassensoren eingesetzt werden [26]. Multinäre Molybdänoxide sind zudem aktive heterogene Katalysatoren für die selektive Oxidation von leichten Alkanen und Alkenen [27], [28], [29], [30], [31], [32].

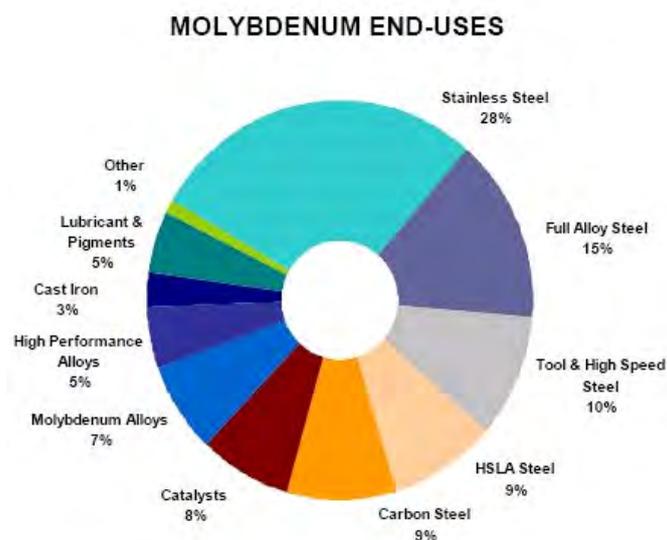


Abbildung 9: Prozentuale Verteilung von Molybdän und Molybdänverbindungen auf verschiedene Anwendungsbereiche [33].

Molybdänoxide können grob in drei Gruppen unterteilt werden:

Die thermodynamisch stabilen  $\text{Mo}_x\text{O}_y$ -Phasen, die metastabilen Phasen, welche sich von  $\beta\text{-MoO}_3$  ableiten, und die hexagonale  $\text{MoO}_3$ -Phase. In dieser Einleitung über Molybdänoxide wird auf die für diese Arbeit besonders relevanten binären Oxide  $\alpha\text{-MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ , und  $\text{h-MoO}_3$  eingegangen.

#### Molybdän(VI)-oxid: $\alpha\text{-MoO}_3$

Molybdäntrioxid  $\alpha\text{-MoO}_3$  wird technisch durch oxidierendes Rösten von Molybdänglanz  $\text{MoS}_2$  an Luft bei 400 - 650 °C gewonnen.  $\alpha\text{-MoO}_3$  wird weiterhin zur technischen Gewinnung von Molybdänmetall (durch Reduktion mit Wasserstoff bei 1000 °C) eingesetzt. Molybdäntrioxid hat einen Schmelzpunkt von 795 °C und sublimiert im Vakuum ab 800 °C [20]; es konnte jedoch beobachtet werden, dass die Sublimation an Luft bereits ab ca. 650 °C beginnt.

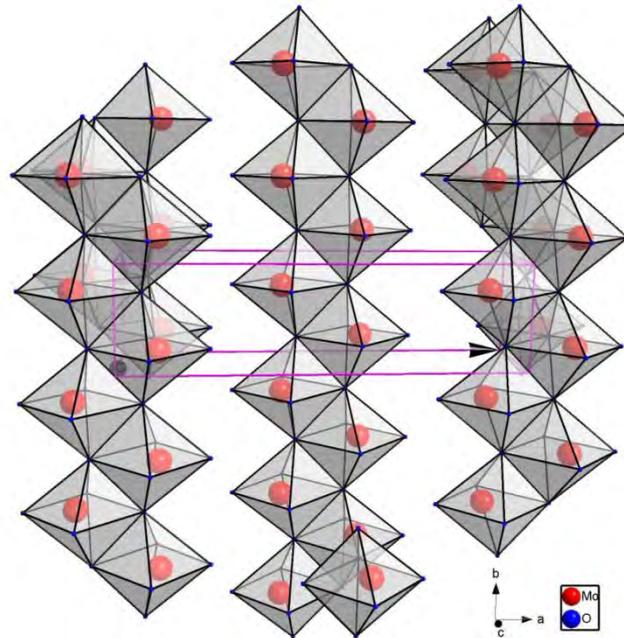
$\alpha\text{-MoO}_3$  kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$ . Dabei wird jedes Molybdänatom von sechs Sauerstoffatomen zu einem stark verzerrten  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder<sup>1</sup> koordiniert. Diese Oktaeder sind über trans-ständige Ecken verknüpft mit ihren Nachbaroktaedern und bilden zickzackförmige Ketten aus. Diese Ketten sind über benachbarte Oktaederkanten wiederum untereinander verknüpft und bilden eine Schichtstruktur aus (siehe Abbildung 10) [20].

**Tabelle 1: Kristallographische Daten von  $\alpha\text{-MoO}_3$ .**

	Kristallsystem	Raumgruppe	$a$ /pm	$b$ /pm	$c$ /pm	Ref.
$\alpha\text{-MoO}_3$	orthorhombisch	$Pnma$	1385,5(3)	396,64(6)	369,28(7)	[34]

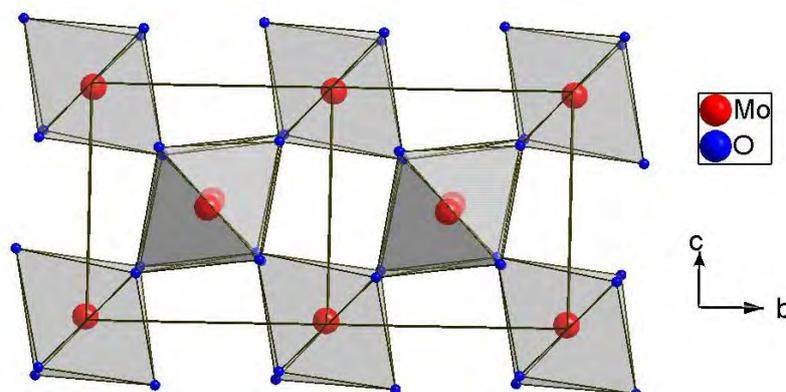
---

<sup>1</sup> Von  $\text{MoO}_6$ -Koordinationspolyedern in Molybdänoxid-/Molybdänphosphat-Verbindungen ist bekannt, dass diese so stark verzerrt sind, dass man sie, um diesem Rechnung zu tragen, nicht als Oktaeder bezeichnen sollte. Eine in der Literatur gängige Nomenklatur anstrebend, werden im Folgenden die Koordinationspolyeder dennoch als "Oktaeder" bezeichnet.

Abbildung 10: Kristallstruktur von orthorhombischem  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ .Molybdän(IV)-oxid:  $\text{MoO}_2$ 

Molybdändioxid  $\text{MoO}_2$  wird technisch durch Wasserstoffreduktion von  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  bei  $470\text{ }^\circ\text{C}$  gewonnen [20]. Unerwünschte Nebenprodukte sind dabei Wasserstoffbronzen sowie unvollständig reduzierte/gemischtvalente Molybdänoxide.

$\text{MoO}_2$  ist eine diamagnetische, metallisch leitende Verbindung und kann in konzentrierter Salpetersäure unter Oxidation zum Trioxid aufgelöst werden [35]. Sie kristallisiert in einer verzerrten Rutilstruktur. Ein Molybdänatom wird von sechs Sauerstoffatomen koordiniert und es bilden sich  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder aus. Jedes Oktaeder ist mit benachbarten Oktaedern über zwei gemeinsame Kanten verknüpft, was zur Bildung von Ketten führt. Diese Ketten wiederum sind miteinander über Ecken verknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk (Abbildung 11).

Abbildung 11: Kristallstruktur von monoklinem  $\text{MoO}_2$ .

### 3.1 Das System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff

In der idealen tetragonalen Rutilstruktur sind die Metallatome äquidistant in den Ketten angeordnet. Durch die Peierls-Verzerrung<sup>2</sup> alternieren die Metall-Metall Abstände in MoO<sub>2</sub>, was zu einer Verzerrung der MoO<sub>6</sub>-Oktaeder führt.

Tabelle 2: Kristallographische Daten von MoO<sub>2</sub>.

	Raumgruppe	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Kristallsystem	Ref.
MoO <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	561 pm	485 pm	562 pm	monoklin	[36]

#### Hexagonales Molybdäntrioxid: h-MoO<sub>3</sub>

Hexagonales MoO<sub>3</sub> findet sich in der Literatur als "molybdänische C-Phase" bezeichnet und kubisch indiziert [37], [38], als hexagonales Molybdäntrioxid-Hydrat [39], als hexagonales Molybdäntrioxid [39], [40] wie auch als -14 und -22 Molybdat [41]. Alle beschriebenen Phasen lassen sich auf folgende vier Punkte reduzieren [42]:

1. Alle Verbindungen enthalten neben Molybdän mindestens ein weiteres metallisches Kation (oder Ammoniumion).
2. Molybdän liegt ausschliesslich als Mo<sup>6+</sup> vor.
3. Die Strukturen leiten sich ab von einer hexagonalen Basiszelle mit den Gitterparametern *a* ~ 1050 pm, *c* ~ 370 pm (Raumgruppe *P6<sub>3</sub>* oder *P6<sub>3</sub>/m*).
4. Die angegebenen Dichten bewegen sich zwischen 3,5 und 4,0 g/cm<sup>3</sup> (Dichte  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>: 4,7 g/cm<sup>3</sup>).

Die empirische Summenformel lautet somit (A<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub> mit 0,05 ≤ *x* ≤ 0,1; *y* ≤ 0,5 und A = Alkalimetall oder Ammonium für hexagonale Molybdäntrioxide, die aus angesäuerten Alkali-/Ammoniumlösungen synthetisiert wurden.

Die empirische Summenformel für hexagonale Molybdäntrioxide, die durch thermische Zersetzung von Alkalimetall- (oder Ammonium-) molybdaten mit Vanadiumzusätzen bei > 300 °C gewonnen werden, lautet A<sub>x</sub>V<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> mit 0,11 < *x* < 0,14 und A = Alkalimetall oder Ammonium [40], [43].

---

<sup>2</sup> Verzerrte Rutilstrukturen wie VO<sub>2</sub>, NbO<sub>2</sub> oder MoO<sub>2</sub> zeigen aufgrund ihrer d<sup>1</sup>-Konfiguration eine Peierls-Verzerrung auf [148]. Der resultierende Effekt aus der Hybridisierung der nahen d-Orbitale mit den koordinierenden p-Ligandorbitalen ist eine Leiterband-Valenzband-Aufspaltung mit einem Leiter-Nichtleiter Übergang [135]. Für die Metall-Metall-Abstände bedeutet dies, dass verschiedene Werte beobachtet werden.

### 3.1 Das System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff

Die Struktur ist aus den gleichen Zick-Zack-Ketten von  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern aufgebaut wie  $\alpha\text{-MoO}_3$ , allerdings erfolgt die Verknüpfung innerhalb der Ketten über die cis-Position [44]. Die Struktur bildet Kanäle mit 320 - 350 pm Durchmesser aus [42], die durch Kationen stabilisiert werden. Sind die Stabilisierungskationen klein wie z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{Ag}^+$ , so bildet sich die hexagonale Kanalstruktur. Sind die Kationen jedoch größer, wie in der Größenordnung von  $\text{NMe}_4^+$  oder  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , so bilden sich Schichtstrukturen, wie auch Keggin-Cluster ähnliche Anordnungen [45], [46].

Durch seine Kanalstruktur ist hexagonales  $\text{MoO}_3$  von großem Interesse für die Intercalationschemie/Elektrochemie [44] und die Katalyse [47].

Abbildung 12 zeigt die Kristallstruktur von hexagonalem  $\text{K}_{0,13}\text{V}_{0,13}\text{Mo}_{0,87}\text{O}_3$  [43]. Die Kanäle in c-Richtung sind durch rote Kreise angedeutet und werden durch Kalium (grün) stabilisiert.

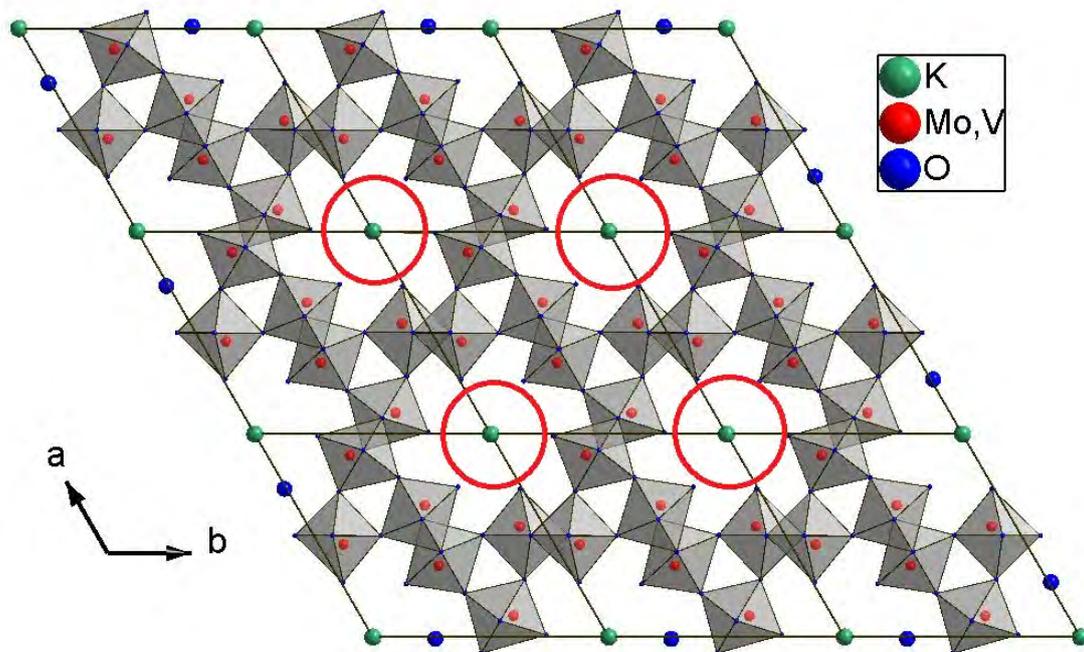


Abbildung 12: Kristallstruktur von hexagonalem  $\text{K}_{0,13}\text{V}_{0,13}\text{Mo}_{0,87}\text{O}_3$  [43].

Das System Molybdän-Sauerstoff

Abbildung 13 zeigt eine Übersicht einiger gemischtvalenter Molybdänoxide und deren Umwandlungstemperaturen. Zur Erstellung des Diagramms wurde  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  eingesetzt, welches mit Mo-Metallpulver und  $\text{MoO}_2$  als Reduktionsmittel unter Vakuum in  $\text{SiO}_2$ -Glasampullen zur Züchtung von Einkristallen umgesetzt wurde. Das Strichphasendiagramm gibt somit grobe Anhaltspunkte für die Synthesetemperaturen und -bereiche bei Pulversynthesen.

Zu erwähnen ist die  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Phase ( $\text{MoO}_{2,8}$ , Abbildung 13, mittig unten), welche unterhalb von  $530\text{ }^\circ\text{C}$  auftritt und von Kihlberg als reine binäre Phase charakterisiert wurde [48] (s. Anhang, Kap. 5.4.6). Detaillierte, aktuellere Untersuchungen zeigen (z.B. [49], aber auch Kihlberg selbst [50]), dass eine reine binäre  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Phase in dieser Form noch nicht stabil existiert. Es sind ternäre/quaternäre Phasen mit Tantal, Wolfram, Vanadium, etc. zur Stabilisierung bekannt. Trotzdem findet sich in diversen Literaturstellen die fälschlicherweise als "rein" proklamierte binäre  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Phase.

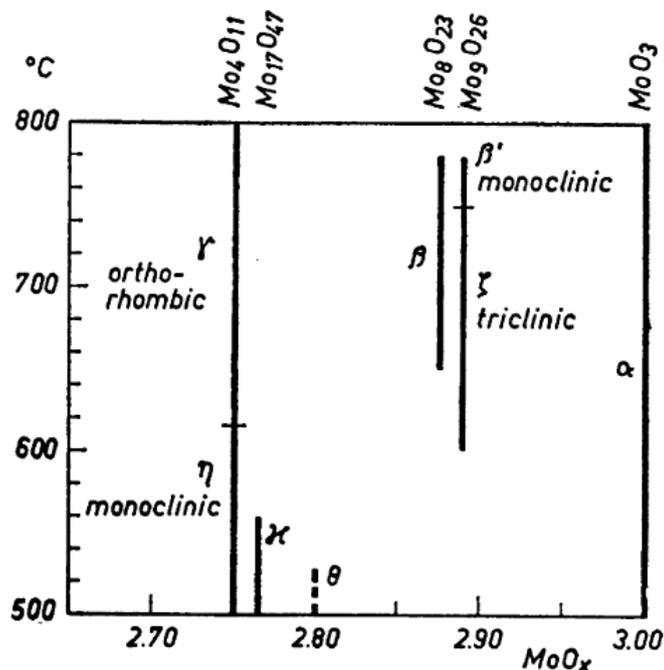


Abbildung 13: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdänoxide [51].

### 3.1.3 Einleitung - Molybdännitride

Molybdänoxidnitride und -nitride lassen sich in drei Gruppen einteilen: Die Suboxidnitride  $\text{Mo}_2(\text{O,N})_{1\pm x}$ , die  $\delta\text{-Mo}(\text{O,N})$ -Phase und die  $\text{Mo}_5\text{N}_6$ -Phase. Um sich an der in der Literatur gängigen Nomenklatur zu orientieren, werden jegliche Molybdänoxidnitride entsprechend nur als "Nitride" bezeichnet. Einige Eckdaten zu den Synthesetemperaturen sowie die einzelnen Phasenbereiche sind im Phasendiagramm in Abbildung 14 abgebildet.

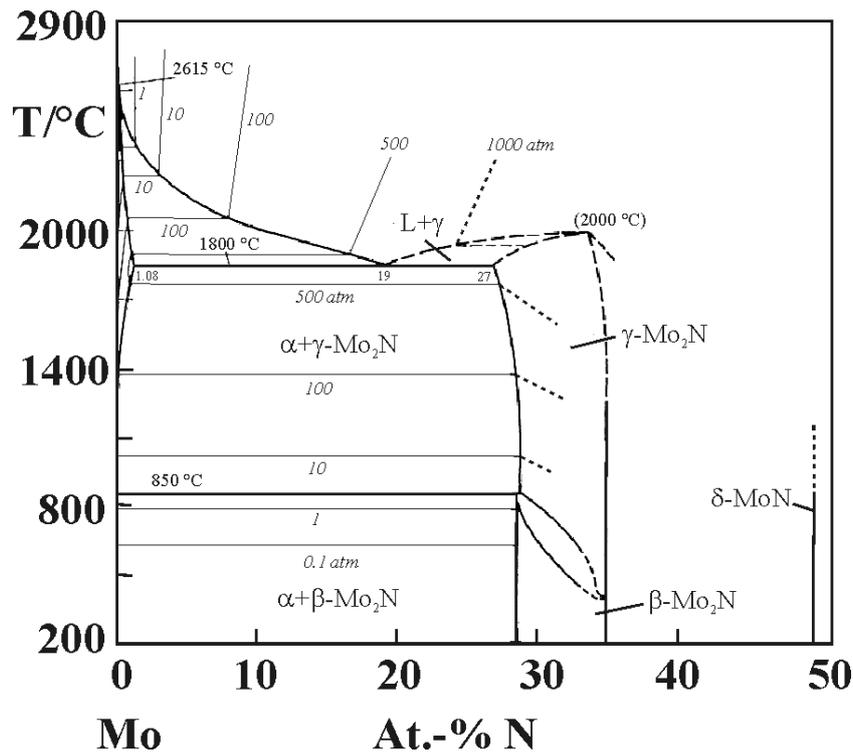


Abbildung 14: Phasendiagramm des Systems Molybdän-Stickstoff mit Isobaren [52].

#### Die zwei Modifikationen von $\text{Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$

Niedervalente Molybdännitride kristallisieren in der tetragonalen Tieftemperaturform  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$  oder der kubischen Hochtemperaturform  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$  [53].

#### $\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$

Durch den Einbau von Stickstoffatomen in die von Molybdänatomen gebildete kubisch dicht gepackte Struktur resultiert eine tetragonale Verzerrung und  $\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$  kristallisiert im Anti-Anatas-Typ [54] in der Raumgruppe  $I4_1/amd$  mit den Gitterparametern  $a = 421 \text{ pm}$ ;  $c = 808 \text{ pm}$  [55].

#### $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N<sub>1±x</sub>

Die kubisch flächenzentrierte Hochtemperaturphase  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N<sub>1±x</sub> kristallisiert in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  mit einer statistischen Verteilung der Stickstoffatome (wie auch der verbleibenden Sauerstoffatome [56]) in den Oktaederlücken. Der Gitterparameter vergrößert sich mit steigendem Stickstoffgehalt (MoN<sub>0,40</sub>: 413,9 pm; MoN<sub>0,52</sub>: 416,0 pm [55], MoN<sub>0,56</sub>: 417,0 pm; MoN<sub>0,64</sub>: 418,8 pm [57]).

Die in der Literatur beschriebene Mo<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-Phase, (Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ ; Gitterparameter  $a = 416,5$  pm [58]) ist angeblich auch der Gruppe  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N<sub>1±x</sub> zuzuordnen, die Elektronen- und Röntgenbeugungsdiagramme (Einkristalldaten) unterscheiden sich von denen des  $Fm\bar{3}m$ -Strukturtyps lediglich durch Überstrukturreflexe [59].

$\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N<sub>1±x</sub> besitzt neben supraleitenden [60] auch katalytische Eigenschaften [61].

#### Hexagonales $\delta$ -MoN

Von  $\delta$ -MoN sind bisher zwei Modifikationen bekannt: Eine Modifikation im Wolframcarbid-Typ (WC-Typ) und eine in einem verzerrten Nickelarsenid-Typ (verz. NiAs-Typ).

In der WC-Struktur (Abbildung 15, oben) sind alternierende Schichten von Nichtmetall und Metall in der Stapelfolge  $A\gamma$  gestapelt, wobei die Molybdänschichten mit  $\gamma$  bezeichnet werden und die Stickstoffschichten mit A. Es handelt sich um zwei ineinander gestellte primitive hexagonale Untergitter von Anionen und Kationen, daher besitzen beide Atomsorten trigonal prismatische Umgebungen [62]. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{6}m2$  mit den Gitterparametern  $a = 280$  pm;  $c = 286$  pm [63].

In der unverzerrten NiAs-Struktur (Abbildung 15, mittig) sind die alternierenden Schichten von Nickel und Arsen entsprechend der Stapelfolge  $A\gamma B\gamma$  gestapelt (Nickel = A/B; Arsen =  $\gamma$ ). Nickel hat eine trigonal-prismatische Umgebung. NiAs kristallisiert in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit den Gitterparametern  $a = 362$  pm;  $c = 503$  pm [64]. Die Verdopplung der c-Achse im Vergleich zur WC-Struktur resultiert aus der Stapelfolge, da die Nickelatome sich alternierend in zwei verschiedenen prismatischen Lücken befinden.

### 3.1 Das System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff

Die verzerrte NiAs-Struktur (Abbildung 15, unten) besitzt die gleiche Stapelfolge  $A\gamma B\gamma$  wie die unverzerrte NiAs-Struktur. Es liegt die Raumgruppe  $P6_3mc$  mit den Gitterparametern  $a = 571 \text{ pm}$ ;  $c = 562 \text{ pm}$  [63] vor. Die Verdopplung der  $a$ -Achse im Vergleich zur NiAs-Struktur resultiert aus der Stapelfolge, da einige Molybdänatome leicht verschoben sind (beispielhaft gezeigt in Abbildung 15, unten, rote Pfeile).

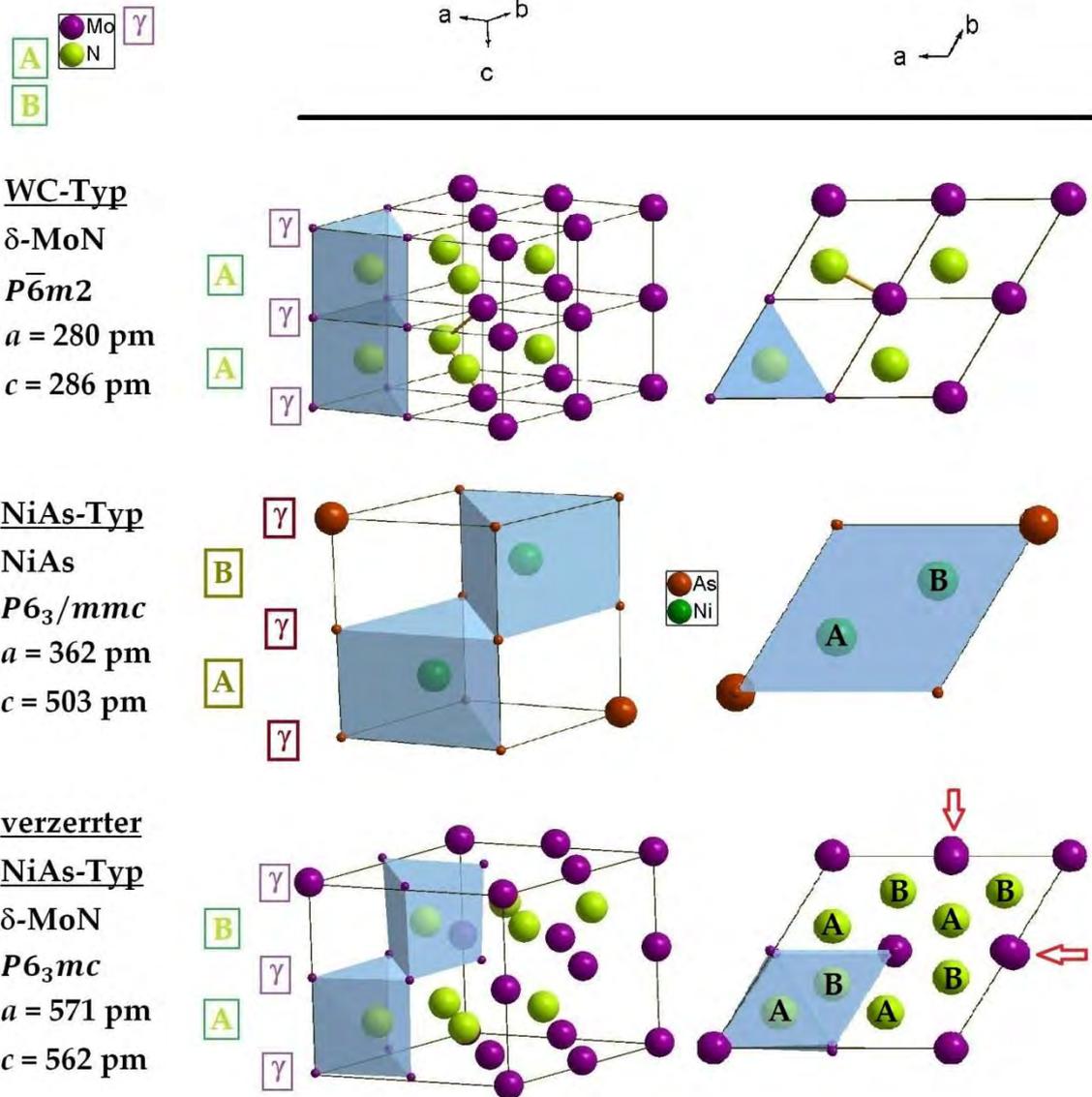


Abbildung 15: Kristallstrukturen der hexagonalen  $\delta$ -MoN-Modifikationen, mittig: Kristallstruktur von hexagonalem Nickelarsenid als Vergleich.

Hexagonales  $\text{Mo}_5\text{N}_6$ 

Hexagonales  $\text{Mo}_5\text{N}_6$  (Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit den Gitterparametern  $a = 286 \text{ pm}$ ;  $c = 1120 \text{ pm}$  [65]) wurde erstmals durch Elektronenbeugung charakterisiert. Durch Neutronenbeugung wurde eine größere hexagonale Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a = 489,3 \text{ pm}$ ;  $c = 1106 \text{ pm}$  [66] und der Stapelfolge AABB für die Stickstofflagen gefunden (siehe Abbildung 16).

Da die Molybdänlagen nicht eindeutig bestimmt werden konnten, sind zwei Raumgruppen für die Kristallstruktur (die verwandt ist mit dem 2H- $\text{MoS}_2$ -Strukturtyp) denkbar:  $P6_3mc$  oder  $P6_3/mmc$ . Die Kristallstruktur kann als Defektstruktur von  $\delta\text{-MoN}$  mit Wolframcarbid- wie auch Nickelarsenid-Strukturelementen aufgefasst werden [67].

Hexagonales  $\text{Mo}_5\text{N}_6$  ist ein Supraleiter (max.  $T_c$ :  $\sim 12,0 \text{ K}$ ) [66].

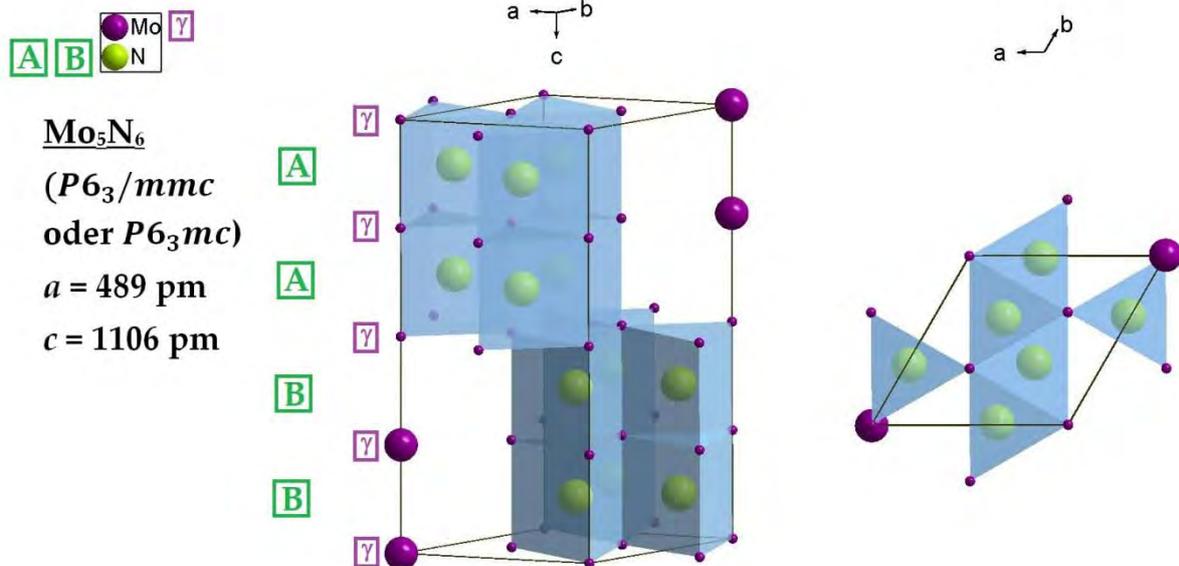


Abbildung 16: Kristallstruktur von hexagonalem  $\text{Mo}_5\text{N}_6$ .

### 3.1.4 Ammonolyse von kommerziell erhältlichem $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> bei hohen Temperaturen

Zur Synthese von geeigneten Modellkatalysatoren mit Anionendefekten wurde kommerziell erhältliches  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> mit Ammoniak umgesetzt. Abhängig von der Arbeitstemperatur und weiteren Parametern wurden unterschiedliche Molybdänoxidnitride synthetisiert.

#### Synthese

Bei allen Versuchen wurde als Ausgangsmaterial Molybdäntrioxid  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> verwendet. Dieses wurde vor dem Einwiegen mind. 72 h bei 120 °C an Luft getrocknet. Einheitliche Probenmassen von 1 g wurden in einem Korundschißchen in der heißen Zone eines Rohrofens platziert und im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 1000 °C mit unbehandeltem Ammoniakgas umgesetzt. Es wurden Gasvolumenströme von 10 l/h eingestellt und die Haltezeit auf 6 h gesetzt. Nach Beendigung der Haltezeit wurden die Produkte abgeschreckt.

Eine Übersicht über die auftretenden Phasen bei der Ammonolyse von  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> ist in Abbildung 17 dargestellt.

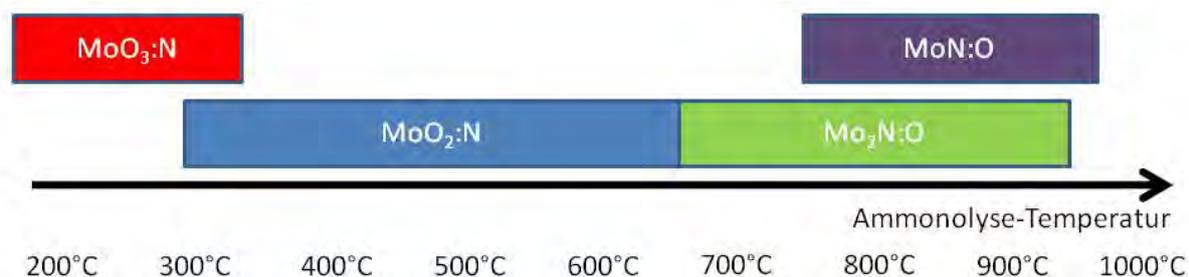


Abbildung 17: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdänoxidnitride und -nitride bei 10 l/h NH<sub>3</sub> und einer Haltezeit von 6 h.

Orthorhombisches Mo(O,N)<sub>3-x</sub>



Die erste Herausforderung bei der Synthese von MoO<sub>3</sub>:N lag darin, den Gehalt an eingebautem Stickstoff zu optimieren. Dabei soll die Kristallstruktur erhalten bleiben und es darf keine Reduktion zu MoO<sub>2</sub>:N oder Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>:N erfolgen. Bisherige Arbeiten zeigen, dass ein Einbau von bis zu 0,25 m% Stickstoff möglich ist [68].

### 3.1 Das System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff

Im Temperaturbereich bis 325 °C bildet sich stickstoffhaltiges  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, welches durch den Einsatz der neuen Ofenanlage (Kap. 2.2.4) effektiver als in den herkömmlichen Ofenanlagen nitridiert werden konnte. Die Elementaranalysen ergaben Sauerstoffgehalte von ~32,8 m% und Stickstoffgehalte von ~0,5 m%. Daraus ergibt sich die Summenformel MoO<sub>2,93</sub>N<sub>0,05</sub>O<sub>0,02</sub>.

Für die weitere katalytische Charakterisierung wurden zusätzlich Molybdäntrioxide mit Stickstoffgehalten von 0 m% bis 0,5 m% in 0,1 %-Schritten durch Variation von Gasvolumenstrom, Temperatur und Haltezeit hergestellt. Detaillierte Versuchsparemeter finden sich im Anhang, Kap. 5.4.2.

#### Röntgenographische Ergebnisse

Mo(O,N)<sub>3-x</sub> zeigt röntgenographisch (Abbildung 18) gegenüber  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nur eine sehr geringfügige Reflexverbreiterung. Das Vorliegen des Strukturtyps von orthorhombischem Molybdäntrioxid konnte bestätigt werden.

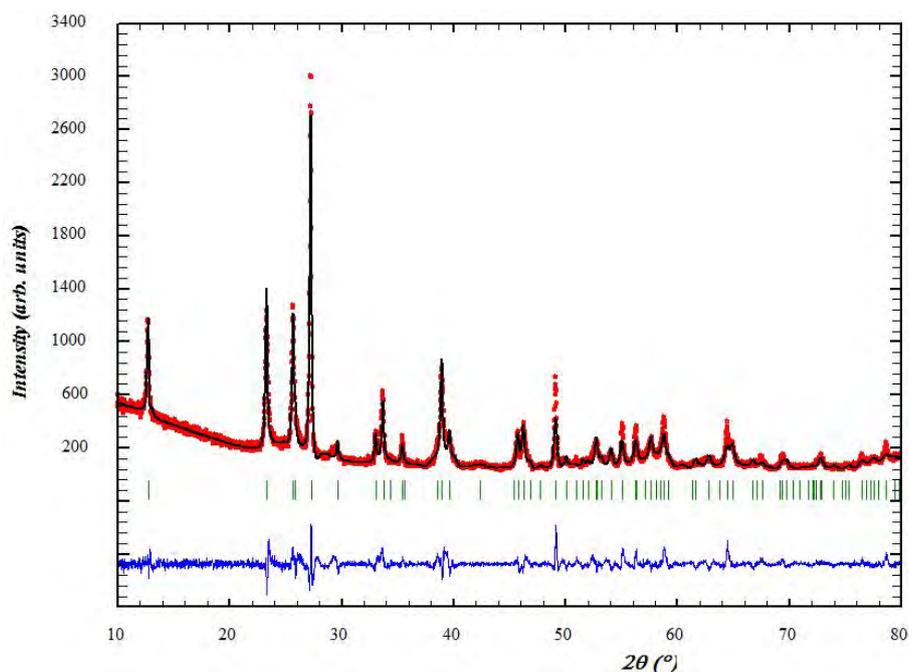


Abbildung 18: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Mo(O,N)<sub>3-x</sub> mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

### 3.1 Das System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff

Der Einbau von Stickstoff (~0,5 m%) wirkt sich nicht signifikant auf die Gitterkonstanten aus (Tabelle 3).

Tabelle 3: Ausgewählte Daten der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{3-x}$  im Vergleich mit Literaturwerten.

			$\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{3-x}$			$\alpha\text{-MoO}_3$
Kristallsystem			orthorhombisch			orthorhombisch
Raumgruppe			$Pnma$ (62)			$Pnma$ (62)
Gitterparameter /pm			$a = 1385,7(2)$ $b = 370,54(5)$ $c = 396,29(5)$			$a = 1385,5(3)$ $b = 396,64(6)$ $c = 396,28(7)$
$R_{\text{wp}}$ /%	$R_{\text{exp}}$ /%	S	14,8	7,6	1,9	Ref.: [34]

Die Kristallstruktur von  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{3-x}$  ist Abbildung 19 abgebildet.

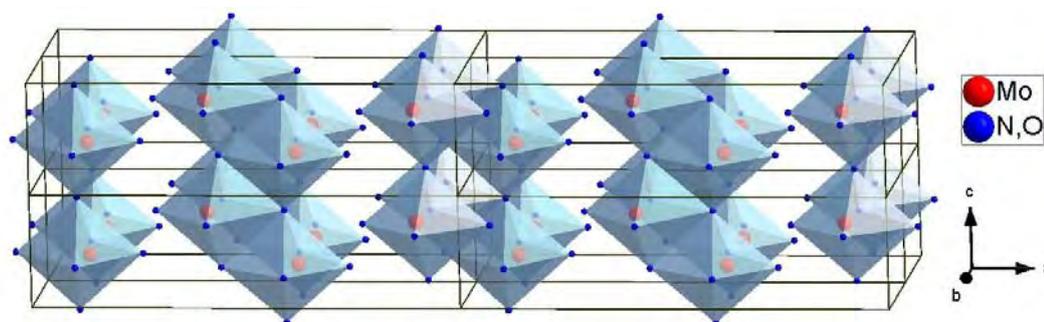


Abbildung 19: Kristallstruktur von orthorhombischem  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{3-x}$ .

#### Simultane Thermische Analysen (STA)

$\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{3-x}$  zeigt in der TG bis 300 °C unter Stickstoffatmosphäre einen geringen Masseverlust, was wahrscheinlich auf einen geringen Stickstoffausbau zurückzuführen ist; wasserfreies  $\alpha\text{-MoO}_3$  zeigt dieses Verhalten nicht. Die Massenzunahme ab 440 °C mit der endothermen Reaktion ist vernachlässigbar gering.

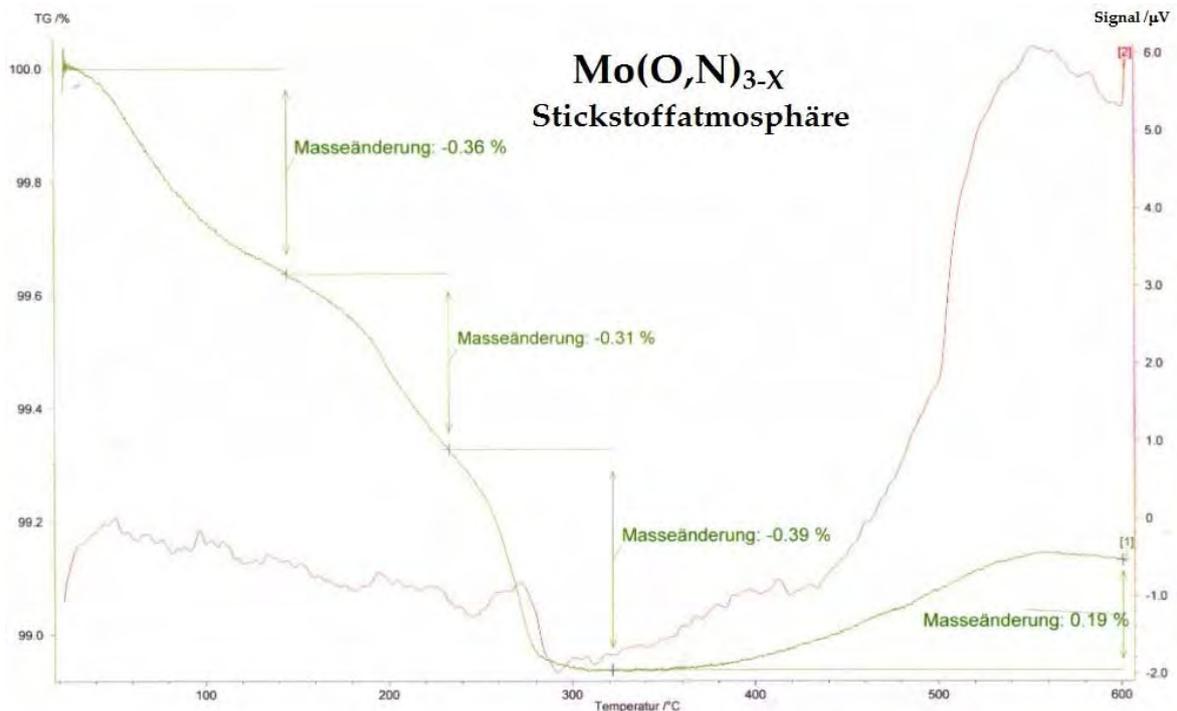
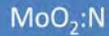


Abbildung 20: Thermische Analysen von Mo(O,N)<sub>3-x</sub> unter Stickstoff (endotherme Effekte sind als Peakmaxima ↑ dargestellt).

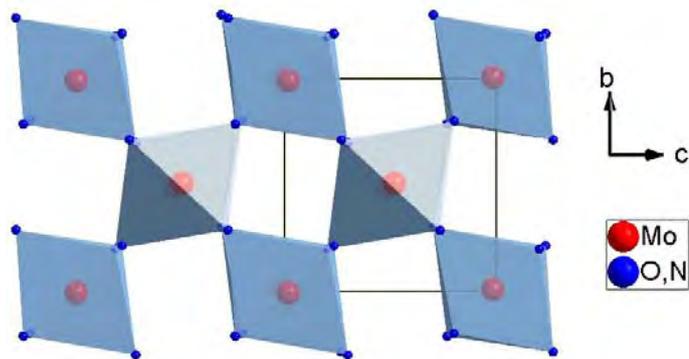
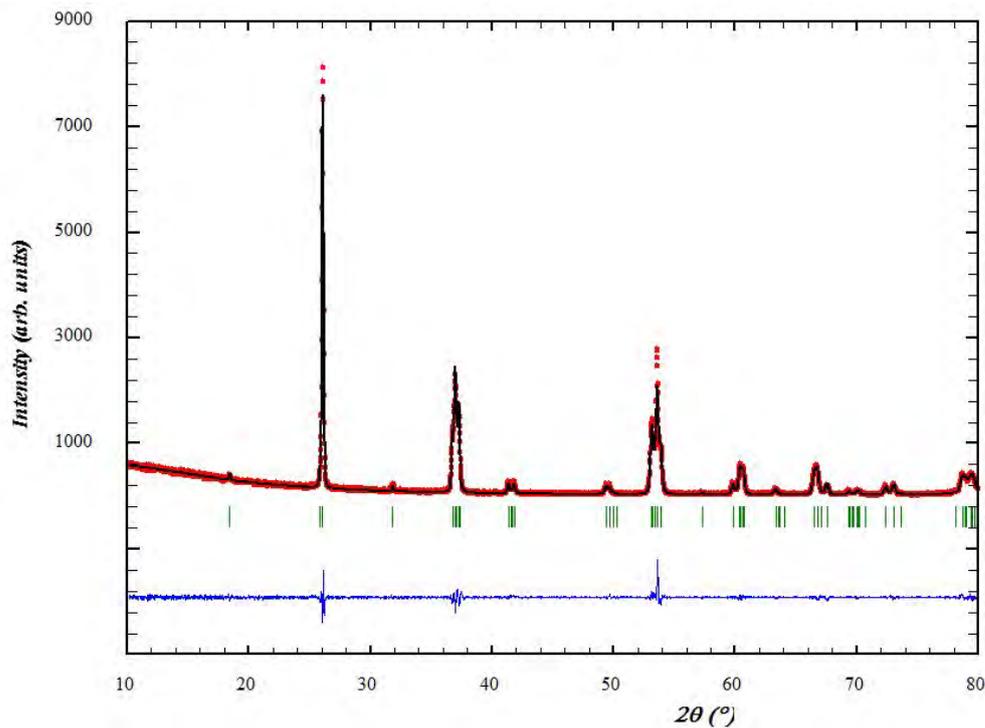
#### Katalytische Ergebnisse

Untersuchungen zur katalytischen Aktivität wurden von Dipl.-Chem. S. Kühn, Dr. P. Schmidt-Zhang, Dr. A. Hahn und Prof. Dr. T. Ressler der Technischen Universität Berlin durchgeführt und anschließend ausgewertet.

Die elektronische und geometrische Struktur, Reduzierbarkeit und elektrische Leitfähigkeit von Mo(O,N)<sub>3-x</sub> wurde untersucht mittels XRD, XAS, UV-VIS Spektroskopie und Impedanzspektroskopie. Katalytische Tests, insbesondere die Oxidation von Propen, wurden durchgeführt und durch simultane Massenspektroskopie und Gaschromatographie ergänzt. Verglichen zu kommerziell erhältlichem α-MoO<sub>3</sub> zeigt Mo(O,N)<sub>3-x</sub> eine höhere elektronische wie auch ionische Leitfähigkeit. Die erhöhte Reduzierbarkeit, Sauerstoffmobilität und Leitfähigkeit von Mo(O,N)<sub>3-x</sub> zeigte keinen Effekt in der katalytischen Aktivität verglichen mit α-MoO<sub>3</sub>. Dies bestätigt, dass Mo(O,N)<sub>3-x</sub> ein geeignetes Modellsystem für Bulk-Untersuchungen bei selektiven Oxidationen ist [69]. Detaillierte Ergebnisse finden sich unter angegebener Literaturstelle.

Monoklines  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{2-y}$ 

Im Temperaturbereich von 300 bis 675 °C bildet sich stickstoffhaltiges  $\text{MoO}_2$ , das im verzerrten Rutil-Typ (Abbildung 21) in der Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert. Das Vorliegen des Strukturtyps von monoklinem Molybdändioxid konnte bestätigt werden (Abbildung 22).

Abbildung 21: Kristallstruktur von monoklinem  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{2-y}$ .Abbildung 22: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{2-y}$  mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

### 3.1 Das System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff

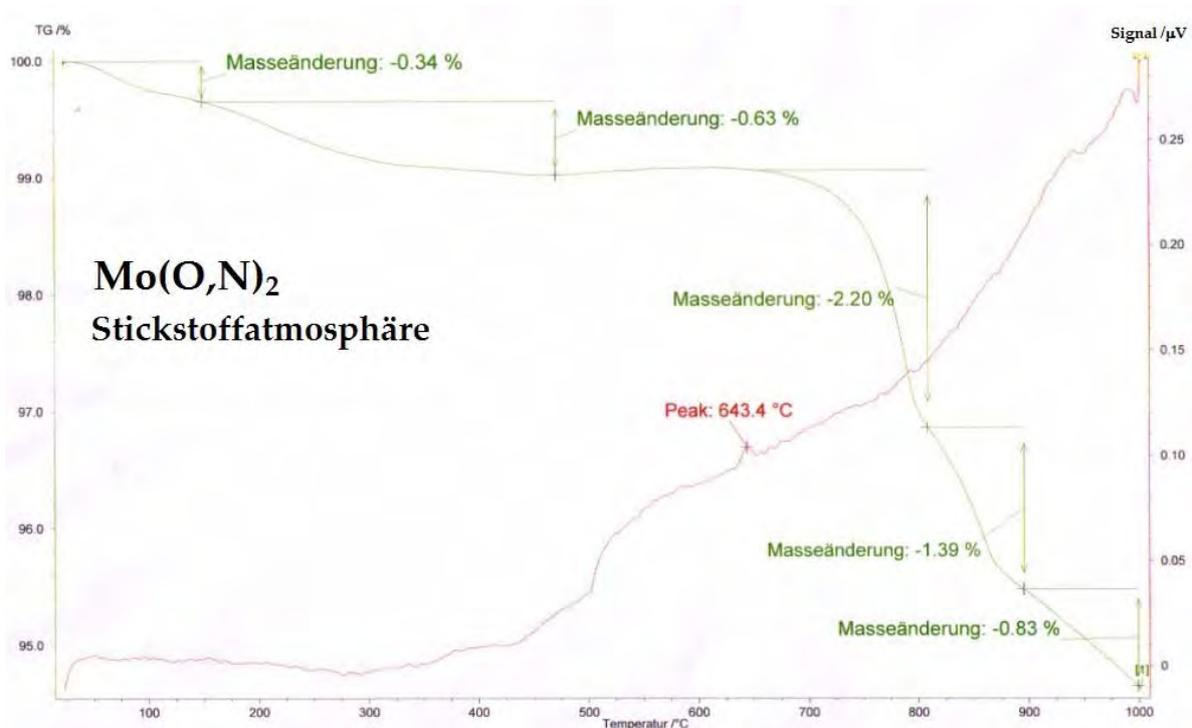
Die Elementaranalysen ergaben Sauerstoffgehalte von ~22,8 m% und Stickstoffgehalte von ~1,4 m%. Daraus ergibt sich die Summenformel  $\text{MoO}_{1,8}\text{N}_{0,13}\square_{0,07}$ .

Der Einbau von Stickstoff (~1,4 m%) wirkt sich stark auf die Gitterkonstanten aus (Tabelle 4), es sind Abweichungen von bis zu ~3 pm zu beobachten.

**Tabelle 4: Ausgewählte Daten der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{2-y}$  im Vergleich mit Literaturwerten.**

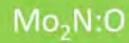
			$\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{2-y}$			$\text{MoO}_2$
Kristallsystem			monoklin			monoklin
Raumgruppe			$P2_1/c$ (14)			$P2_1/c$ (14)
Gitterparameter /pm			$a = 561,96(2)$ $b = 482,27(2)$ $c = 561,70(3)$ $\beta = 120,917(2)^\circ$			$a = 561,09(8)$ $b = 485,62(6)$ $c = 562,85(7)$ $\beta = 120,95(1)^\circ$
$R_{wp} / \%$	$R_{exp} / \%$	S	10,0	7,3	1,3	Ref.: [70]

Die thermischen Analysen von stickstoffhaltigem  $\text{MoO}_2$  (Abbildung 23) unter Stickstoffatmosphäre zeigt einen Masseverlust ab ~750 °C, dies kann der Sublimation zugeschrieben werden. Endotherme Effekte sind als Peakmaxima ↑ dargestellt.



**Abbildung 23: Thermische Analysen von  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{2-y}$ .**

Kubisches  $\text{Mo}_2(\text{O,N})_{1-z}$



Im Temperaturbereich von 675 °C bis 950 °C bildet sich sauerstoffhaltiges  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  in einem aniondefizitären NaCl-Strukturtyp in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  (s. Abbildung 24). Das Vorliegen des Strukturtyps von kubischem Dimolybdännitrid konnte bestätigt werden (Abbildung 25).

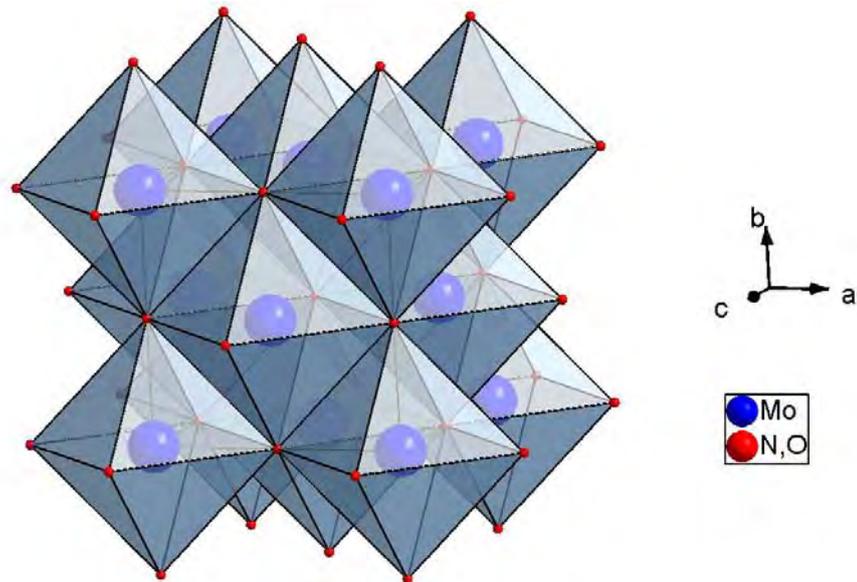


Abbildung 24: Kristallstruktur von kubischem  $\text{Mo}_2(\text{O,N})_{1-z}$ .

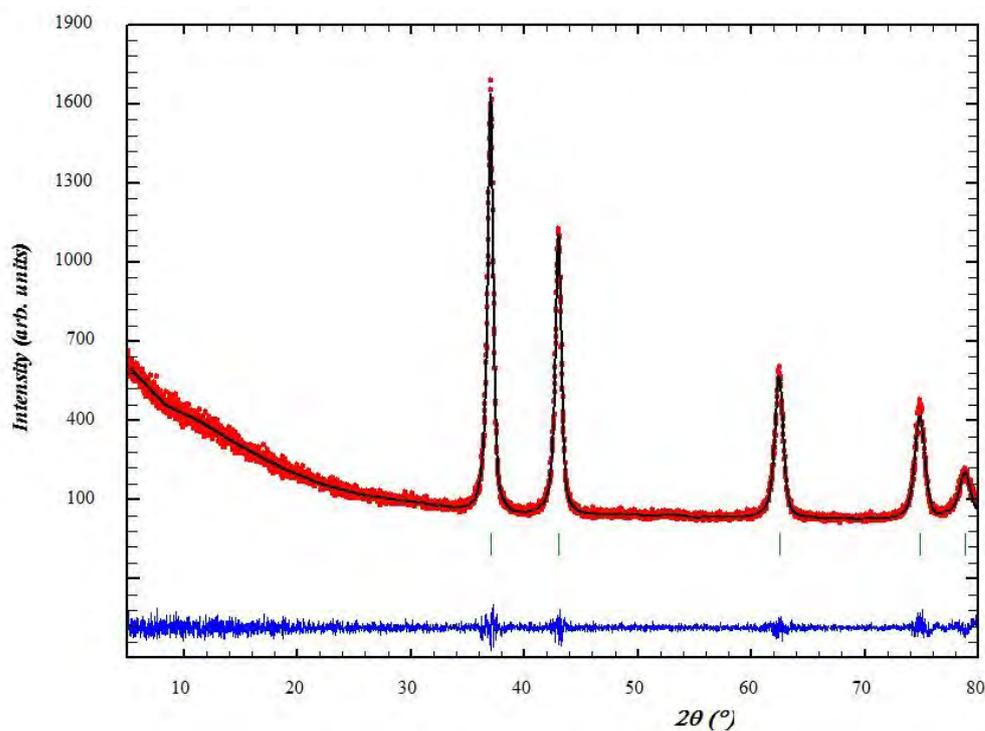


Abbildung 25: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von  $\text{Mo}_2(\text{O,N})_{1-z}$  mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

### 3.1 Das System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff

Die Elementaranalysen ergaben Sauerstoffgehalte von ~2,7 m% und Stickstoffgehalte von ~10,0 m%. Daraus ergibt sich die Summenformel  $\text{Mo}_2\text{N}_{0,8}\text{O}_{0,2}$ .

Die TG von sauerstoffhaltigem  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  (Abbildung 26) unter Stickstoffatmosphäre zeigt Masseverlust bis ~500 °C. Endotherme Effekte sind als Peakmaxima ↑ dargestellt.

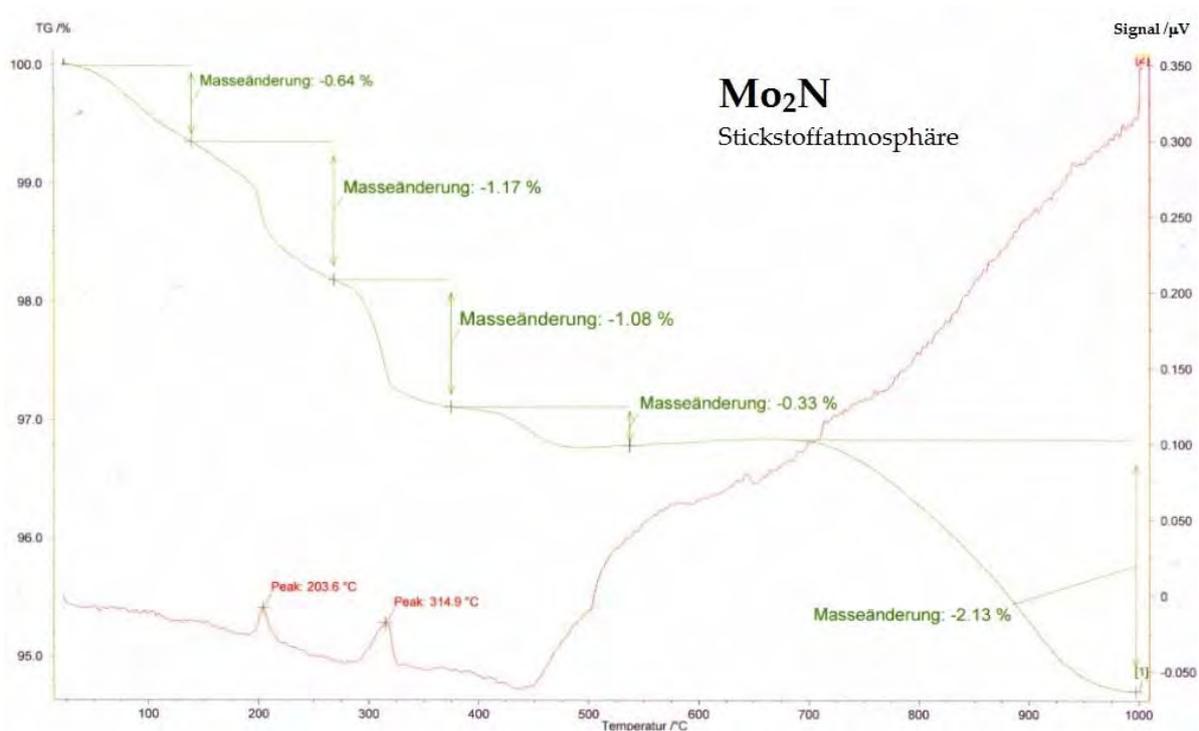


Abbildung 26: Thermische Analysen von  $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N})_{1-z}$ .

Der Sauerstoffgehalt (~2,7 m%) wirkt sich deutlich auf die Gitterkonstanten aus (Tabelle 5), es sind Abweichungen von ~4 pm zu beobachten.

Tabelle 5: Ausgewählte Daten der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N})_{1-z}$  im Vergleich mit Literaturwerten.

			$\text{Mo}_2(\text{O},\text{N})_{1-z}$			$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$
Kristallsystem			kubisch			kubisch
Raumgruppe			$Fm\bar{3}m$ (225)			$Fm\bar{3}m$ (225)
Gitterparameter /pm			$a = 420,20(8)$			$a = 416,13(1)$
$R_{\text{wp}} / \%$	$R_{\text{exp}} / \%$	S	8,17	7,72	1,06	Ref.: [71]

Hexagonales  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{1-w}$ 

MoN:O

Im Temperaturbereich von 675 °C bis 950 °C bildet sich sauerstoffhaltiges  $\delta$ -MoN im verzerrten NiAs-Typ (Abbildung 27). Das Vorliegen des Strukturtyps von hexagonalem Molybdännitrid konnte bestätigt werden (Abbildung 28).

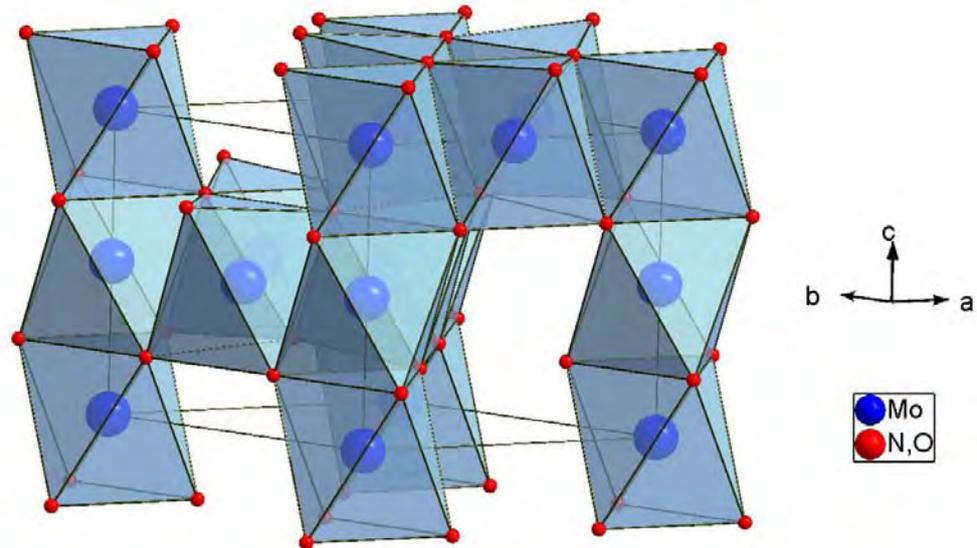
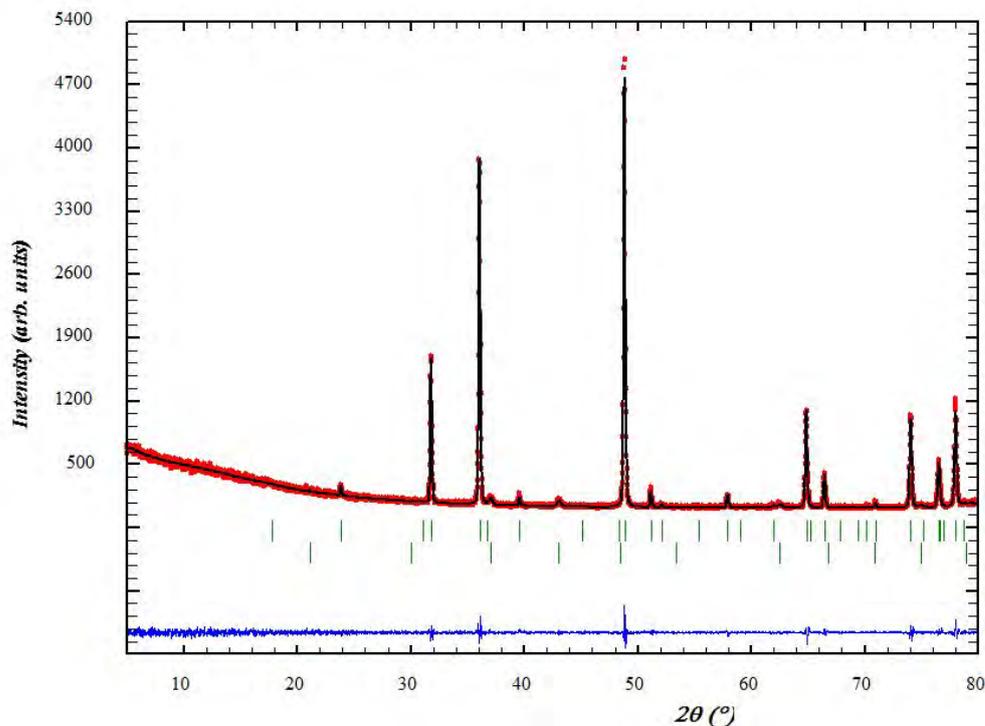
Abbildung 27: Kristallstruktur von  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{1-w}$ .

Abbildung 28: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{1-w}$  mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Theor. Reflexlagen oben:  $\delta$ -MoN (97%), theor. Reflexlagen unten: Nebenphase  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  (3%).

### 3.1 Das System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff

Die Elementaranalysen ergaben Sauerstoffgehalte von ~1,3 m% und Stickstoffgehalte von ~11,4 m%. Daraus ergibt sich die Summenformel  $\text{MoN}_{0,9}\text{O}_{0,1}$ .

Der Sauerstoff (~1,3 m%) wirkt sich nur geringfügig auf die Gitterkonstanten aus (Tabelle 6), es sind leichte Abweichungen bis zu ~0,7 pm zu beobachten.

**Tabelle 6: Ausgewählte Daten der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{1-w}$  im Vergleich mit Literaturwerten.**

			$\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{1-w}$			$\delta\text{-MoN}$
Kristallsystem			hexagonal			hexagonal
Raumgruppe			$P6_3mc$ (186)			$P6_3mc$ (186)
Gitterparameter /pm			$a = 572,61(3)$ $c = 560,77(3)$			$a = 573,31(2)$ $c = 561,08(2)$
$R_{wp} / \%$	$R_{exp} / \%$	S	8,31	7,52	1,10	Ref.: [72]

#### 3.1.5 Synthese von Molybdänoxiden am Beispiel $\text{MoO}_2$

Die gemischtvalenten Molybdänoxide wurden für die weitere Ammonolyse selbst dargestellt. Am Beispiel von  $\text{MoO}_2$  wird hier kurz erläutert, welche Faktoren für die Festphasen-Synthesen entscheidend sind.

Kommerziell erhältliches  $\text{MoO}_2$  ist für die Synthese phasenreiner Produkte ungeeignet, da durch die technische Reduktion zu viele unerwünschte Nebenphasen wie Wasserstoffbronzen und reduzierte Molybdänoxide vorhanden sind (s. Anhang, Kap. 5.4.3). Deswegen wird zur Verwendung als Edukt im Labormaßstab  $\text{MoO}_2$  selbst synthetisiert. Um Wasserstoffbronzen zu umgehen ist eine thermische Komproportionierungsreaktion von Mo-Metall mit  $\alpha\text{-MoO}_3$  eine der naheliegenden Optionen.

Ein kritischer Faktor bei dieser Synthese ist die Sauerstoffkontrolle. Unkontrollierter Sauerstoffpartialdruck führt zur Bildung von gemischtvalenten Molybdänoxiden. Neben thermisch stabilerem  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  entstehen auch Verbindungen wie  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  etc.

Ein weiterer kritischer Faktor ist der niedrige Sublimationspunkt von kommerziell erhältlichem, pulverförmigem  $\alpha\text{-MoO}_3$ . Der Schmelzpunkt liegt bei 795 °C, jedoch beginnt  $\alpha\text{-MoO}_3$  bereits ab Temperaturen von 650 °C zu sublimieren. Dieses Verhalten kann durch das Verpressen mit granularem Mo-Metallpulver unterbunden werden. Es ist durch das Gemenge möglich, die Arbeitstemperatur auf 800 °C zu erhöhen, ohne den Schmelz- und Sublimationsbereich zu erreichen.

Aufgrund der untergeordneten Priorität finden sich die weiteren Ergebnisse zur Synthese von  $\text{MoO}_2$  im Anhang, Kap. 5.4.3. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Wahl der Begasung und die Dichtigkeit der Ofenanlage als externe Faktoren von entscheidender Bedeutung für die Synthese sind. Die besten Ergebnisse wurden mit einer statischen Schutzgasatmosphäre erzielt, die mit der in Kap. 2.2.4 beschriebenen Ofenanlage erreicht wurde.

#### 3.1.6 Weitere Arbeiten im System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff

Im aktuellen Kapitel werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst dargestellt. Detaillierte Synthesevorschriften und weiterführende Ergebnisse (Röntgenpulverbeugungsdiagramme, Kristallstrukturen, etc.) finden sich im Anhang (Kap. 5.4.4).

#### Synthese von gemischtvalenten Molybdänoxiden (4-11, 18-52, 5-14)

Analog zur Synthese von  $\text{MoO}_2$  (Kap. 3.1.5) wurden gemischvalente Molybdänoxide durch Festphasensynthese dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente kommerziell erhältliches  $\alpha\text{-MoO}_3$ , selbst synthetisiertes  $\text{MoO}_2$  sowie Mo-Metallpulver.

Es wurden folgende Molybdänoxide synthetisiert: Monoklines  $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ , orthorhombisches  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ , triklines  $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ . Zusätzlich wurde  $(\text{Mo,W})_5\text{O}_{14}$  (Kap. 3.1.2) dargestellt.

#### Direkte Nitridierung von orthorhombischem $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Abbildung 29 zeigt eine temperaturlaufgelöste Übersicht über die auftretenden Phasen bei der Nitridierung von  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ . Bis zu einer Temperatur von  $765^\circ\text{C}$  entsteht stickstoffhaltiges  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ , im Bereich ab  $765^\circ\text{C}$  bildet sich stickstoffhaltiges  $\text{MoO}_2$ . Es wurde ein Gasvolumenstrom von  $10\text{ l/h NH}_3$  und eine Haltezeit von  $6\text{ h}$  gewählt.

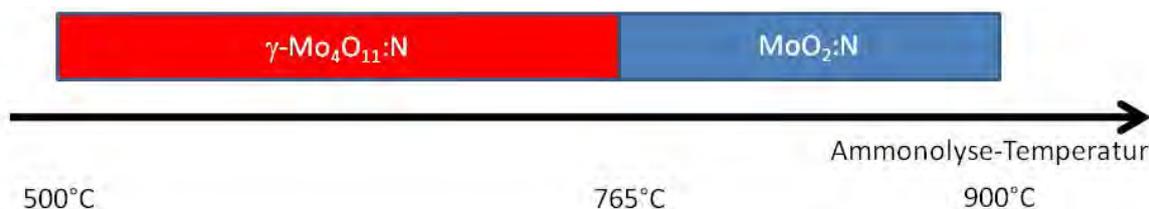


Abbildung 29: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdänoxidnitride bei  $10\text{ l/h NH}_3$  und einer Haltezeit von  $6\text{ h}$ .

#### Synthese von metastabilem $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

Aus wasserhaltigem Natriummolybdat  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde mittels einer Kationentauschersäule Natrium entfernt und formal " $\text{H}_2\text{MoO}_4$ " gebildet. Nach Entwässerung wurde die "Molybdänsäure" gesintert und es entstand mit einer Phasenreinheit von ~60% monoklines  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (Nebenphase:  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>). Bessere Phasengehalte könnten durch Optimierung der Syntheseführung möglich sein.

#### Synthese von $\delta$ -MoN im verzerrten NiAs-Strukturtyp

$\alpha$ -MoO<sub>3</sub> wurde mit Harnstoff in einer evakuierten SiO<sub>2</sub>-Glasampulle bei 800 °C für 4 h zur Reaktion gebracht. Das einphasige Produkt  $\delta$ -MoN kristallisiert im verzerrten NiAs-Strukturtyp in der Raumgruppe  $P6_3mc$  mit den Gitterparametern  $a = 571$  pm;  $c = 562$  pm [63].

#### Synthese von h-MoO<sub>3</sub>·yH<sub>2</sub>O und Nitridierung

Hexagonales natriumstabilisiertes Molybdäntrioxid wurde aus  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mittels partiellem Kationenaustausch synthetisiert. Die Elementaranalysen von hexagonalem  $\text{Na}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ergaben Wasserstoffgehalte von ~0,6 m% und Stickstoffgehalte von ~5,6 m%. Das dargestellte h-MoO<sub>3</sub> enthält als Stabilisierungskation Natrium (Nachweis über Mikrosonde) sowie Kristallwasser. Es wurde im Temperaturbereich bis 700 °C mit Ammoniakgas direkt nitridiert.

Abbildung 30 zeigt eine temperaturlaufgelöste Übersicht über die bei der Nitridierung von h-MoO<sub>3</sub> auftretenden Phasen. Bis zu einer Temperatur von 270 °C entsteht stickstoffhaltiges h-MoO<sub>3</sub>, im Bereich bis 550 °C stickstoffhaltiges MoO<sub>2</sub> und ab 550 °C  $\delta$ -MoN (WC-Strukturtyp). Es wurde ein Gasvolumenstrom von 10 l/h NH<sub>3</sub> und eine Haltezeit von 6 h gewählt.

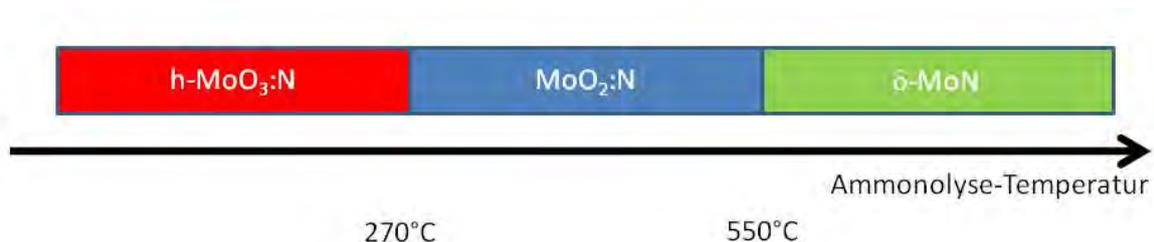


Abbildung 30: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdänoxidnitride/-nitride bei 10 l/h NH<sub>3</sub> und einer Haltezeit von 6 h.

### 3.1 Das System Molybdän-Sauerstoff-Stickstoff

Hexagonales natriumstabilisiertes Molybdäntrioxid wandelt sich an Luft bei 450 - 475 °C in natriumhaltiges  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> um.

#### Direkte Nitridierung von Molybdändisulfid 2H-MoS<sub>2</sub>

Die Arbeiten im diesem Unterkapitel wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Suliman Nakhal, Technische Universität Berlin, durchgeführt.

2H-MoS<sub>2</sub> wurde durch direkte Sulfidierung mit gasförmigem H<sub>2</sub>S aus kommerziell erhältlichem  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> dargestellt (siehe auch: Kap. 3.2.3). Das erhaltene 2H-MoS<sub>2</sub> wurde im Temperaturbereich bis 1300 °C mit Ammoniakgas direkt nitridiert.

Abbildung 31 zeigt eine temperaturlaufgelöste Übersicht über die bei der Nitridierung von 2H-MoS<sub>2</sub> auftretenden Phasen. Bis zu einer Temperatur von 800 °C bleibt 2H-MoS<sub>2</sub> beständig, im Bereich bis 1250 °C entsteht  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N und ab 1250 °C  $\delta$ -MoN. Im Gegensatz zur Nitridierung von  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, bei der  $\delta$ -MoN im WC-Strukturtyp entsteht, wird hier  $\delta$ -MoN im verzerrten NiAs-Typ erhalten. Es wurde ein Gasvolumenstrom von 10 l/h NH<sub>3</sub> und eine Haltezeit von 6 h gewählt.

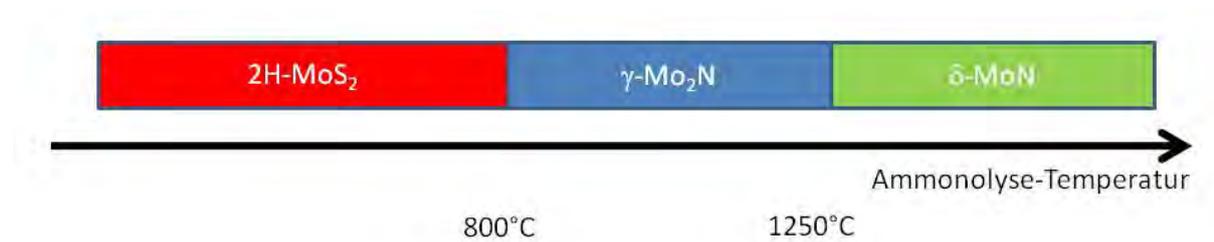


Abbildung 31: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdännitride bei 10 l/h NH<sub>3</sub> und einer Haltezeit von 6 h.

### 3.2 Molybdäntrioxid mit hoher Oberfläche

Die Arbeiten im folgenden Kapitel wurden in Zusammenarbeit mit Frau Dipl.-Ing. Ulrike Kolm, Technische Universität Berlin, durchgeführt.

#### 3.2.1 Einleitung

Die Oxide von Molybdän sind strukturell und katalytisch umfassend beschrieben. Die katalytischen Eigenschaften sind dabei abhängig von Morphologie und Kristallinität des Katalysators. Molybdäntrioxid kann somit als solide Basis für Untersuchungen von Oberflächeneffekten in der heterogenen Katalyse verwendet werden. Um Oberflächeneffekte im System Molybdän-Sauerstoff zu erfassen wird das unmodifizierte Wirtsgitter, orthorhombisches  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, als Modellsystem verwendet.

Kommerziell erhältliches  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> besitzt typischerweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 0-3 m<sup>2</sup>/g. Der einfachste Zugang zu hochoberflächigem  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> ist der Einsatz einer Hochenergie-Planetenmühle. Auf diesem Wege konnte mit 32 m<sup>2</sup>/g der bis dato höchste belegte Wert für die spezifische Oberfläche von  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> erreicht werden [73]. Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche geht meist mit einer Erhöhung der Reaktivität einher.

Im Zuge der hier durchgeführten Arbeiten wurde eine neue Route etabliert, über die, ausgehend von Molybdänsulfiden, ein signifikant höherer Wert als bisher bekannt für die spezifische Oberfläche von  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> erreicht werden sollte.

#### Strukturelle Betrachtung zu MoS<sub>2</sub>

MoS<sub>2</sub> tritt als kristalliner Feststoff in mehreren Modifikationen (Polytypen) auf. Molybdän ist in jedem dieser Polytypen sechsfach von Schwefel koordiniert. Das resultierende Strukturmotiv sind je nach Polytyp Oktaeder oder trigonale Prismen sowie Schichten dichtest gepackter Schwefelatome. Anhand der unterschiedlichen Stapelfolgen können die Polytypen wie folgt eingeteilt werden:

- metastabiles trigonales 1T-MoS<sub>2</sub> (Oktaeder)
- thermodynamisch stabiles hexagonales 2H-MoS<sub>2</sub> (trigonale Prismen; Abbildung 32)
- rhomboedrisches 3R-MoS<sub>2</sub> (trigonale Prismen)

## 3.2 Molybdäntrioxid mit hoher Oberfläche

Dabei bezeichnet die Zahl in der Polytyp-Notation die Anzahl der Motive entlang der  $c$ -Achse, der Buchstabe steht für das zugrunde liegende Kristallsystem (H für hexagonal, R für rhomboedrisch, T für trigonal).

Tabelle 7: Ausgewählte Daten von 2H-MoS<sub>2</sub>.

	Raumgruppe Kristallsystem	Gitterkonstanten	Ref
2H-MoS <sub>2</sub>	$P6_3/mmc$ hexagonal	$a = 315 \text{ pm}, c = 1230 \text{ pm}$	[74]

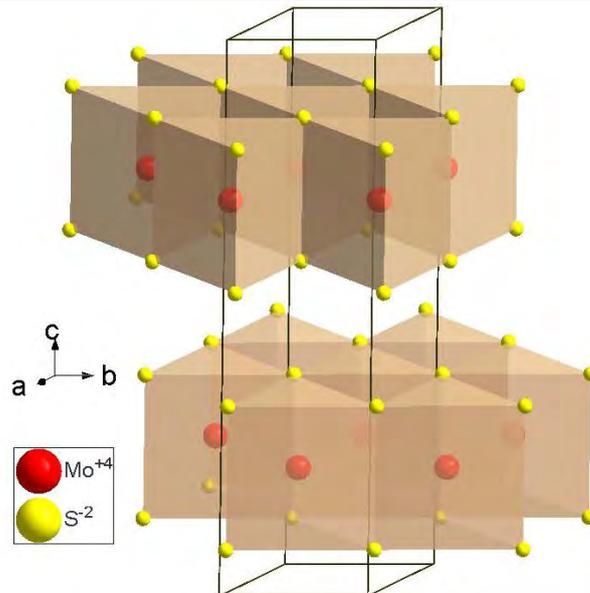


Abbildung 32: Kristallstruktur von 2H-MoS<sub>2</sub>.

Zwischen den Schichten besteht nur ein schwacher Zusammenhalt durch van-der-Waals-Kräfte. Die Schichten lassen sich daher leicht gegeneinander verschieben, ähnlich dem Graphit. MoS<sub>2</sub> wird deshalb auch als Schmiermittel verwendet.

### 3.2.2 Syntheseroute

Zur Oberflächenerhöhung von kommerziell erhältlichem  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> bietet sich eine Syntheseroute über eine Zwischenstufe mit hoher Oberfläche an. Wie aus der Literatur bekannt, konnten für 2H-MoS<sub>2</sub> spezifische Oberflächenwerte von bis zu 200 m<sup>2</sup>/g realisiert werden [66]. Daher wurde 2H-MoS<sub>2</sub> als Ausgangsverbindung gewählt.

Desweiteren wurde eine Route über einen zweiten Precursor getestet: Molybdäntrisulfid. Dies führte jedoch bereits im Vorfeld zu erheblichen präparativen Problemen aufgrund der stark hygroskopischen Eigenschaften, so dass Molybdäntrisulfid als Precursor gegenstandslos bleibt.

Die Synthese über thermodynamisch stabiles 2H-MoS<sub>2</sub> wurde in zwei Teilschritten durchgeführt:

- Im ersten Schritt wurde kommerziell erhältliches  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> mit KSCN umgesetzt. Das resultierende 2H-MoS<sub>2</sub> sollte dabei die in der Literatur berichtete spezifische Oberfläche von bis zu 200 m<sup>2</sup>/g erreichen.
- Im zweiten Schritt wurde 2H-MoS<sub>2</sub> auf verschiedene Arten zu hochoberflächigem  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> oxidiert.

Die Herausforderung bei der zweiten Umsetzung ist zum einen der Erhalt der hohen spezifischen Oberfläche und zum anderen die komplette Entfernung von Schwefel, welcher als Katalysatorgift unerwünscht ist.

### 3.2.3 Synthese des Precursors 2H-MoS<sub>2</sub>

Kommerziell erhältliches  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> wurde mit KSCN im molaren Verhältnis 3:10 in einer Kugelmühle für 15 min vermengt (1,73 g  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>; 3,92 g KSCN). Das Gemenge wurde in einem Korundtiegel (Ø: 3 cm, Höhe: 5 cm) in einem Muffelofen mit einer Heizrate von 25 K/h auf die Reaktionstemperatur von 350 °C aufgeheizt und 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Der entstandene schwarze 2H-MoS<sub>2</sub>-Schwamm (Abbildung 33) wurde nach dem Abkühlen gemörsert, zur Entfernung von Nebenprodukten mehrmals gründlich mit Wasser gewaschen und danach im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 1,6 g 2H-MoS<sub>2</sub> (~84% Umsatz).



Abbildung 33: 2H-MoS<sub>2</sub>-Schwamm.

Um herauszufinden, ob die spezifische Oberfläche des Edukts  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> einen Einfluss auf den Verlauf der anschließenden Reaktionen sowie die spezifische Oberfläche der resultierenden Produkte hat, wurde  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> vor der Umsetzung mit KSCN zunächst in einer Hochenergie-Planetenmühle (Abbildung 34) für 30 Minuten gemahlen. Auf diesem Weg konnte die spezifische Oberfläche des Edukts  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> von ~1 m<sup>2</sup>/g auf ~30 m<sup>2</sup>/g erhöht werden. Die weitere Umsetzung erfolgte analog zur Umsetzung des unbehandelten Edukts.



Abbildung 34: Planetenmühle, Fa. Fritsch, Typ Pulverisette.

### 3.2.4 Charakterisierung des MoS<sub>2</sub>-Precursors

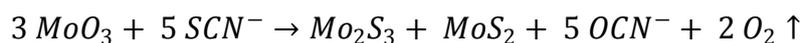
#### Spezifische Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der erhaltenen Molybdändisulfide erfolgte mittels des BET-Verfahrens (Kap. 2.1.5). Unabhängig von der spezifischen Oberfläche des Edukts wurden reproduzierbar Werte von ~100 m<sup>2</sup>/g erreicht.

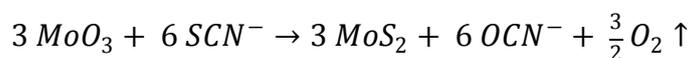
Die in der Literatur angegebenen Höchstwerte von bis zu 200 m<sup>2</sup>/g [66] für die spezifische Oberfläche konnten in den hier durchgeführten Versuchen nicht erzielt werden.

#### Röntgenpulverdiffraktometrie

Die in der Literatur [75] beschriebene Entstehung von Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Molybdäntrioxid mit Kaliumthiocyanat entsprechend



konnte röntgenographisch nicht bestätigt werden, das Diffraktogramm wies keine Beugungsreflexe von Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> auf. Es ist daher von folgender Reaktionsgleichung auszugehen [66]:



Eine detaillierte röntgenographische Charakterisierung ist allerdings aufgrund der hohen Oberfläche sowie Problemen mit Vorzugsorientierung nur bedingt möglich. Ein Vergleich mit Literaturwerten für 2H-MoS<sub>2</sub> war der bestmögliche Weg zur Identifikation. In Abbildung 35 sind die Röntgenpulverbeugungsdiagramme verschiedener 2H-MoS<sub>2</sub>-Proben abgebildet. Die unterste Kurve zeigt eine Messung von kommerziell erhältlichem 2H-MoS<sub>2</sub>, hier stimmen die beobachteten Reflexlagen mit den theoretisch zu erwartenden überein. Die mittlere Abbildung (schwarz) zeigt eine Messung aus der Literatur [66], deren Reflexlagen und Intensitäten gut mit denen des im Zuge dieser Arbeit synthetisierten 2H-MoS<sub>2</sub> übereinstimmen (blau, oben).

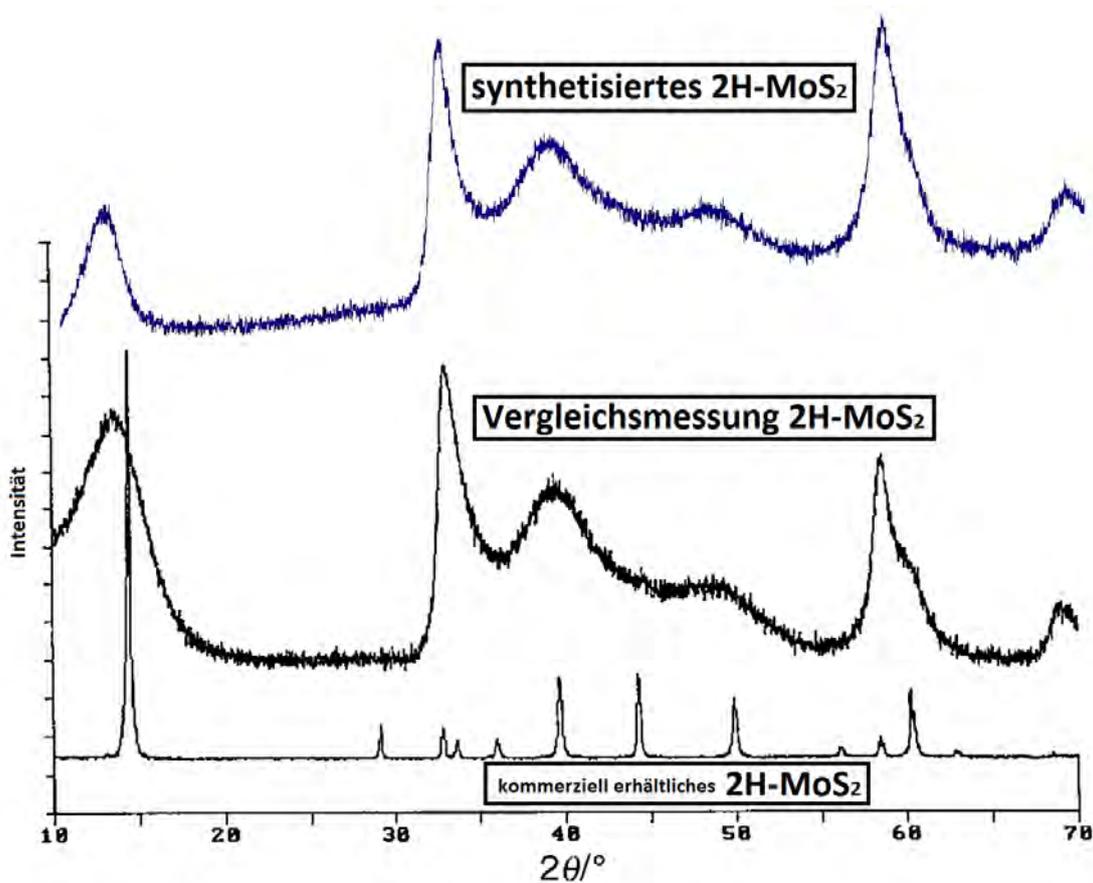


Abbildung 35: Vergleich der Röntgenpulverbeugungsdiagramme verschiedener Molybdändisulfide.

### 3.2.5 Die Oxidation von 2H-MoS<sub>2</sub> zu MoO<sub>3</sub> mit hoher Oberfläche

Im zweiten Schritt wurde 2H-MoS<sub>2</sub> zu α-MoO<sub>3</sub> oxidiert. Zum Erhalt der hohen Oberfläche sollte die Oxidation bei möglichst geringer Temperatur und mit kurzer Haltezeit durchgeführt werden. Dem steht komplementär gegenüber, dass mit höherer Temperatur und längerer Haltezeit mehr Schwefel entfernt wird. Somit ist eine präzise Einstellung der Syntheseparameter von fundamentaler Bedeutung für die Bewältigung der Problemstellung.

Es wurden drei verschiedene Möglichkeiten zur Oxidation erprobt.

- Oxidation des Sulfids mit O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>
- Oxidation in reiner O<sub>2</sub>-Atmosphäre
- Oxidation an Luft

#### Oxidation mit einem Ozon/Sauerstoff-Gemisch im Rohrofen

Bei dieser Route wurden die Proben mit einem Ozon/Sauerstoff-Gemisch in einem Rohrofen oxidiert.

## 3.2 Molybdäntrioxid mit hoher Oberfläche

Die Probe wurde auf dem Boden eines umgedrehten Korundschiffchens präpariert und mittig im Rohrofen platziert. Vergleichsversuche zeigten, dass die so exponierte Probe weniger Schwefel enthielt, als wenn sie konventionell im Korundschiffchen platziert werden würde, was wahrscheinlich auf die Position der Probe inmitten des Gasstroms und das sich hieraus ergebende günstige Strömungsprofil um die Probe resultiert. Die Oxidation erfolgte bei Temperaturen bis zu 300 °C und Haltezeiten von bis zu 72 h. Der Gasvolumenstrom lag bei 2 l/h bei einem Absolutdruck von 1,5 bar.

### Oxidation mit Sauerstoff

Bei der Oxidation mit Sauerstoff wurde der gleiche Aufbau und die gleichen Parameter wie bei vorhergehendem Versuchsaufbau mit Ozon/Sauerstoff-Gemisch verwendet. Lediglich auf die Ozonisierung der Atmosphäre wurde verzichtet.

### Oxidation an Luft

Bei der Oxidation an Luft wurde die Probe in einen Korundtiegel (Ø: 3 cm, Höhe: 5 cm) gegeben und in einem Muffelofen calciniert. Die Arbeitstemperaturen betragen 250 - 300 °C bei Haltezeiten von 2 - 24 Stunden.

## **3.2.6 Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Oxidationsrouten**

### Oxidation mit Ozon/Sauerstoff-Gemischen im Rohrofen

Die Umsetzung von Molybdändisulfid mit Ozon verläuft primär nach:



Weitere Nebenreaktionen sind die Oxidation mit Sauerstoff sowie die weitere Oxidation des elementaren Schwefels und Schwefeldioxids.

Selbst wenn das Produkt röntgenographisch kein MoS<sub>2</sub> aufweist, enthält es immer noch Schwefel, welcher über CHNS-Analyse/Mikrosonde (Kap. 2.1.3 - 4) detektiert werden kann. Dabei korreliert der Schwefelgehalt mit der Haltezeit. Exemplarisch ist die Abhängigkeit des Schwefelgehaltes von der Haltezeit der Ozonolyse bei 250 °C dargestellt (Abbildung 36).

### 3.2 Molybdäntrioxid mit hoher Oberfläche

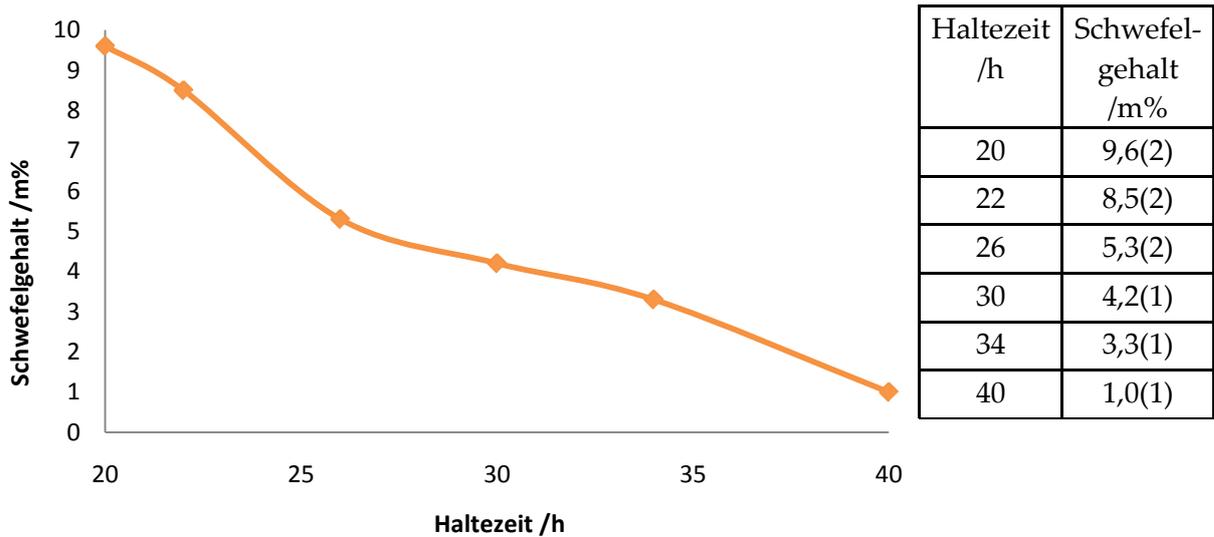


Abbildung 36: Abhängigkeit des Schwefelgehaltes von der Haltezeit der Ozonolyse bei 250 °C.

Mit der Erhöhung der Haltezeit sinkt jedoch auch die spezifische Oberfläche (Sintereffekt). Dies ist für die Ozonolyse bei 250 °C für verschiedene Haltezeiten aufgeführt (Abbildung 37).

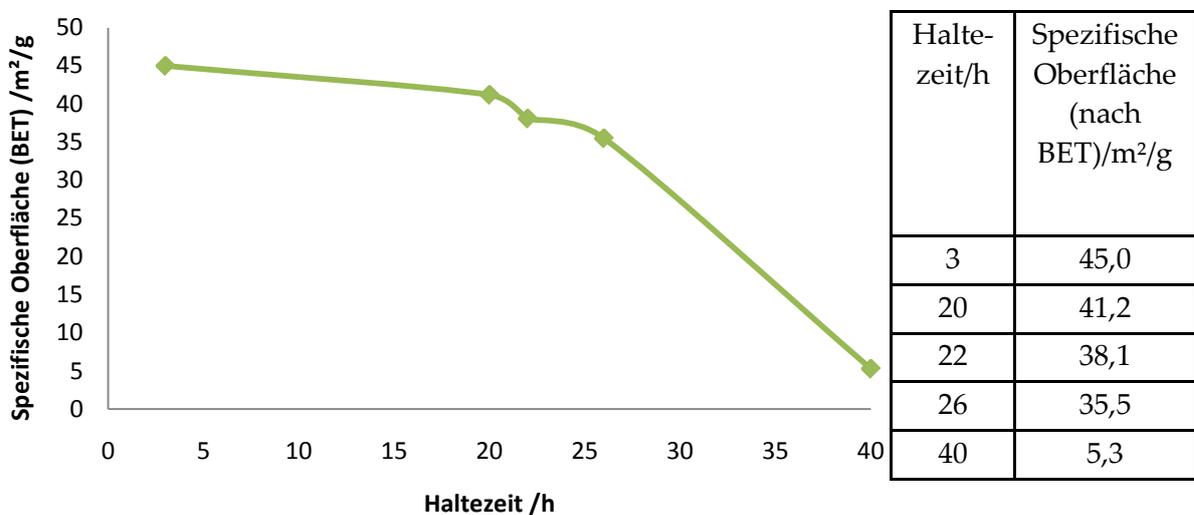


Abbildung 37: Abhängigkeit der spez. Oberfläche von der Haltezeit der Ozonolyse bei 250 °C.

Die Grenze des Relevanzbereichs der Versuche liegt bei 26 h mit einer spezifischen Oberfläche von 35 m²/g. 30 m²/g markieren den Grenzwert, der leicht zugänglich durch eine Planetenmühle erreicht werden kann (Kap. 3.2.1). Im Produkt sind noch 5 m% Schwefel enthalten. Dieser Wert ist offensichtlich zu hoch, um der Behandlung durch eine Planetenmühle vorgezogen zu werden.

### Oxidation mit Sauerstoff

Die Oxidation mit Sauerstoff wies ähnliche Ergebnisse wie die Oxidation mit Ozon/Sauerstoff-Gemischen auf.

### Oxidation an Luft

Die Syntheseroute mit der vorgeschalteten Behandlung in der Kugelmühle zeigte ein beachtenswertes Ergebnis.

Im ersten Schritt wurde durch eine Planetenmühle die spezifische Oberfläche von  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  auf  $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$  erhöht. Das daraus entstandene 2H- $\text{MoS}_2$  wies wie die Sulfide, bei denen unbehandeltes kommerziell erhältliches  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  ( $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) eingesetzt wurde, nach der Sulfidierung eine Oberfläche von rund  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  auf.

Die nachfolgenden Oxidation an Luft kann beschrieben werden nach:



Weitere Nebenreaktionen sind die weitere Oxidation von elementarem Schwefel und Schwefeldioxid.

Die gemessene spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren erreichte in dieser Versuchsreihe einen Wert von  $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dies übertrifft deutlich den bisherigen Maximalwert in der Literatur [73] für die spezifische Oberfläche von  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  mit  $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die strukturelle Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Abbildung 38 zeigt ein Röntgenpulverbeugungsdiagramm mit den Reflexlagen von  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ . Es konnten keine Reflexe identifiziert werden, die auf das Vorliegen einer Nebenphase hindeuten.

Der Schwefelgehalt befand sich mit 0 m% Schwefel unterhalb der Nachweisgrenzen von Elementaranalyse und Mikrosonde.

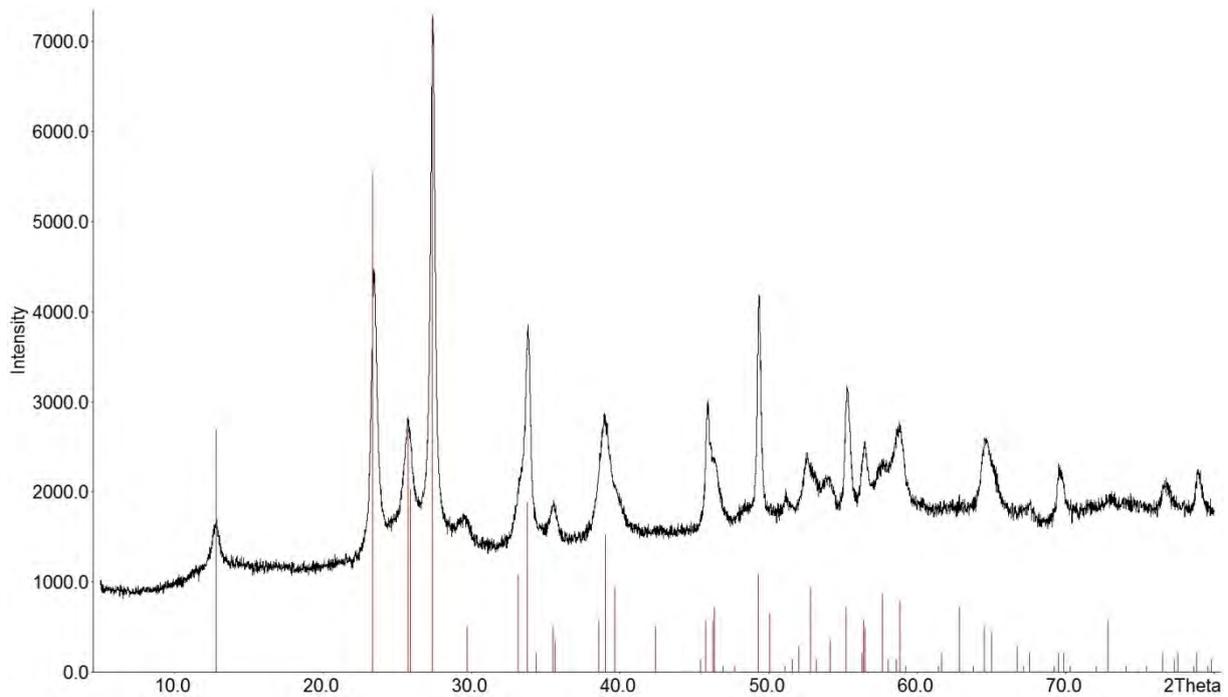


Abbildung 38: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  mit hoher Oberfläche. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ : rot.

Eine Nachbehandlung der Produkte in der Schwingmühle brachte bei keiner der verschiedenen Routen eine Erhöhung der Oberfläche.

### Morphologie von $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ mit hoher Oberfläche

Zum Vergleich der Morphologien wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von einer  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ -Probe mit einer Oberfläche von  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  (Abbildung 39) sowie von einer  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ -Probe mit einer Oberfläche von  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  (Abbildung 40) gemacht.

Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Probe mit  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  porös und aufgeraut ist und von Poren und Kanälen dominiert wird. Bei der Probe mit  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  sind primär nadelförmige Kristallite vorhanden, die durch ihre geringe Größe zur spezifischen Oberfläche beitragen.

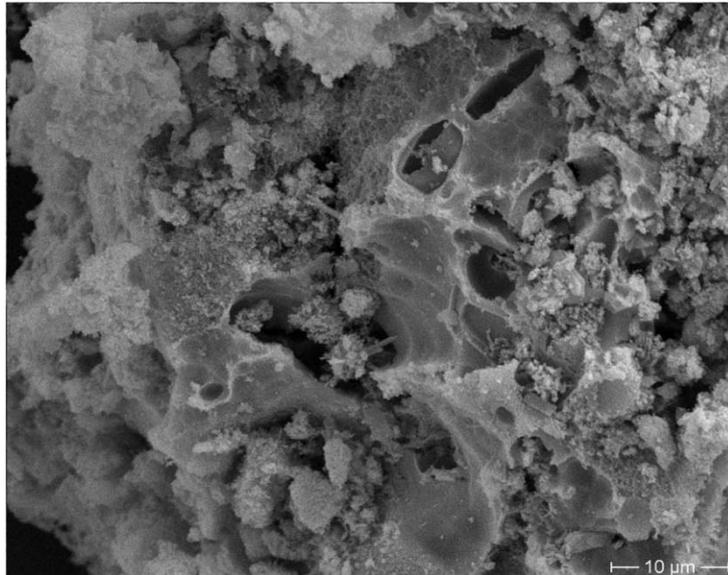


Abbildung 39: REM-Aufnahme von  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (~50 m<sup>2</sup>/g).

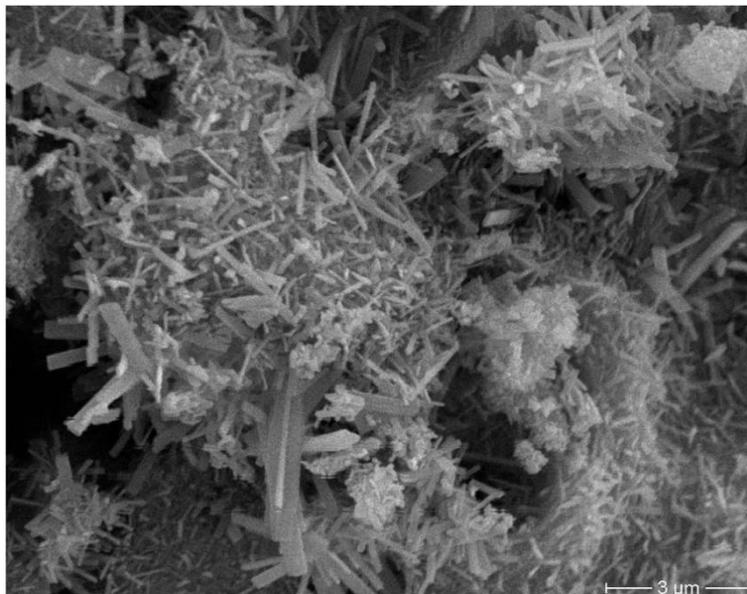


Abbildung 40: REM-Aufnahme von  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, (~20 m<sup>2</sup>/g).

### 3.2.7 Katalytische Untersuchungen $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> mit hoher Oberfläche

Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> mit einer spezifischen Oberfläche von rund 50 m<sup>2</sup>/g wurden von Herrn Dipl.-Chem. Sven Kühn (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Ressler) der Technischen Universität Berlin durchgeführt und anschließend ausgewertet.

Es wurden Messungen von  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> mit hoher Oberfläche als auch von kommerziell erhältlichem  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (Chempur, BET = 2 m<sup>2</sup>/g) als Referenz durchgeführt. Die Ergebnisse der Bestimmung des Umsatzes sind in Abbildung 41 zu sehen. Es lässt

### 3.2 Molybdäntrioxid mit hoher Oberfläche

sich erkennen, dass beide Materialien katalytische Aktivität zeigen. Zunächst weist  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> mit hoher Oberfläche einen höheren Umsatz auf, bis ab einer Temperatur von etwa 670 K eine Abnahme des Umsatzes im Vergleich zur Referenz auftritt.

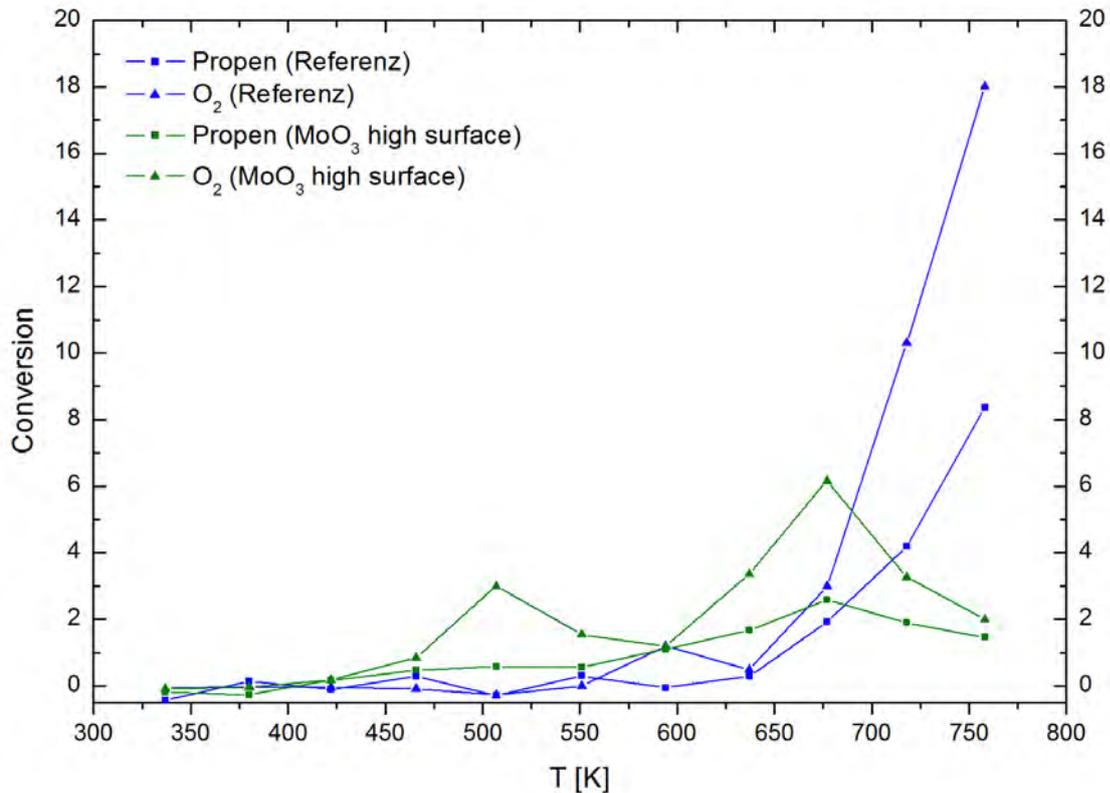


Abbildung 41: Temperaturverlauf des Propen- und Sauerstoffumsatzes der hochoberflächigen Probe (grün) und der Referenz (blau).

Des Weiteren lässt sich kein linearer Zusammenhang zwischen Zunahme der spezifischen Oberfläche und Umsatz beobachten. Da  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> mit hoher Oberfläche mit einer spezifischen Oberfläche von rund 50 m<sup>2</sup>/g eine etwa 25-fach höhere Oberfläche als die Referenz aufweist, wäre ein deutlich höherer Umsatz zu erwarten gewesen. Eine weitere Untersuchung dieses Verhaltens wird aktuell durchgeführt. Neben dem Umsatz wurden auch die Selektivitäten bei 670 K bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 42 gezeigt. Die Selektivitäten sind prinzipiell vergleichbar. So zeigt sich z.B. für Acrolein etwa die gleiche Selektivität (hochoberflächiges MoO<sub>3</sub> ~26 %, Referenz ~28 %).

### 3.2 Molybdäntrioxid mit hoher Oberfläche

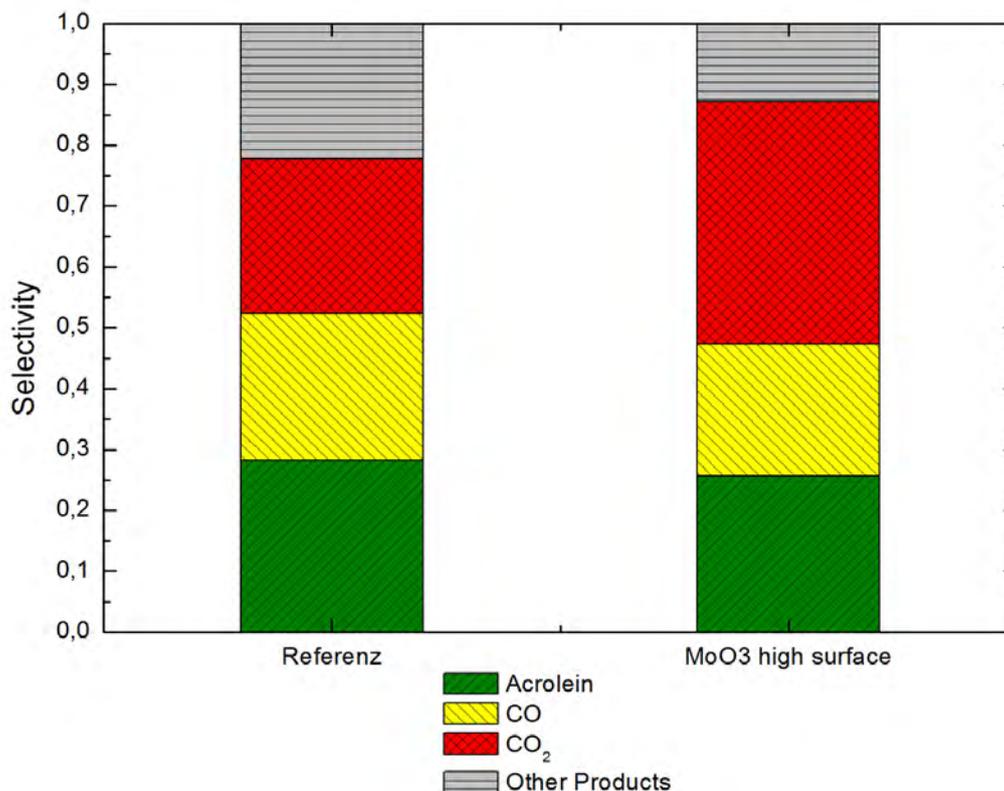


Abbildung 42: Vergleich der Selektivitäten der gebildeten Produkte bei 670 K (links die Referenz, rechts hochoberflächiges MoO<sub>3</sub>).

Die Totaloxidationsprodukte CO und CO<sub>2</sub> liegen in unterschiedlichem Verhältnis vor. So beträgt der Anteil für CO etwa 20 % und für CO<sub>2</sub> rund 40 %. Die Referenz zeigt für CO mit etwa 25 % eine ähnliche, mit 25 % für CO<sub>2</sub> jedoch einen geringeren Anteil als hochoberflächiges MoO<sub>3</sub>. Die Anteile für die Nebenprodukte (Acetaldehyd, Propionsäure, Aceton, Isopropanol, Allylalkohol, Essigsäure, Acrylsäure) unterscheidet sich ebenfalls geringfügig ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> mit hoher Oberfläche etwa 14 %, Referenz rund 22 %). Die Untersuchungen zur Selektivität haben gezeigt, dass beide Molybdäntrioxide bei 670 K für das gewünschte Produkt Acrolein einen vergleichbaren Wert aufweisen. Als Unterschied ist lediglich ein höherer Anteil für das Totaloxidationsprodukt CO<sub>2</sub> und das geringere Auftreten von Nebenprodukten zu verzeichnen. Durch eine etwa 25-fache Einwaage der Referenz (2 m<sup>2</sup>/g) und somit eine Erhöhung der Oberfläche auf einen mit hochoberflächigem MoO<sub>3</sub> vergleichbaren Wert (rund 50 m<sup>2</sup>/g) könnte dieser Effekt weiter untersucht werden.

### 3.2.8 Ammonolyse von $\text{MoO}_3$ mit hoher Oberfläche

Im Hinblick auf weitere katalytische Untersuchungen wurden Versuche unternommen, Sauerstoff- durch Stickstoffionen in oberflächenerhöhtem  $\alpha\text{-MoO}_3$  mittels Ammonolyse zu substituieren. Bisherige Ergebnisse über Stickstoffeinbau in kommerziell erhältlichem  $\alpha\text{-MoO}_3$  ( $\sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wurden in Kap. 3.1.3 besprochen.

Hochoberflächiges  $\alpha\text{-MoO}_3$  erwies sich im Vergleich zu kommerziell erhältlichem  $\alpha\text{-MoO}_3$  im Hinblick auf den Einbau von Stickstoff als ungünstig. Die höhere Aktivität durch die veränderte Oberfläche setzt die Reduktionstemperatur herunter. Während bei unbehandeltem  $\alpha\text{-MoO}_3$  bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  Stickstoffeinbau mit resultierenden Stickstoffgehalten von bis zu  $0,5 \text{ m}\%$  N möglich ist (s. Kap. 3.1.6), wird hochoberflächiges  $\alpha\text{-MoO}_3$  bei der gleichen Ammonolysetemperatur bereits zu  $\text{MoO}_2$ ,  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  und anderen gemischtvalenten Molybdänoxid-artigen Phasen reduziert.

Abbildung 43 zeigt das Röntgenpulverbeugungsdiagramm des Produktgemenges der Ammonolyse von  $\alpha\text{-MoO}_3$  mit hoher Oberfläche bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Gezeigt sind hier die theoretischen Reflexlagen von  $\alpha\text{-MoO}_3$  (rot) und  $\text{MoO}_2$  (grün). Weitere Reflexlagen von Molybdänoxiden wurden zur Aufrechterhaltung der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Niedrigere Ammonolysetemperaturen brachten nur unzureichenden Stickstoffeinbau (bis zu  $0,2 \text{ m}\%$  N) im Vergleich zu kommerziell erhältlichem  $\alpha\text{-MoO}_3$  ( $0,5 \text{ m}\%$  N, Kap. 3.1.3).

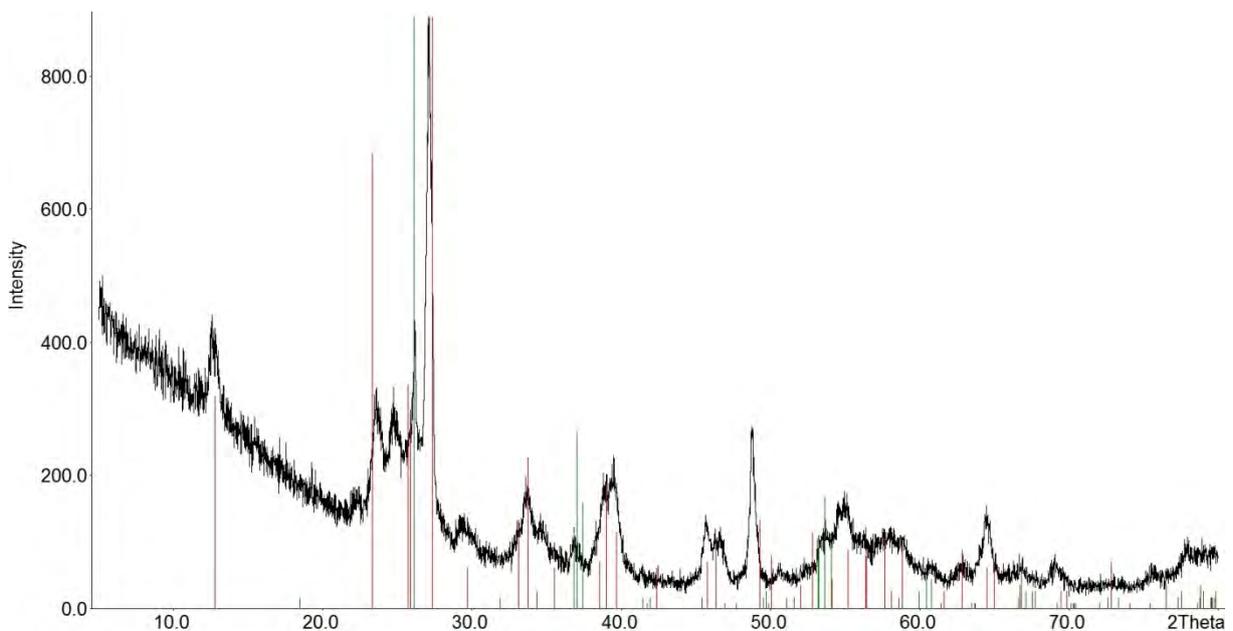


Abbildung 43: Röntgenpulverbeugungsdiagramm eines Gemenges verschiedener Molybdänoxide; gemessene Werte: schwarz; Reflexlagen von  $\text{MoO}_2$ : grün; Reflexlagen von  $\alpha\text{-MoO}_3$ : rot.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung eines neuen Wolframoxidnitrides

#### 3.3.1 Einleitung

##### Wolframoxide

Der Name Wolfram leitet sich von dem heute als Wolframit bezeichneten Mineral ab. Der Name stammt aus dem Lateinischen lupi spuma = Wolf-Schaum/Wolf-Rahm, da das häufig in Zinnerzen vorkommende Wolframit das Erschmelzen des Zinns erschwerte, indem es dieses verschlackte, es "auffraß". Vom Namen Tungstein (schwedisch = schwerer Stein) leitet sich der im Englischen und Französischen gebräuchliche Name Tungsten für Wolfram ab [20].

Die wichtigsten Erze des Wolframs sind der "Wolframit" ( $(\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}})\text{WO}_4$ ) (Mischkristalle aus "Hübnerit"  $\text{MnWO}_4$  und "Ferberit"  $\text{FeWO}_4$ ), der "Scheelit" ("Tungstein", "Scheelspat")  $\text{CaWO}_4$ , das "Scheelbleierz" ("Stolzit")  $\text{PbWO}_4$  und der "Wolframocker" ("Tuneptit")  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [20].

Durch oxidierendes Rösten von Wolframit mit Soda bei 800 - 900 °C wird Natriumwolframat gewonnen (z.B.  $3 \text{MnWO}_4 + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3 \text{Na}_2\text{WO}_4 + 3 \text{CO}_2$ ). Wasserlösliches Natriumwolframat lässt sich durch Ansäuern in Wolframoxid-Hydrat  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  überführen [20].

Im System Wolfram-Sauerstoff sind mehrere Verbindungen bekannt. Neben gelbem Wolfram(VI)-oxid  $\text{WO}_3$  im verzerrten  $\text{ReO}_3$ -Typ, braunem Wolfram(IV)-oxid  $\text{WO}_2$  im verzerrten Rutil-Typ und grauem  $\beta$ -Wolframoxid  $\text{W}_3\text{O}$  existieren viele gemischtvalente Wolframoxide wie  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ,  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$  [62] etc.

Wolframoxide sind Bestandteile von Katalysatoren für die Petrochemie und für die selektive katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden mit  $\text{NH}_3$  in Verbrennungsabgasen von Kraftwerken (DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren). In geringerem Umfang werden Wolframoxide eingesetzt in Gläsern, Glasuren und Keramiken. Die leichte Umwandelbarkeit von gelbem  $\text{WO}_3$  in dunkle gemischtvalente Oxide lässt sich unter anderem für Displays nutzen [76].

##### Wolframnitride

Bei allen bisher bekannten Wolframnitriden handelt es sich um Einlagerungsverbindungen, die Stickstoff-Atome in den Oktaederlücken einer kubisch-dichtesten Packung von Wolfram-Atomen aufweisen und sich durch erhöhte elektrische Leitfähigkeit und große Härte auszeichnen. WN wird durch

### 3.3 Synthese und Charakterisierung eines neuen Wolframoxidnitrides

Ammonolyse von Wolframhalogeniden (z.B.  $WCl_6/WBr_6$ ) technisch dargestellt [77]. Es bildet graue, kubische Kristalle vom Natriumchlorid-Typ und wird in verschiedenen Halbleiter- und elektrotechnischen Anwendungen genutzt (z.B. als leitfähige Diffusionsbarriere zwischen halbleitenden Siliciumschichten oder als Elektroden in Hochkapazitäts-Kondensatoren) [76]. Diwolframnitrid  $W_2N$  ( $\beta$ -Phase [78]) ist ein elektrisch leitfähiges, hartes Material, bei dem die Hälfte der Oktaederlücken einer kubisch-dichtesten Packung von Wolfram-Atomen mit Stickstoff-Atomen besetzt ist [76]. Wolframdinitrid  $WN_2$  sollte nach quantenchemischen Berechnungen bei sehr hohem Druck synthetisch zugänglich sein [79]. Daneben existieren noch weitere Wolframnitride wie  $W_{4,6}N_4$ ,  $W_5N_4$  [80] etc.

#### Wolframoxidnitride

Im ternären System Wolfram-Sauerstoff-Stickstoff sind bisher zwei Verbindungen mit den Zusammensetzungen  $WO_{0,6}N_{0,8}$  [81] und  $W_{0,62}O_{0,62}N_{0,38}$  [82] bekannt. Zudem gehen Kiessling und Peterson [83] davon aus, dass die im System Wolfram-Stickstoff beschriebene  $\gamma$ -Phase  $W_{0,75}N$  als Oxidnitrid  $W_{0,75}O_zN_{1-z}$  zu klassifizieren ist. Sie stützen ihre Aussage auf die Syntheseparameter, da zur Darstellung der  $\gamma$ -Phase die Anwesenheit von Sauerstoff/Wasser erforderlich ist, während die  $\beta$ -Phase  $W_2N$  sich auch bei Abwesenheit von Sauerstoff/Wasser bildet. Eine quantitative Stickstoff/Sauerstoff-Elementaranalyse liegt nicht vor. Die  $\gamma$ -Phase liegt in einer kationendefizitären Kristallstruktur mit geordneter Verteilung der Kationenleerstellen, Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ , mit dem Gitterparameter  $a = 412,2 - 413,0$  pm [83] vor. Günther und Schneider geben die Zusammensetzung der Phase als  $W_{0,75}O_{0,05}N_{0,95}$  an [84].

$W_{0,62}O_{0,62}N_{0,38}$  entsteht durch Reduktion von Ammoniumparawolframat  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11 H_2O$  oder durch Reaktion von Wolframtrioxid  $WO_3$  mit Ammoniakgas bei 700 °C. Die Verbindung kristallisiert in einer flächenzentrierten Kristallstruktur, Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  mit dem Gitterparameter  $a = 413,8$  pm [82]. Es liegt eine statistische Verteilung der Kationenleerstellen vor.

Zur Synthese von  $WO_{0,6}N_{0,8}$  wurde Wolframtrioxid  $WO_3$  mit Ammoniumhydroxid  $NH_4OH$  aufgeschlämmt und getrocknet. Anschließend wurde eine Ammonolyse mit 20 Vol.-%  $NH_3$  in He bei 600 °C für 1 h durchgeführt. Die Struktur ist noch ungelöst, das Röntgenpulverbeugungsdiagramm ist angeblich dem des  $\beta$ - $W_2N$  sehr ähnlich. Die chemische Zusammensetzung wird angegeben mit 10,6 m% O und 5,7 m% N [81].

### 3.3 Synthese und Charakterisierung eines neuen Wolframoxidnitrides

#### 3.3.2 Synthese eines neuen Wolframoxidnitrids

Bei allen Versuchen wurde als Ausgangsmaterial Wolframtrioxid  $\text{WO}_3$  verwendet. Dieses wurde vor dem Einwiegen mind. 72 h bei 120 °C an Luft getrocknet. Einheitliche Probenmassen von 1 g wurden in einem Korundschiffchen in der heißen Zone eines Rohrofens platziert und im Temperaturbereich zwischen 625 °C und 750 °C mit Ammoniakgas umgesetzt. Es wurden Gasvolumenströme von 10 l/h für Ammoniak und 1 l/h für Sauerstoff eingestellt und die Haltezeit von 3 h bis 24 h variiert. Nach Beendigung der Haltezeit wurden die Produkte abgeschreckt.

Das neue Oxidnitrid kann im Temperaturbereich von 675 °C bis 725 °C phasenrein dargestellt werden. Unterhalb von 675 °C entstehen neben dem neuen Oxidnitrid stickstoffhaltiges Wolframtrioxid  $\text{WO}_3\text{:N}$  sowie Wolframnitrid  $\text{WN}$ . Bei Reaktionstemperaturen oberhalb 725 °C konnte zusätzlich die Bildung von  $\text{W}_{0,75}(\text{N},\text{O})$  und bei Temperaturen über 800 °C die Bildung von  $\text{W}_{4,6}\text{N}_4$  beobachtet werden. Abbildung 44 zeigt schematisch die Produktzusammensetzung in Abhängigkeit von der Ammonolysetemperatur.

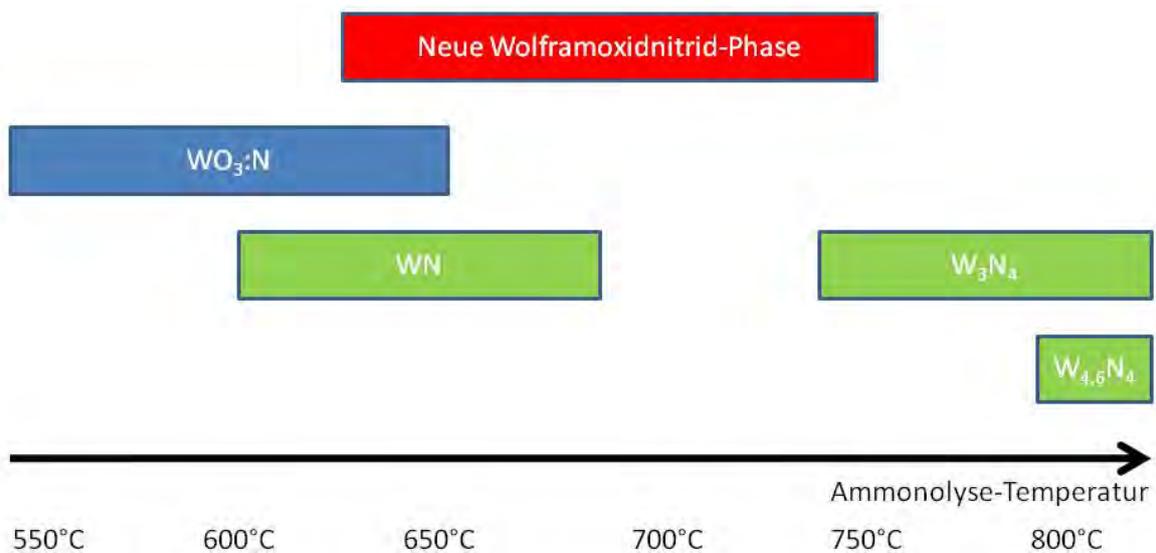


Abbildung 44: Synthesetemperaturen für verschiedene Wolframoxidnitride/-nitride bei 10 l/h  $\text{NH}_3$ , 1 l/h  $\text{O}_2$  und einer Haltezeit von 12 h.

#### 3.3.3 Charakterisierung der neuen Wolframoxidnitrid-Phase

##### N/O-Analyse

Die Elementaranalysen ergaben für die neue Wolframoxidnitrid-Phase Sauerstoffgehalte von ~1,4 m% und Stickstoffgehalte von ~9,6 m%. Daraus resultiert

### 3.3 Synthese und Charakterisierung eines neuen Wolframoxidnitrides

die Zusammensetzung  $W_{0,63}O_{0,1}N_{0,9}$  unter der Voraussetzung einer Vollbesetzung der Anionenlagen.

Die thermischen Analysen an Luft zeigen eine Reaktion zu  $WO_3$  bei 510 °C, endotherme Effekte sind als Peakmaxima ↑ dargestellt.

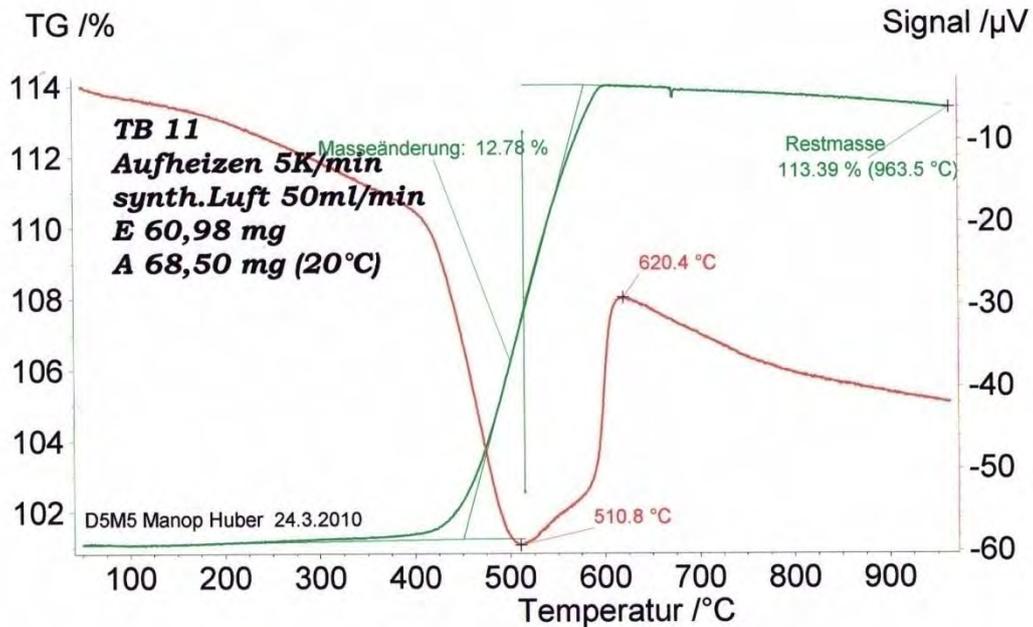


Abbildung 45: Thermische Analysen von Wolframoxidnitrid an Luft.

#### Röntgenographische Ergebnisse

Ein empirischer Vergleich mit aus der Literatur bekannten Kristallstrukturen erbrachte mehrere verwandte Verbindungen, die ternären Verbindungen  $MWN_2$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) [85] und  $CrWN_2$  [86].  $CrWN_2$  kristallisiert in der Raumgruppe  $R3$  mit den Gitterkonstanten  $a = 285,61(7)$  pm,  $c = 1560,6(7)$  pm,  $MWN_2$  leitet sich ab von  $FeWN_2$ , Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit den Gitterkonstanten  $a = 287,630(5)$  pm,  $c = 1093,20(4)$  pm.

Die Anpassung mit  $CrWN_2$  als Strukturmodell ergab eine Anpassungsgüte von  $S = 2,41$ . Eine Anpassung unter Zugrundelegung des  $FeWN_2$ -Modells führte zu keiner befriedigenden Lösung, da die Metrik nicht korrekt ist.

Das neue Wolframoxidnitrid  $W_{0,63}O_{0,1}N_{0,9}$  kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $R3$  mit den Gitterparametern  $a = 287,39(2)$  pm,  $c = 1525,1(2)$  pm. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Abbildung 46 und Tabelle 8 zusammengefasst.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung eines neuen Wolframoxidnitrides

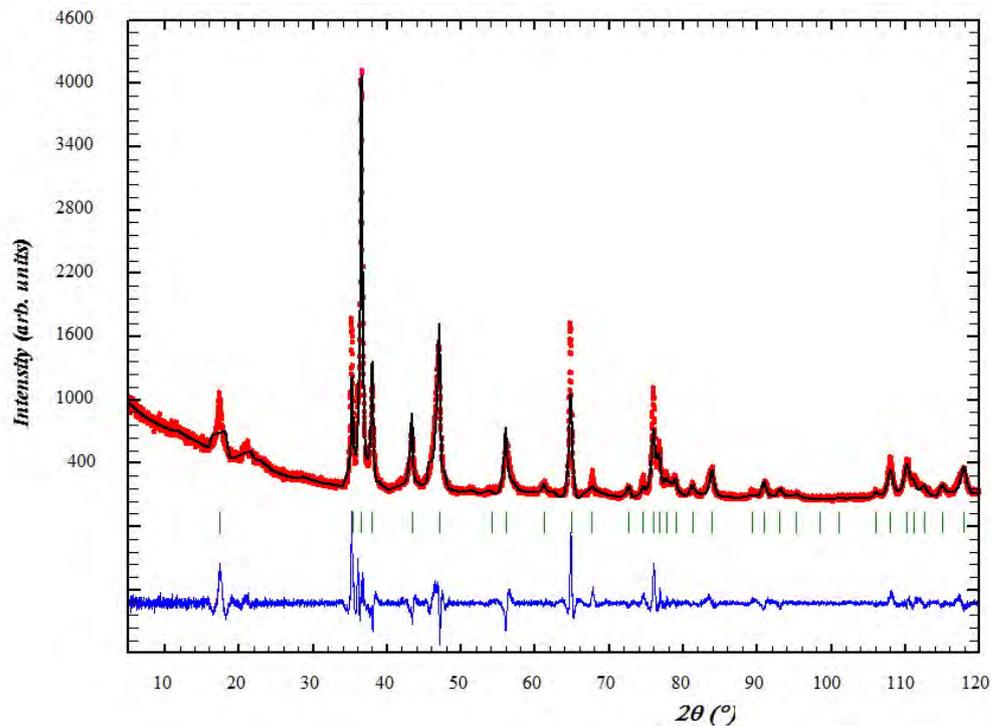


Abbildung 46: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Wolframoxidnitrid  $W_{0,63}O_{0,1}N_{0,9}$  mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.

Die schlechte Anpassung ist vermutlich auf eine Stapelfehlordnung zurückzuführen, die bei Übergangsmetallnitriden häufig zu beobachten ist. Der nicht indizierte Beugungsreflex bei  $2\theta \sim 20,5^\circ$  tritt nicht in den Diffraktogrammen von  $MWN_2$  auf, jedoch im Diffraktogramm von  $CrWN_2$ . In dieser Literaturstelle ist der Beugungsreflex ebenfalls nicht indiziert [86].

Tabelle 8: Strukturparameter und ausgewählte Details der Rietveld-Verfeinerung von Wolframoxidnitrid.

Summenformel	$W_{0,63}O_{0,1}N_{0,9}$
Strukturtyp	$CrWN_2$ (R3)
Raumgruppe	R3 (146)
Kristallsystem	trigonal
Gitterparameter	$a = 287,39(2)$ pm, $c = 1525,1(2)$ pm
Elementarzellvolumen	$V = 109,08(2) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten	$Z = 3$
Diffraktometer	Siemens D5000
Winkelbereich $2\Phi$	5 - 120°
Anzahl der Profilpunkte	6144
Anzahl der verfeinerten Parameter	74
$R_{wp}$ /%	14,1
$R_{exp}$ /%	5,83
$R_{Bragg}$ /%	6,75
$R_f$ /%	3,8
S	2,41

### 3.3 Synthese und Charakterisierung eines neuen Wolframoxidnitrides

Die vorliegende Kristallstruktur enthält zwei nicht-äquivalente Wolframpositionen. Eine ist oktaedrisch koordiniert (W1), die andere trigonal-prismatisch (W2). Die Verfeinerung der Besetzungszahlen zeigt, dass die Wolframpositionen nicht vollständig besetzt sind (Tabelle 9). Bei einer Festsetzung der Besetzungszahl von N1/N2 auf 100% zeigt sich, dass die oktaedrisch koordinierten Wolframlagen ( $x = 0,52(2)$ ) schwächer besetzt sind als die trigonal-prismatisch koordinierten Wolframlagen ( $x = 0,79(3)$ ). Aus diesen Ergebnissen lässt sich die Summenformel  $W_{0,65}(O,N)$  bilden. Dies ist gut vergleichbar mit dem Ergebnis aus den Elementaranalysen ( $W_{0,63}O_{0,1}N_{0,9}$ ).

Tabelle 9: Atomlagen und Besetzungszahlen für Wolframoxidnitrid.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z	Besetzungszahl
W1	3a	0	0	0,8289(7)	0,52(2)
W2	3a	0	0	0	0,79(4)
N1	3a	0	0	0,254(1)	1
N2	3a	0	0	0,410(2)	1

Bei der Anpassung sind starke Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten einiger Beugungsreflexe zu verzeichnen. Bei näherer Betrachtung zeigen die Beugungsreflexe mit den Indizes  $1\ 0\ (3n+1)$  einen flacheren Reflexverlauf hin zu höheren  $2\theta$ -Werten, während Beugungsreflexe mit den Indizes  $0\ 1\ (3n+2)$  einen flacheren Reflexverlauf hin zu niedrigeren  $2\theta$ -Werten aufweisen (Abbildung 47). Dies wird durch eine vermutlich vorliegende Stapelfehlordnung verursacht und kann nicht bei einer konventionellen Rietveld-Anpassung berücksichtigt werden.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung eines neuen Wolframoxidnitrides

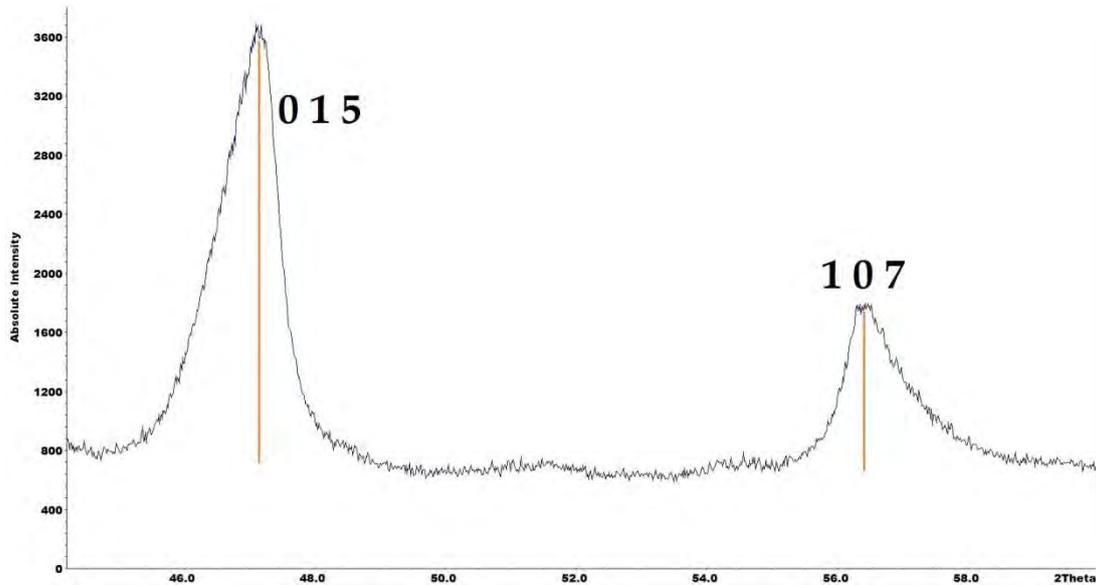


Abbildung 47: Detailausschnitt des Diffraktogramms von Wolframoxidnitrid mit asymmetrischen Reflexformen.

Die *in situ*-Hochtemperatur-Röntgenbeugungsmessung ist in Abbildung 48 gezeigt. Das Calcinieren des Wolframoxidnitrids an Luft führt bei  $\sim 960$  °C zur Bildung von monoklinem Wolframtrioxid.

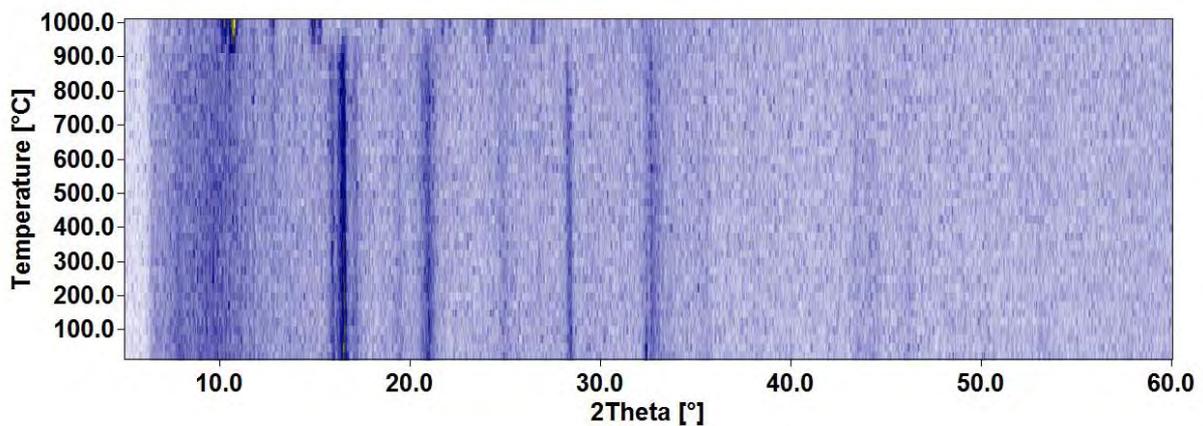


Abbildung 48: *in situ*-Hochtemperatur-Röntgenpulverbeugungsdiagramme von Wolframoxidnitrid an Luft ( $\lambda = 70,93$  pm).

#### Kristallstruktur von $W_{0,63}O_{0,1}N_{0,9}$

Entlang der c-Achse liegt eine Sequenz zweier verschiedener Typen von Polyedern vor. Dies sind abwechselnd trigonale  $W(O,N)_6$ -Prismen (orange, Abbildung 49), welche in der ab-Ebene miteinander kantenverknüpft sind und  $W(O,N)_6$ -Oktaeder (grün), welche in der ab-Ebene ebenfalls miteinander kantenverknüpft sind.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung eines neuen Wolframoxidnitrides

Die Stapelfolge für Wolframoxidnitrid  $W_{0,63}O_{0,1}N_{0,9}$  entlang der c-Achse ist AbCaCaBcBcAbA. Dabei stehen die Großbuchstaben für die Kationen (Wolfram, Beschriftung in der Abb. rechts) und die Kleinbuchstaben für die Anionen (Sauerstoff und Stickstoff, Beschriftung in der Abb. links).

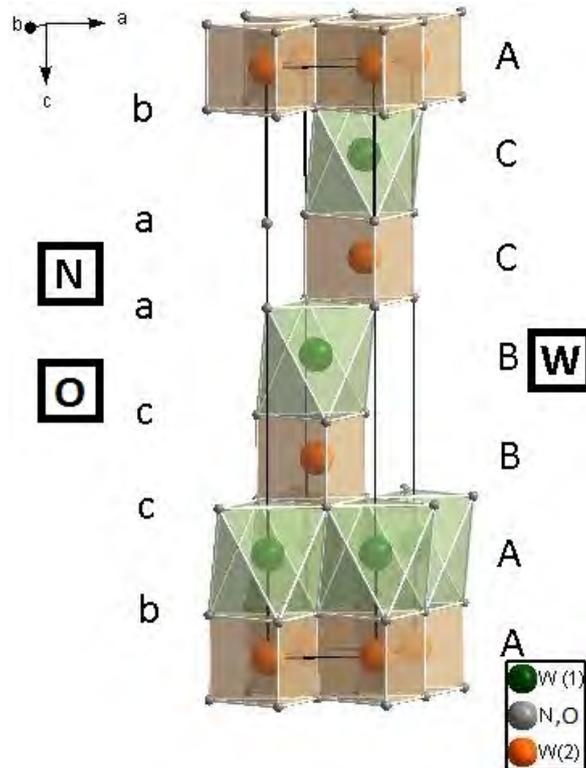


Abbildung 49: Kristallstruktur von Wolframoxidnitrid. Die Unterbesetzung der Kationenlagen ist nicht dargestellt.

In Abbildung 50 links ist die oktaedrische Koordination von Stickstoff und Sauerstoff um W1 abgebildet. Rechts im Bild ist die trigonal-prismatische Koordination um W2 zu sehen.

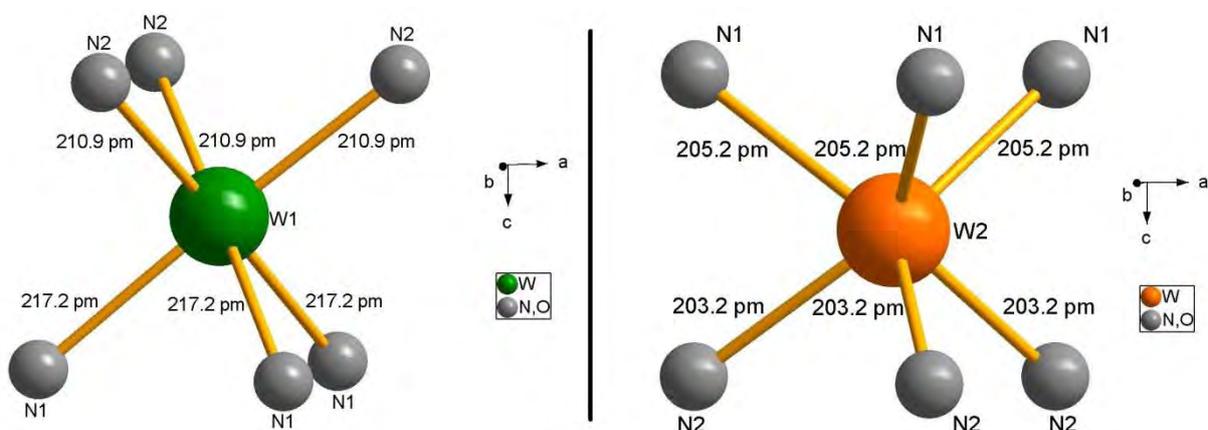


Abbildung 50: Koordinationspolyeder um W1 und W2.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung eines neuen Wolframoxidnitrides

Ein Vergleich mit den Atomabständen diverser Wolframnitride ist in Tabelle 10 gezeigt. Kubisches  $W_{0,62}N_{0,62}O_{0,38}$  und kubische Wolframnitride zeigen Wolfram-Stickstoff-Abstände von ~206 pm, hexagonale Wolframnitride ~137-153 pm, trigonale Wolframnitride ~212-223 pm. Die neue Wolframoxidnitrid-Phase ist mit Abständen von ~211-217 pm mit trigonalen Wolframnitriden vergleichbar.

Tabelle 10: Atomabstände ausgewählter Wolframnitride und eines Wolframoxidnitrids.

Kristallsystem Raumgruppe	Summenformel	Atome	Abstand /pm	Ref.
kubisch $Fm\bar{3}m$	$W_{0,62}N_{0,62}O_{0,38}$	W1 - N1	206,9	[82]
kubisch $Fm\bar{3}m$	WN	W1 - N1	206,5	[87]
kubisch $Pm\bar{3}m$	$W_3N_4$	W1 - N1	206,1	[84]
hexagonal $P6_3/mmc$	$W_{4,6}N_4$	W1 - N1 W2 - N1	153 137,7	[80]
hexagonal $P6_3/mmc$	$W_5N_4$	W1 - N1 W2 - N1	140,7 139,2	[80]
trigonal $R\bar{3}m$	$W_{7,08}N_6$	W1 - N1 W2 - N1	212,5 223,5	[88]
trigonal $P31c$	$W_{1,1}N_1$	W1 - N1 W2 - N1	214,6 214,6	[89]

Aufgrund der ähnlichen Kristallstruktur ist in Tabelle 11 ein Vergleich der Atomabstände mit  $CrWN_2$  gezeigt. Die Oktaeder um Cr1/W1 weisen höhere Abstände auf als die trigonalen Prismen um W2/W2 und sind in etwa miteinander vergleichbar.

Tabelle 11: Vergleich von Atomabständen in Wolframoxidnitrid zu Literaturwerten von  $CrWN_2$ .

$CrWN_2$ [86]	Abstände /pm	$W_{0,63}O_{0,1}N_{0,9}$	Abstände /pm
Cr1 - N1	231,9	W1 - N1	217,2
Cr1 - N2	211,6	W1 - N2	210,9
W2 - N1	198,2	W2 - N1	205,2
W2 - N2	200,8	W2 - N2	203,2

Da bei der vorliegenden Kristallstruktur keine dichteste Kugelpackung der Metall- oder Anionenschichten vorliegt, ist von einer Jagodzinski-Notation [90] und damit einer Einordnung in die Familien der NiAs-NaCl- oder Anti-NiAs-NaCl-Kristallstrukturen abzusehen.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung eines neuen Wolframoxidnitrides

Ternäre Nitride lassen sich in zwei Familien einteilen (Tabelle 12):

Die erstere setzt sich hauptsächlich aus Übergangsmetallnitriden zusammen und ihre Verbindungen haben einen metallischen Charakter, ähnlich den Carbiden. Die Verbindungen bilden kubische,  $\eta$ -Carbid-ähnliche Strukturen.

Die zweite steht den Oxiden näher und ihre Verbindungen haben einen signifikanten ionischen oder kovalenten Charakter. Die hexagonalen oder rhomboedrischen Verbindungen bilden alternierende Schichten aus  $MN_6$ -Oktaedern und trigonalen  $M'N_6$ -Prismen.

**Tabelle 12: Ausgewählte Mitglieder der beiden Familien der ternären Nitride.**

<b><math>\eta</math>-Carbid-ähnliche ternäre Nitride (1. Familie)</b>	<b>Aus alternierenden Polyederschichten bestehende ternäre Nitride (2. Familie)</b>
Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N [91]	FeWN <sub>2</sub> [95]
Co <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> N [92]	MnWN <sub>2</sub> [96]
Fe <sub>3</sub> W <sub>3</sub> N [93]	CoWN <sub>2</sub> [85]
Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> N [94]	NiWN <sub>2</sub> [85]
	CrWN <sub>2</sub> [86]
	<b>W<sub>0,63</sub>O<sub>0,1</sub>N<sub>0,9</sub></b>

Das neue Wolframoxidnitrid ist isostrukturell zu CrWN<sub>2</sub> [86] und damit in die Familie der ternären Nitride einzuordnen (Tabelle 13), welche sich aus zwei alternierenden Polyederschichten zusammensetzen. Da die neue Wolframoxidnitrid-Phase statt über zwei Kationensorten nur über eine verfügt, könnte man sie als Bindeglied zu den bisher bekannten Wolframnitriden auffassen.

**Tabelle 13: Ausgewählte Daten der 2. Familie.**

	Gitterkonstanten	/pm	Stapelfolge	Raumgruppe
FeWN <sub>2</sub>	$a = 287,6; c = 1093,2$		AcAcBcBcA (A,B = N, c = Fe/W)	$P6_3/mmc$
MnWN <sub>2</sub>	$a = 292,3; c = 1085,6$		AbAcBaBcA (A,B = N, c = Mn, a,b = Mo)	$P6_3/mmc$
CoWN <sub>2</sub>	$a = 287,8; c = 1524,0$		(keine Angaben)	$P6_3/mmc$
W <sub>0,63</sub> O <sub>0,1</sub> N <sub>0,9</sub>	$a = 287,4; c = 1525,1$		AbCaCaBcBcAbA (A,B,C = W, a,b,c = N/O)	R3

### 3.4 Synthese und Charakterisierung eines neuen Nioboxidnitrides

#### 3.4.1 Einleitung

Entdeckt wurde Niob 1801 durch Charles Hatchett in dem in Kolumbien vorkommenden Erz Columbit  $(\text{Fe,Mn})(\text{NbO}_3)_2$ . Niob wurde im angloamerikanischen Raum früher auch als Columbium (Elementsymbol: Cb) bezeichnet. Niob, das in der Natur stets mit Tantal vergesellschaftet vorkommt, wurde von Heinrich Rose 1844 nach der Tantalustochter Niobe aus der griechischen Mythologie benannt [20].

Das natürliche Hauptvorkommen von Niob ist Eisenniobat  $(\text{Fe,Mn})(\text{NbO}_3)_2$  in dem gleichen Mineral, das als "Niobit" ("Columbit", "Pyrochlor") bezeichnet wird [20].

#### Nioboxide

Niobmonooxid  $\text{NbO}$  ist metallisch leitend und nichtstöchiometrisch mit einem Existenzbereich von  $\text{NbO}_{0,982}$  bis  $\text{NbO}_{1,008}$ . Die kubische aus  $\text{Nb}_6$ -Clustern aufgebaute Defektstruktur (NaCl-Typ) besitzt in beiden Teilgittern 25% Leerstellen ("Nioboxid-Struktur") und kristallisiert in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Die dadurch entstehenden oktaedrischen  $\text{Nb}_6$ -Cluster ermöglichen die metallische Leitfähigkeit [35].

Niobdioxid  $\text{NbO}_2$  kristallisiert in einer verzerrten Rutil-Struktur in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/a$  mit kürzeren M-M-Abständen und einem Existenzbereich von  $\text{NbO}_{1,94}$  bis  $\text{NbO}_{2,09}$  [97]. Zwischen den Oxidationszahlen +4 und +5 bildet Niob eine homologe Serie strukturell verwandter Phasen der allgemeinen Formel  $\text{Nb}_{3n+1}\text{O}_{8n-2}$  mit  $n = 5, 6, 7, 8$  [35].

Diniobpentaoxid  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  existiert in zahlreichen Modifikationen mit unterschiedlichen Strukturen. Brauer et al. [98] teilten die ersten bekannten Modifikationen nach dem Auftreten bei tiefen (T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Raumgruppe  $Pbam$ ), mittleren (M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Raumgruppe  $I4/mmm$ ) und hohen (H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Raumgruppe  $P2/m$ ) Temperaturen ein. In den späteren Jahren gelang die Synthese weiterer Modifikationen wie z.B. TT (tief-tief), B (Blätter), N (Nadeln), P (Prismen).

Diniobpentaoxid erhöht die Brechzahl optischer Gläser, findet Verwendung in Objektiven für Fotoapparate und Kopiergeräten sowie in Brillengläsern [76].

### 3.4 Synthese und Charakterisierung eines neuen Nioboxidnitrides

#### Niobnitride

Niobnitride können oktaedrisch oder in trigonalen Prismen koordiniert kristallisieren [99]. Beispiele für ersteres sind  $\delta$ -NbN in der NaCl-Struktur oder  $\gamma$ -NbN in einer tetragonalen Überstruktur des NaCl-Typs [100]; beide Phasen sind anionendefizitär.  $\gamma$ -NbN<sub>0,95</sub> kristallisiert im NiAs-Typ, wobei die Stickstoffatome eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden [101]. Alle genannten Verbindungen enthalten oktaedrisch durch Stickstoff koordinierte Niobatome.  $\gamma'$ -Nb<sub>0,95</sub>N kristallisiert im Anti-NiAs-Typ, wobei die Stickstoffatome trigonale Prismen ausbilden, in denen sich Niob oder Leerstellen befinden [100], [101].

#### Nioboxidnitride

Es existiert eine große Anzahl verschiedener Nioboxidnitride. Diese reichen von nichtstöchiometrischen Verbindungen Nb<sub>0,69-0,83</sub>N<sub>0,75-0,82</sub>O<sub>0,19-0,25</sub> [102] über pyrophore Oxidnitride Nb(N,O)<sub>1,5-2,0</sub> [103] bis hin zum niobreichsten Oxidnitrid Nb<sub>2</sub>N<sub>0,88</sub>O<sub>0,12</sub> [104].

Nioboxidnitride, z.B. NbN<sub>0,93</sub>O<sub>0,14</sub>, werden in der Forschung als mögliche Katalysatoren und/oder Vorstufen zur Synthese von katalytisch vielversprechenden Nitriden oder Carbiden entwickelt und untersucht [105].

#### **3.4.2 Synthese eines neuen Nioboxidnitrids**

Bei allen Versuchen wurde als Ausgangsmaterial Diniobpentaoxid T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verwendet. Dieses wurde vor dem Einwiegen mind. 72 h bei 120 °C an Luft getrocknet. Einheitliche Probenmassen von 1 g wurden in einem Korundschiffchen in der heißen Zone eines Rohrofens platziert und in einem Temperaturbereich zwischen 800 °C und 1000 °C mit Ammoniakgas umgesetzt. Es wurden Gasvolumenströme von 10 l/h für Ammoniakgas und 1 l/h für Sauerstoff eingestellt und die Haltezeit von 3 h bis 24 h variiert. Nach Beendigung der Haltezeit wurden die Produkte abgeschreckt.

Das neue Oxidnitrid kann im Temperaturbereich von 850 °C bis 970 °C dargestellt werden. Im Temperaturbereich von 850 °C bis 875 °C liegt neben dem Produkt T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Nebenphase vor. Unterhalb von 800 °C kann die Bildung von Niobdioxid beobachtet werden. Bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 870 °C kann die Bildung von Pentaniobhexanitrid Nb<sub>5</sub>N<sub>6</sub> und bei Temperaturen über 900 °C die

### 3.4 Synthese und Charakterisierung eines neuen Nioboxidnitrides

Bildung von Tetranioobtrinitrid  $Nb_4N_3$  beobachtet werden. Abbildung 51 zeigt schematisch die Produktzusammensetzung in Abhängigkeit von der Ammonolysetemperatur für ein konstantes Gasmischungsverhältnis und Haltezeiten von 12 h.

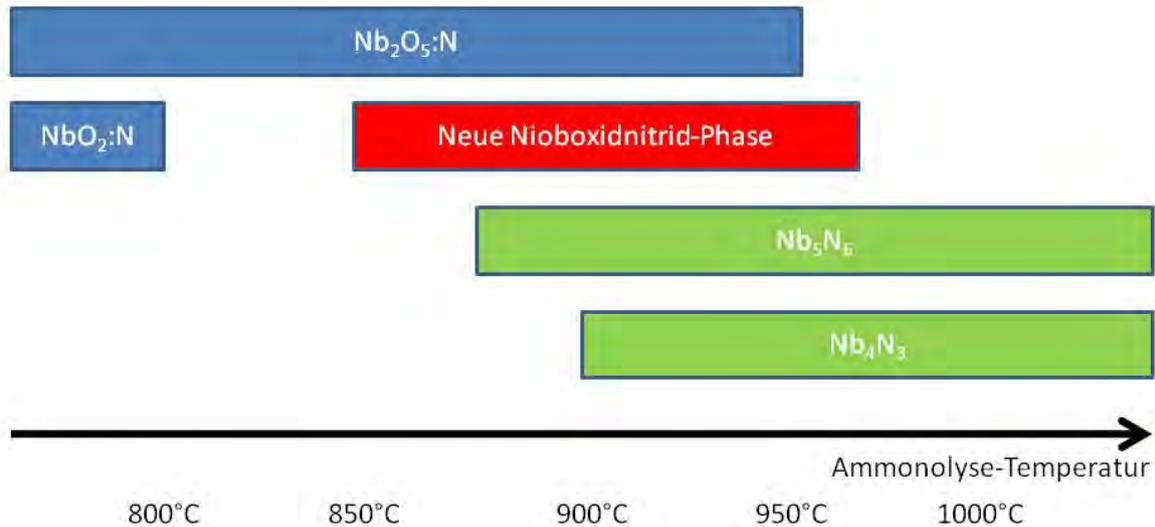


Abbildung 51: Synthesetemperaturen verschiedener Nioboxidnitride und -nitride (10 l/h  $NH_3$ , 1 l/h  $O_2$ , 12 h Haltezeit).

#### 3.4.3 Charakterisierung der neuen Nioboxidnitrid-Phase

##### N/O-Analyse

Die Elementaranalysen ergaben Sauerstoffgehalte von ~27,4 m% und Stickstoffgehalte von ~1,8 m% für das T- $Nb_2O_5$ /Nioboxidnitrid-Gemenge. Aus der Rietveld-Verfeinerung (s. nächstes Kapitel) ergab sich eine Zusammensetzung von 40% T- $Nb_2O_5$  und 60% der neuen Nioboxidnitrid-Phase für das Gemenge. Für die Berechnung der Summenformel wurden folgende Annahmen getroffen:

1. Der Stickstoffgehalt von T- $Nb_2O_5$  wird mit 1,7 m% [106] angenommen (Summenformel  $Nb_2O_{4,5}N_{0,3□0,2}$ ).
2. Die neue Nioboxidnitrid-Phase kristallisiert isotyp zu  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  (s. nächstes Kapitel). Es wird eine mittlere Nb-Valenz von ~5 angenommen.

Schritt 1: Eliminierung der Anteile der Nebenphase T- $Nb_2O_5$

Die Berechnung der Massenprozentanteile erfolgt anhand der Formel:

$$X \text{ m\%} \times 0,4 \text{ (40\% Nebenphase)} + Y \text{ m\%} \times 0,6 \text{ (60\% Hauptphase)} = Z \text{ m\% (Gesamt)}$$

### 3.4 Synthese und Charakterisierung eines neuen Nioboxidnitrides

Für Stickstoff gelten folgende Werte:  $X = 1,7$  (s. Annahme 1),  $Z = 1,8$

Für Sauerstoff gelten folgende Werte:  $X = 27,7$ ;  $Z = 27,5$

Es wird folgende Zusammensetzung für die neue Nioboxidnitrid-Phase erhalten:

Niob: 72 m%, Sauerstoff: 27 m%, Stickstoff: 2 m%.

#### Schritt 2: Stöchiometrische Bestimmung

Die Massenprocente ( $\times 10$ , Dimensionsfaktor) werden durch die korrespondierende Atommassenzahl geteilt ( $\frac{m\% \times 10}{AMU} = \text{stöchiometrische Zahl}$ ). Daraus ergibt sich die Summenformel  $\text{Nb}_{7,6}\text{O}_{17,1}\text{N}_{1,3}$ , dies entspricht in etwa  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{27}\text{N}_2$ .

#### Röntgenographische Ergebnisse

Ein Vergleich mit aus der Literatur bekannten Kristallstrukturen ergab die isotype Verbindung  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ , Raumgruppe  $A2/m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1557$  pm,  $b = 381,4$  pm,  $c = 2054$  pm,  $\beta = 113,41^\circ$  [107]. Ausgewählte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mit dieser Struktur sind in Abbildung 52 und Tabelle 14 zusammengefasst.

Das neue Nioboxidnitrid  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{27}\text{N}_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $A2/m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1559,7(4)$  pm;  $b = 384,86(5)$  pm;  $c = 2062,9(4)$  pm;  $\beta = 113,86(3)^\circ$ .

### 3.4 Synthese und Charakterisierung eines neuen Nioboxidnitrides

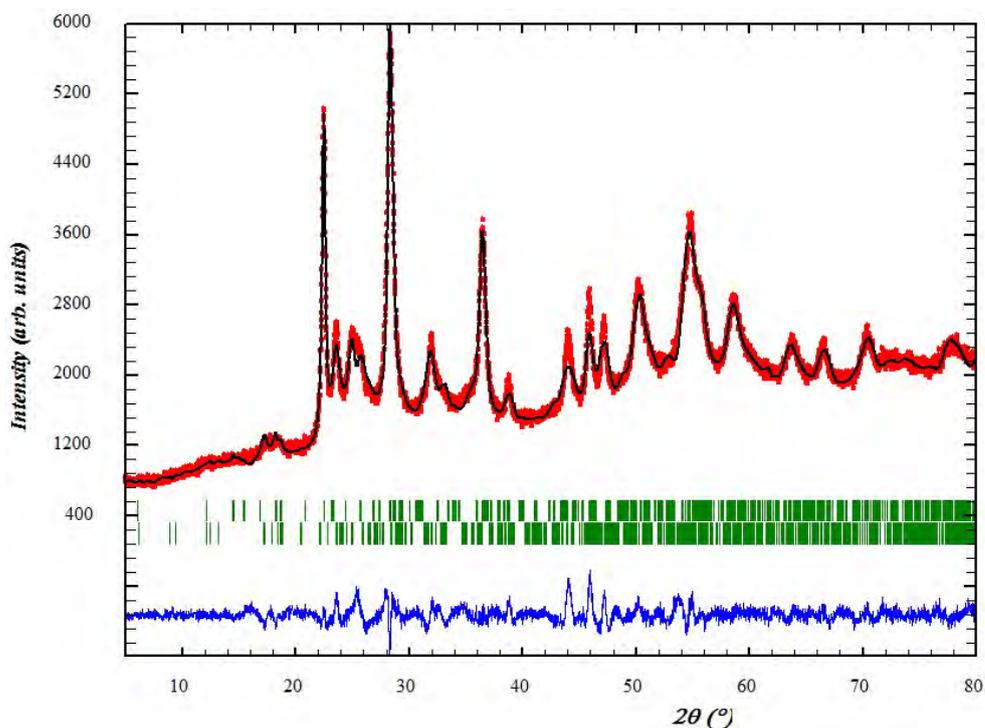


Abbildung 52: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Nioboxidnitrid mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Theoretische Reflexlagen (grün, oben): T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (40%), theoretische Reflexlagen (grün, unten): Nb<sub>12</sub>O<sub>27</sub>N<sub>2</sub> (60%).

Tabelle 14: Strukturparameter und ausgewählte Details der Rietveld-Verfeinerung von Nioboxidnitrid.

Summenformel	Nb <sub>12</sub> O <sub>27</sub> N <sub>2</sub>
Strukturtyp	Ti <sub>2</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>29</sub> ( <i>A2/m</i> )
Raumgruppe	<i>A 1 2/m 1</i> (12)
Kristallsystem	monoklin
Gitterparameter	$a = 1559,7(4) \text{ pm}; b = 384,86(5) \text{ pm};$ $c = 2062,9(4) \text{ pm}; \beta = 113,86(3)^\circ$
Elementarzellvolumen	$V = 1132,4(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Diffraktometer	Siemens D5000
Wellenlänge CuK <sub>α1</sub>	$\lambda = 154,058 \text{ pm}$
Winkelbereich 2Φ	5 - 80°
Anzahl der Profilpunkte	6144
Anzahl der verfeinerten Parameter	55
R <sub>wp</sub> /%	3,75
R <sub>exp</sub> /%	2,28
R <sub>Bragg</sub> /%	5,61
R <sub>f</sub> /%	4,67
S	1,64

### 3.4 Synthese und Charakterisierung eines neuen Nioboxidnitrides

Die Ergebnisse der *in situ*-Hochtemperatur-Röntgenbeugungsmessung ist in Abbildung 53 gezeigt. Das Calcinieren des Nioboxidnitrids an Luft zeigt eine Reaktion bei ~900 °C zu monoklinem Diniobpentoxid.

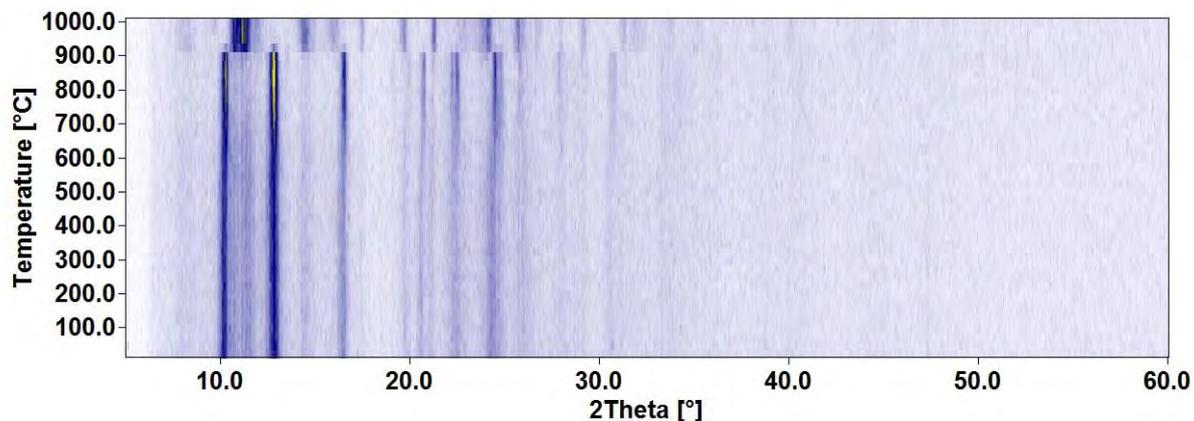


Abbildung 53: *in situ*-Hochtemperatur-Röntgenpulverbeugungsdiagramme von Nioboxidnitrid an Luft.

Die Atomlagen und Besetzungszahlen für die neue Nioboxidnitrid-Phase sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Atomlagen und Besetzungszahlen für Nioboxidnitrid.

Atom	Wyckoff Position	x	y	z
Nb1	4i	0,104(1)	0	0,074(2)
Nb2	4i	0,125(2)	0	0,708(1)
Nb3	4i	0,084(1)	0	0,875(1)
Nb4	4i	0,371(1)	0	0,156(3)
Nb5	4i	0,366(1)	0	0,770(1)
Nb6	4i	0,383(2)	0	0,962(4)
O1	2c	0,5	0	0
O2	4i	0,066	0	0,166
O3	4i	0,038	0	0,358
O4	4i	0,086	0	0,602
O5	4i	0,09	0	0,784
O6	4i	0,074	0	0,971
O7	4i	0,22	0	0,106
O8	4i	0,228	0	0,73
O9	4i	0,222	0	0,92
O10	4i	0,362	0	0,055
O11	4i	0,364	0	0,247
O12	4i	0,364	0	0,463
O13	4i	0,364	0	0,678
O14	4i	0,339	0	0,869
O15	4i	0,5	0	0,186

### 3.4 Synthese und Charakterisierung eines neuen Nioboxidnitrides

#### Kristallstruktur von $\text{Nb}_{12}\text{O}_{27}\text{N}_2$

In Abbildung 54 und Abbildung 55 ist die Kristallstruktur von  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{27}\text{N}_2$  abgebildet. Die Struktur ist durch eine Doppelschicht von  $\text{Nb}(\text{O,N})_6$ -Oktaedern pro Elementarzelle bestimmt, welche sich in  $\text{ReO}_3$ -artiger Verknüpfung anordnen. Diese Doppelschicht wird durch eine versetzte Einzelschicht von Oktaedern unterbrochen. Die versetzte Einzelschicht ist über Kanten mit der Doppelschicht verknüpft.

Teilt man die Elementarzelle in Segmente ein, so werden die Oktaederlagen der Einzelschicht mit S (single) bezeichnet, die Segmente mit doppelten Oktaederlagen werden mit D (double) bezeichnet. Für monoklines  $\text{Nb}_{12}(\text{O,N})_{29}$  ergibt sich somit eine Abfolge beginnend mit D, gefolgt von zwei S (DSS).

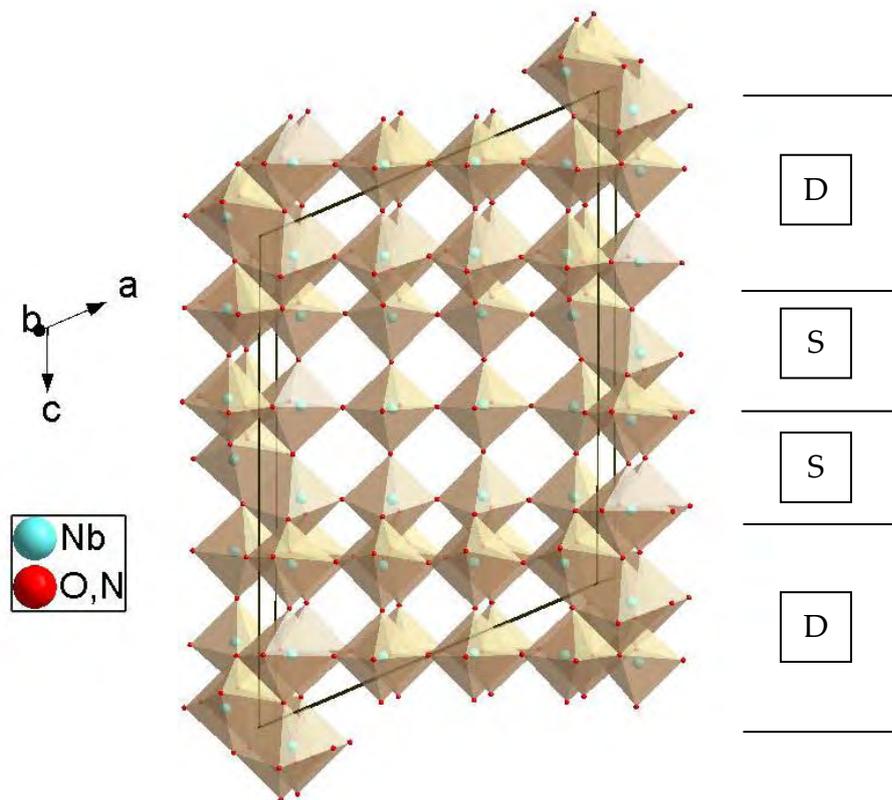


Abbildung 54: Kristallstruktur von  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{27}\text{N}_2$ .

### 3.4 Synthese und Charakterisierung eines neuen Nioboxidnitrides

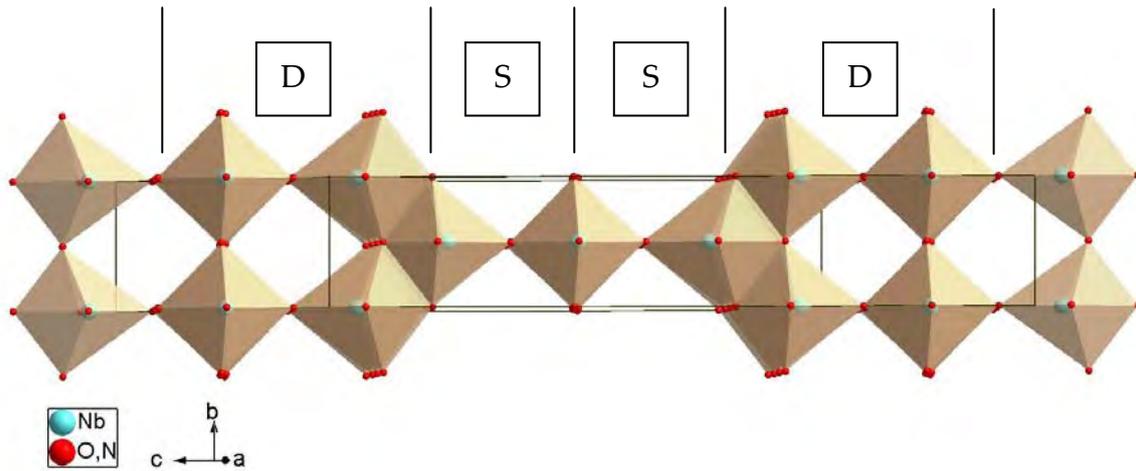


Abbildung 55: Kristallstruktur von  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{27}\text{N}_2$ . Die Linien zwischen den Bezeichnungen (D, S) deuten die Segmente der Oktaederlagen an.

In Abbildung 56 sind die Oktaeder von Stickstoff und Sauerstoff um Nb1 - Nb6 abgebildet.

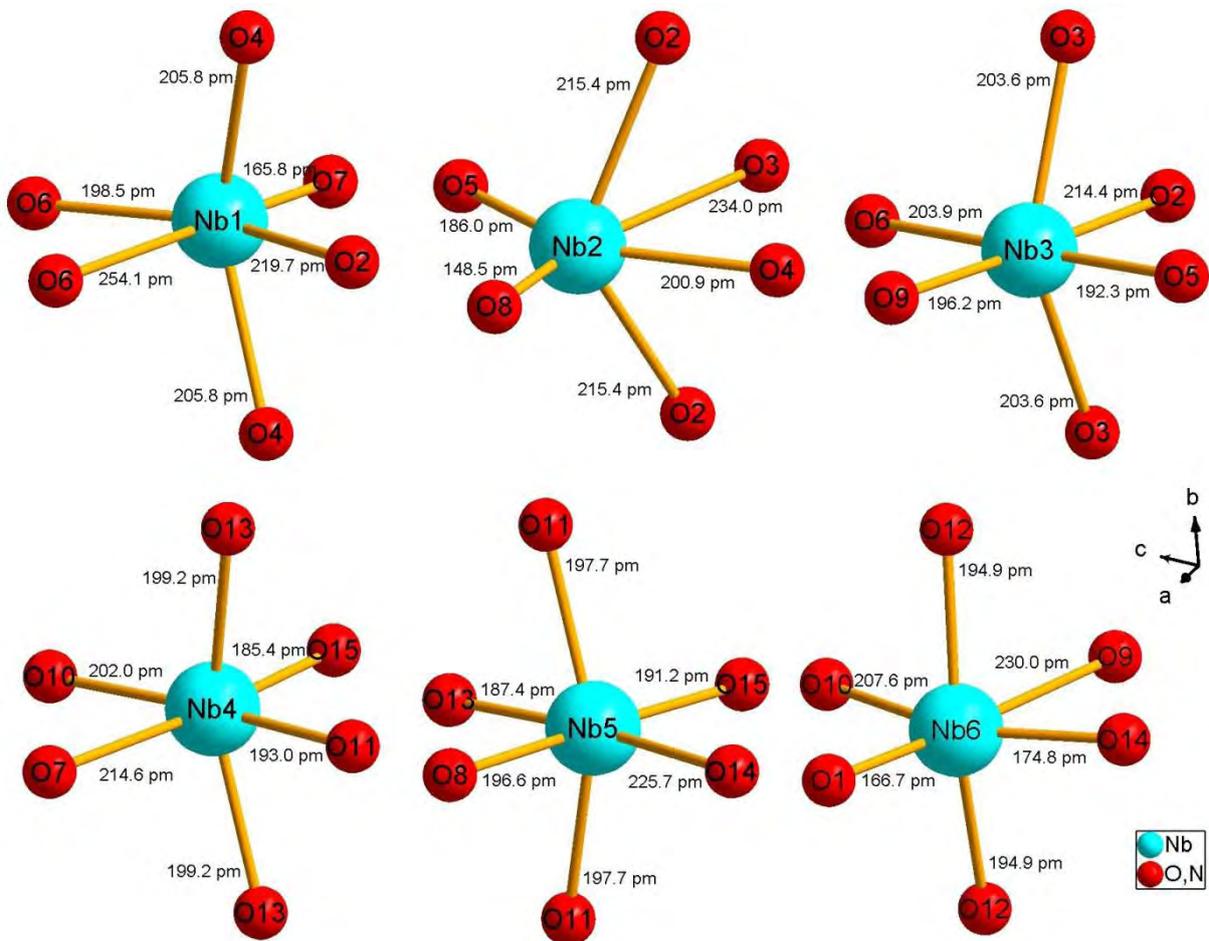


Abbildung 56: Koordinationspolyeder um Niob.

### 3.4 Synthese und Charakterisierung eines neuen Nioboxidnitrides

Ein Vergleich mit den Atomabständen diverser Nioboxide ist in Tabelle 16 gezeigt. Die neue Nioboxidnitrid-Phase ist mit Abständen von ~148-254 pm mit monoklinem Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> vergleichbar.

Tabelle 16: Atomabstände ausgewählter Nioboxide und des Nioboxidnitrids.

Kristallsystem Raumgruppe	Summenformel	Abstände /pm	Ref.
kubisch <i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	NbO	210,6	[108]
tetragonal <i>I4<sub>1</sub>/a</i>	NbO <sub>2</sub>	189 - 215	[109]
monoklin <i>A2/m</i>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	174 - 234	[110]
monoklin <i>A2/m</i>	Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub>	164 - 249	[111]
monoklin <i>A2/m</i>	Nb <sub>12</sub> O <sub>27</sub> N <sub>2</sub>	148 - 254	-

#### Strukturelle Verwandtschaft

Nb<sub>12</sub>O<sub>27</sub>N<sub>2</sub> gehorcht der Zusammensetzung Me<sub>3n</sub>O<sub>8n-3</sub> mit n = 4 und kann damit im Kontext mit anderen homologen Reihen wie beispielsweise (W,Mo)<sub>n</sub>O<sub>3n-1</sub> [112] oder Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> [113] gesehen werden. Die durchgängige Charakteristik dieser Verbindungen ist das periodische Auftreten von sogenannten Scherebenen [114].

Tabelle 17: Ausgewählte Daten von Mitgliedern der homologen Reihe Me<sub>3n</sub>O<sub>8n-3</sub>.

Me <sub>3n</sub> O <sub>8n-3</sub>	Gitterkonstanten	Raumgruppe Kristallsystem	Ref.
Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub> (o-rh) (n=4)	<i>a</i> = 2890(2) pm; <i>b</i> = 383,5(2) pm; <i>c</i> = 2072(2) pm	<i>Amma</i> orthorhombisch	[115]
Ti <sub>2</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>29</sub> (o-rh) (n=4)	<i>a</i> = 2850 pm; <i>b</i> = 383,5 pm; <i>c</i> = 2051 pm	<i>Amma</i> orthorhombisch	[107]
Ti <sub>2</sub> Nb <sub>10</sub> O <sub>29</sub> (mon) (n=4)	<i>a</i> = 1557 pm; <i>b</i> = 381,4 pm; <i>c</i> = 2054 pm; β = 113,41°	<i>A2/m</i> monoklin	[107]
Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub> (mon) (n=4)	<i>a</i> = 1568,56(1) pm; <i>b</i> = 383,07(2) pm; <i>c</i> = 2071,0(1) pm; β = 113,056(3)°	<i>A2/m</i> monoklin	[111]
Nb <sub>12</sub> O <sub>27</sub> N <sub>2</sub> (n=4)	<i>a</i> = 1559,7(4) pm; <i>b</i> = 384,86(5) pm; <i>c</i> = 2062,9(4) pm; β = 113,86(3)°	<i>A2/m</i> monoklin	-
MgNb <sub>14</sub> O <sub>35</sub> F <sub>2</sub> (n=5)	<i>a</i> = 2062,8 pm; <i>b</i> = 382,5 pm; <i>c</i> = 1909,8 pm; β = 107,75°	<i>C2/m</i> monoklin	[116]
W <sub>4</sub> Nb <sub>26</sub> O <sub>77</sub> (n=10)	<i>a</i> = 2974 pm; <i>b</i> = 382,4 pm; <i>c</i> = 2597 pm; β = 92,3°	<i>C2</i> monoklin	[117]

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

#### 3.5.1 Einleitung

Durch direkte Nitridierung von kommerziell erhältlichem  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> konnte das erste ionisch-kovalente Molybdänoxidnitrid synthetisiert werden. Die erhaltenen Zusammensetzungen entsprechen nahezu der Summenformel Mo<sub>2</sub>(O,N)<sub>5</sub>. Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind keine ionisch-kovalenten Molybdänoxidnitride bekannt, wie sie von den Nachbarelementen (z.B. NbON oder TaON) beschrieben sind.

#### 3.5.2 Synthese

Nachfolgende Parameter für die Synthese beziehen sich auf kommerziell erhältliches  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> als Edukt. Jegliche Veränderungen (z.B. Oberflächenaktivierung in einer hochenergetischen Planetenmühle) haben erheblichen Einfluss auf die Reaktion und das Produkt; bei Oberflächenaktivierung erfolgt z.B. die Bildung von gemischtvalenten Molybdänoxidnitriden (z.B.  $\gamma$ -Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>:N, siehe Kap. 3.2.8) bei gleichen Parametern.  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> wurde vor Verwendung mindestens 72 h bei 120 °C an Luft im Trockenschrank getrocknet. Da wasserfreies  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> hygroskopisch ist, ist dieses Vorgehen unmittelbar vor der Synthese erforderlich.

Für alle synthetische Arbeiten wurden Ofenanlagen verwendet, die in Kap. 2.2.4 beschrieben wurden. Das Ofenrohr wurde vor der Synthese mindestens 20 Minuten mit Stickstoff und anschließend 30 Minuten mit der gewünschten Gasmischung gespült. Die Heizgeschwindigkeit des Ofens hatte innerhalb gängiger Parameter keinen messbar signifikanten Einfluss auf die Synthese, daher wurde für alle Versuche eine Heizrate von 400 K/h gewählt. Abhängig vom Ammoniak-Sauerstoff-Gasverhältnis wurden verschiedene Produkte erhalten. Die Produkte wurden am Ende der Haltezeit durch Öffnen des Klappofens abgeschreckt.

#### Syntheseparameter

Die hier aufgelisteten Parameter beziehen sich auf zwei baugleiche Ofensysteme und gestatten die höchstmögliche Ausbeute an Molybdän(V)oxidnitrid vor der Aufarbeitung. Die Synthesetemperatur kann selbst bei baugleichen Systemen/Öfen aus einer Serie um 10 K abweichen.

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

Die neuen Molybdänoxidnitride der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N},\square)_5$  ( $\square$ =Anionenleerstellen) können bei Ammonolysetemperaturen von 280 °C bis 350 °C dargestellt werden, die Synthesetemperaturen für den höchsten Umsatz reichen von ~315 °C bis ~345 °C. Unterhalb 350 °C bildet sich als Nebenphase stickstoffhaltiges  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , über 350 °C bildet sich stickstoffhaltiges  $\text{MoO}_2$ . Abbildung 57 zeigt eine temperaturlaufgelöste Übersicht über die bei der Nitridierung von  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  auftretenden Phasen im Temperaturbereich von 260 °C bis 380 °C.

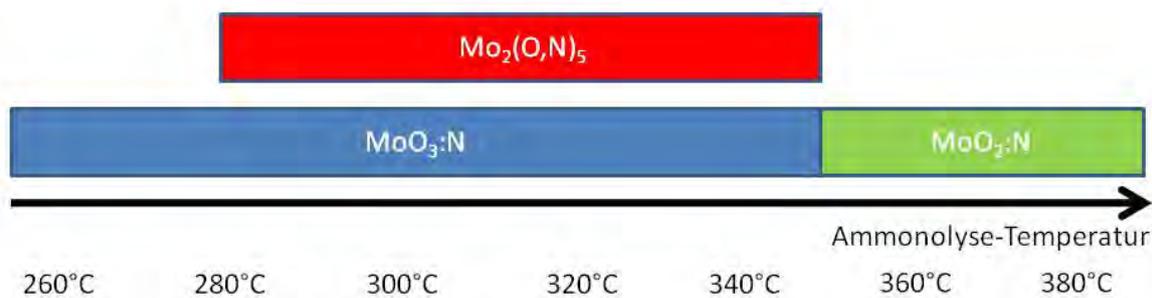


Abbildung 57: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdänoxidnitride bei einem konstanten Gasgemisch (15 l/h  $\text{NH}_3$ ; 4 l/h  $\text{O}_2$ ) und einer Haltezeit von 3 h.

Zur Unterscheidung der beiden erhaltenen Zusammensetzungen  $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N},\square)_5$  werden diese im Folgenden als Typ 1 und Typ 2 bezeichnet.

#### Präparation

Die Arbeitstemperatur, Haltezeit oder Gaszusammensetzung haben gegenüber der Präparation einen verhältnismäßig geringen Einfluss auf die Bildung der verschiedenen Zusammensetzungen. Das stickstoffreiche  $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N},\square)_5$  (Typ 1) kann nur direkt unter dem einströmenden Gasgemisch und in einer Pulvertiefe bis zu 1 mm erhalten werden. Das stickstoffärmere  $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N},\square)_5$  (Typ 2) hingegen bildet sich in einer Pulvertiefe von 2 - 4 mm (Abbildung 58, links).

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

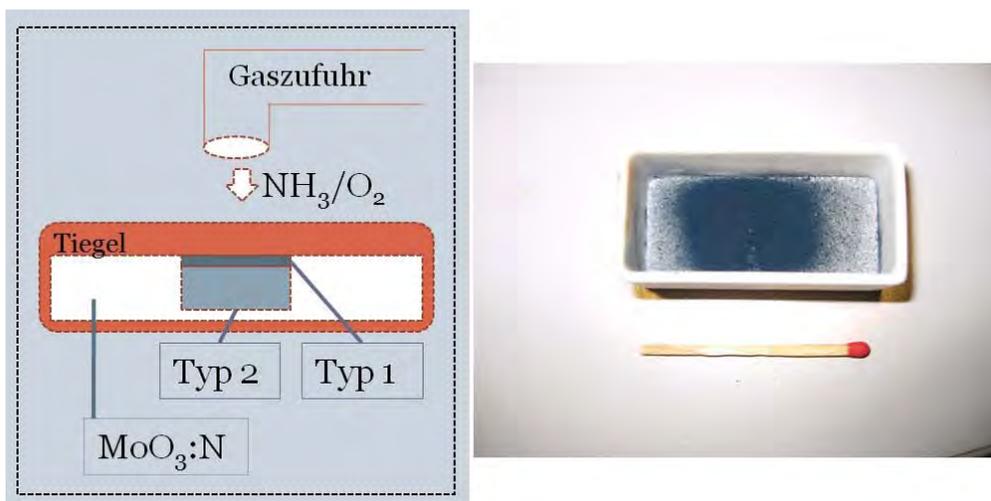


Abbildung 58: Wirkungsweise der Gasschnellzufuhr. Links: schematischer Aufbau mit Wirkungsbereichen, rechts: optisch wahrzunehmende Auswirkung des Wirkungsbereichs in einem Glühkasten.

Durch die Dimensionierung der Gasschnellzufuhr (Kap. 2.2.4) ist der effektive Wirkungsbereich auf einen Radius von ca. 1,5 cm eingeschränkt (Abbildung 58, rechts). Aufgrund dieses Verhaltens müssen die Parameter je nach gewünschtem Produkt an die Präparation angepasst werden. Das getrocknete  $\alpha\text{-MoO}_3$  wurde passend zur Gasschnellzufuhr mit unterschiedlicher Schichtdicke in einem Radius von ca. 2 cm in einem trockenen Korundschiffchen oder Glühkasten präpariert.

#### Gezielte Synthese von Molybdänoxidnitrid $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N},\square)_5$ Typ 1

Für das stickstoffreichere Molybdänoxidnitrid  $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N},\square)_5$  empfiehlt sich ein Gasmischverhältnis von 15 l/h  $\text{NH}_3$  und 4 l/h  $\text{O}_2$  bei einer Temperatur von 320 °C und einer längeren Haltezeit (gegenüber der Synthese von Typ 2) von 10 h. Dabei ist auf eine sehr dünne Auftragung mit einer Schichtdicke von maximal 1 mm zu achten. Es können mit oben angegebenen Gerätedimensionen Chargen bis maximal 300 mg Substanz umgesetzt werden.

Charakteristisch für die Konsistenz der verschiedenen Produkte ist, dass die stickstoffreichere Variante (Typ 1) eine Sinterkruste bildet, während die stickstoffärmere Variante (Typ 2) immer granular vorliegt. Bei geschickter Handhabung können somit grob beide Produkte voneinander getrennt werden, wenn eine gehäufte Präparation wie in Abbildung 58 gewählt wird.

#### Gezielte Synthese von Molybdänoxidnitrid $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N},\square)_5$ Typ 2

Die stickstoffärmere Variante entsteht bei einem Gasgemisch von 20 l/h  $\text{NH}_3$  mit 4 l/h  $\text{O}_2$  bei 340 °C und einer kürzeren Haltezeit (gegenüber der Synthese von Typ 1) von 3

h. Wird eine gehäufte Präparation wie in Abbildung 58 gewählt, ist auf eine sehr dicke Auftragung mit einer Schichtdicke von mindestens 4 mm zu achten. Die oberste Produktschicht ist in diesem Fall gegebenenfalls zu verwerfen. Alternativ kann der Tiegel nicht direkt unter die Gasschnellzufuhr platziert werden. In diesem Fall bildet sich homogen Typ 2, jedoch ist der Umsatz geringer. Es können mit oben angegebenen Gerätedimensionen Chargen ab 500 mg bis 1 g Substanz umgesetzt werden (gehäufte Auftragung).

#### Aufarbeitung des Produktes

Die Nebenphase  $\alpha\text{-MoO}_3\text{:N}$  wurde nach Beendigung der Reaktion basisch ausgewaschen. Dazu wurden 200 ml KOH-Lösung (0,18 mol/l; 2 g KOH-Plätzchen in 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) auf 50 °C erwärmt. Das Produktgemenge wurde unter starkem Rühren hinzugegeben und belassen, bis sich das dunkelblaue Molybdänoxidnitrid zu lösen begann. Dies ist visuell durch eine schlagartige dunkelblaue Färbung der gesamten Lösung deutlich erkennbar. Bei Farbumschlag wurde die Auflösung sofort durch Kühlung des Becherglases in Eiswasser gestoppt. Das ungelöste Molybdänoxidnitrid wurde umgehend filtriert und gründlich mit Ethanol gewaschen. Zur Entfernung des Alkohols wurde das Produkt für 2 h unter Luftatmosphäre bei 120 °C getrocknet und danach unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) in einen Probenbehälter überführt.

#### 3.5.3 Charakterisierung - Visuell

Das Produkt ist farblich vom hellgrauen Edukt  $\alpha\text{-MoO}_3$ , hellgrauem  $\alpha\text{-MoO}_3\text{:N}$  und schwarzem  $\text{MoO}_2\text{:N}$  zu unterscheiden. Die dunkelblaue Farbe (Abbildung 59) lässt bereits direkt nach Ende der Reaktion die visuelle Überprüfung der Homogenität der Probe zu. Weiterhin deutet die dunkelblaue Farbe auf eine Molybdänverbindung der Oxidationsstufe +5 hin. Dieser erste Verdacht wurde durch die XANES-Messungen und die magnetischen Untersuchungen belegt (s. folgende Kapitel).



Abbildung 59: Produkt in einem Schmelztiegel.

Alternativ ließe die dunkelblaue Farbe auch eine Wasserstoff-Molybdänbronze  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  ( $0 < x \leq 2$ ) vermuten. Diese werden in vier Gruppen unterteilt: blaues orthorhombisches  $\text{H}_{0,23-0,40}\text{MoO}_3$ , blaues monoklines  $\text{H}_{0,85-1,04}\text{MoO}_3$ , rotes monoklines  $\text{H}_{1,55-1,72}\text{MoO}_3$  und grünes  $\text{H}_2\text{MoO}_3$  [118]. Dieser Verdacht wurde durch entsprechende Untersuchungen ausgeräumt (s. folgende Kapitel).

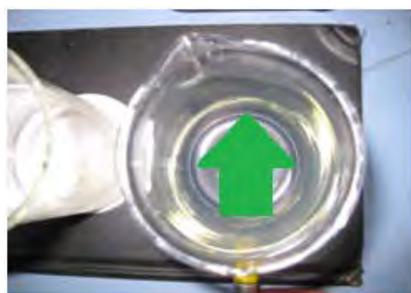
### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

#### (Faraday-)Tyndall-Effekt

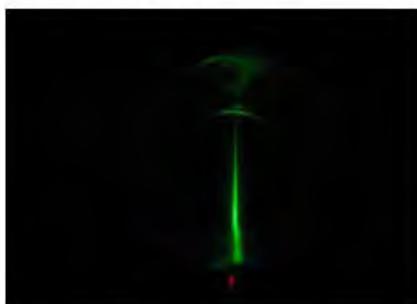
Das Produkt zeigt scheinbar eine überraschend gute Wasserlöslichkeit mit blauer Farbe. Nach dem Trocknen ist der Stickstoffgehalt jedoch unverändert. Die naheliegende Vermutung einer Disproportionierung der Verbindung in Wasser kann somit ausgeschlossen werden. Möglicherweise liegt aber eine kolloidale Lösung vor.

In einer kolloidalen Lösung sind Teilchen in der Größenordnung von gut 1 nm- 10  $\mu\text{m}$  dispergiert. Nachzuweisen ist dies durch den Tyndall-Effekt. Die Teilchen in der Lösung streuen einfallende Strahlung in alle Richtungen, so dass ein Laserstrahl in der Lösung deutlich wahrnehmbar ist.

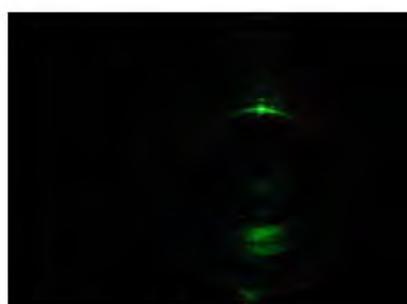
In Abbildung 60 (Ansicht von oben) ist ein Versuchsaufbau abgebildet, bei dem mit einem Laserpointer (diode pumped solid state laser) seitlich durch ein Becherglas geleuchtet wird (der Festkörperlaser ist am Bildrand unten angesetzt). Trifft die Strahlung nun auf eine Lösung des Molybdänoxidnitrids (Abbildung 60 links), so wird diese gestreut und der grüne Strahl ist sichtbar. Zum Vergleich findet sich in Abbildung 60 rechts, der gleiche Versuchsaufbau mit Wasser. Aus diesem Experiment folgt, dass sich  $\text{Mo}_2(\text{O,N})_5$  kolloidal in Wasser löst. Deshalb konnten aus der Lösung keine Kristalle gezogen werden.



**Aufbau**



**"Mo-Lösung"**



**Wasser**

Abbildung 60: Oben: Versuchsaufbau zur Beobachtung des Tyndall-Effektes. Links unten: kolloidal gelöstes Molybdänoxidnitrid. Rechts unten: Wasser (Wände des Becherglases).

### 3.5.4 Charakterisierung - Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Alle Messungen und die Auswertungen in diesem Kapitel wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Ressler, Technische Universität Berlin, durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms WinXAS 3.1 [5].

Die mittlere Oxidationsstufe wurde aus der XANES im Vergleich mit Molybdänoxiden bekannter Stöchiometrie bestimmt. Für Molybdän in den Molybdänoxidnitriden ergab sich die mittlere Oxidationsstufe von 4,95(5).

Die anfängliche Vermutung des Vorliegens einer Molybdän(V)-verbindung anhand der Farbgebung (s. Kap. 3.5.3) konnte somit bestätigt werden. Im Falle von nebeneinander zu gleichen Anteilen vorliegendem  $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$  wäre farblich eine Mischung aus schwarz/hellgrau ( $\text{MoO}_2\cdot\text{N}/\alpha\text{-MoO}_3\cdot\text{N}$ ) zu erwarten.

Die Ergebnisse der EXAFS bezüglich der Molybdän-Sauerstoff- und Molybdän-Molybdän-Abstände sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Ergebnisse der XANES von Molybdänoxidnitrid, Typ 1.

	Koordinationszahl	Abstand /pm	Debye-Waller ( $\Sigma^2$ )
Mo-O	1	177,2	0,00524
Mo-O	3	204,4	0,00841
Mo-O	1	226,3	0,00841
Mo-Mo	1	342,3	0,00275
Mo-Mo	3	362,7	0,00275

Es gibt eine geringe Anzahl von deutlich unterscheidbaren Mo-Mo Abständen. Diese Abstände sind zudem als sehr genau einzustufen.

Weniger sicher ist die Anzahl der Mo-O Abstände, ebenso wie der Abstand in der ersten Mo-O "Schale".

In  $\text{Mo(V)O}_6$ -Oktaedern weist typischerweise ein apikales Sauerstoffion einen Abstand von Mo-O < 180 pm auf, während der längste Mo-O Abstand > 220 pm beträgt [119]. Diese Geometrie wird von isolierten  $\text{Mo(V)O}_6$ -Oktaedern bis hin zu Oktaederketten beibehalten. Als Beispiel sind die Mo-O-Abstände der Verbindung  $\text{MoOPO}_4$  in Abbildung 61 gezeigt.

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

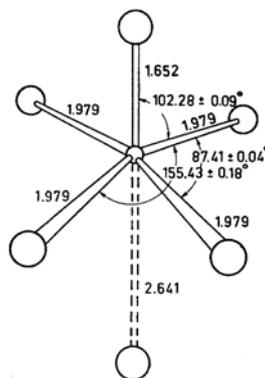


Abbildung 61: Oktaedrische Koordination von Sauerstoffatomen (große Kreise) um ein Molybdän(V)atom (kleiner Kreis, Mitte) mit den korrespondierenden Abständen [Å] [120].

Die Geometrie der stark verzerrten Mo(V)O<sub>6</sub>-Oktaeder in MoOPO<sub>4</sub> [120] sind mit der Geometrie der stark verzerrten Mo(V)(O,N,□)<sub>6</sub>-Oktaeder von Molybdänoxidnitrid aus den Ergebnissen der EXAFS in etwa vergleichbar (Tabelle 19). Beide Koordinationspolyeder lassen sich mit zwei unterschiedlich großen tetragonalen Pyramiden beschreiben, welche ein Quadrat als gemeinsame Grundfläche haben. Die Pyramide mit dem apikalen Sauerstoffatom ist dabei erheblich kleiner als die gegenüberliegende Pyramide. Aufgrund der Anpassung der Debye-Waller Faktoren aus der EXAFS sind nur drei statt vier Mo-O Abstände für den mittleren Mo-O Abstand aufgeführt.

Tabelle 19: Vergleich von interatomaren Mo-O-Abständen in MoOPO<sub>4</sub>.

	Abstand in Mo <sub>2</sub> (O,N,□) <sub>5</sub>	Abstand in MoOPO <sub>4</sub> [120]
Mo-O /pm	1x 177,2	1x 165,2
Mo-O /pm	3x 204,4	4x 197,9
Mo-O /pm	1x 226,3	1x 264,1

Die Atomabstände in Mo<sub>2</sub>(O,N,□)<sub>5</sub> passen zu den gängigen Atomabständen in Molybdänoxid-Verbindungen. In Tabelle 20 sind zum Vergleich diverse Atomabstände von Molybdänoxiden aufgezeigt.

Tabelle 20: Vergleich von interatomaren Abständen in ausgewählten Molybdänoxiden.

Kristallsystem Raumgruppe	Summenformel	Mo-O Abstand /pm	Mo-Mo Abstand /pm	Ref.
monoklin <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	MoO <sub>2</sub>	197 - 207	251; 310	[70]
monoklin <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	γ-Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	174 - 212	369 - 376	[121]

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

orthorhombisch <i>Pna2<sub>1</sub></i>	$\eta$ -Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	170 - 224	366 - 379	[121]
orthorhombisch <i>Pbnm</i>	$\alpha$ -MoO <sub>3</sub>	167 - 233	344; 370	[122]
- -	Mo <sub>2</sub> (O,N, $\square$ ) <sub>5</sub>	177 - 226	342; 363	-

#### 3.5.5 Charakterisierung - Elementaranalyse/STA

Für das stickstoffreichere Molybdänoxidnitrid Mo<sub>2</sub>(O,N, $\square$ )<sub>5</sub> Typ 1 ergaben die Elementaranalysen Sauerstoffgehalte von ~20,7 m% und Stickstoffgehalte von ~5,8 m%.

Für die stickstoffärmere Modifikation des Molybdänoxidnitrid Mo<sub>2</sub>(O,N, $\square$ )<sub>5</sub> Typ 2 ergaben die Elementaranalysen Sauerstoffgehalte von ~22,5 m% und Stickstoffgehalte von ~4,6 m%.

Ausgehend von einer Molybdän(V)-Verbindung in einer Mo<sub>10</sub>X<sub>25</sub>-Stöchiometrie (s. Kap. 3.5.6; X = O, N), lassen sich unter Nutzung der Defektgleichung  $3 O_{\square}^{\times} + 2 NH_3 = 3 H_2O + 2 N'_{\square} + V_{\square}$  folgende Stöchiometrien formulieren:

<u>Summenformel</u>	<u>Stickstoffgehalt</u>
1. Mo <sub>10</sub> O <sub>22</sub> N <sub>2</sub> $\square$	2,09 m% N
2. Mo <sub>10</sub> O <sub>19</sub> N <sub>4</sub> $\square$ <sub>2</sub>	4,24 m% N
3. Mo <sub>10</sub> O <sub>16</sub> N <sub>6</sub> $\square$ <sub>3</sub>	6,47 m% N

Mit einem Stickstoffgehalt von 5,8 m% für Typ 1 und einem Stickstoffgehalt von 4,6 m% für Typ 2 sollten die reale Zusammensetzungen zwischen der zweiten und dritten theoretischen liegen: Mo<sub>10</sub>O<sub>16,9</sub>N<sub>5,4</sub> $\square$ <sub>2,7</sub> (Typ 1); Mo<sub>10</sub>O<sub>18,5</sub>N<sub>4,3</sub> $\square$ <sub>2,2</sub> (Typ 2).

Die Elementaranalysen konnten im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Wasserstoff nachweisen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass keine Wasserstoff-Molybdänbronzen im vorliegenden Molybdänoxidnitrid vorhanden sind (Kap. 3.5.3).

Die thermischen Analysen von Molybdänoxidnitrid zeigt unter Stickstoff- wie auch unter Luftatmosphäre bis 540 °C keinen Effekt. Die neuen Oxidnitridphasen disproportionieren unter Stickstoff ab 540 °C zu MoO<sub>2</sub> und Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> unter Massenverlust (teilweise Reduktion zu MoO<sub>2</sub>, Abbildung 62).

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

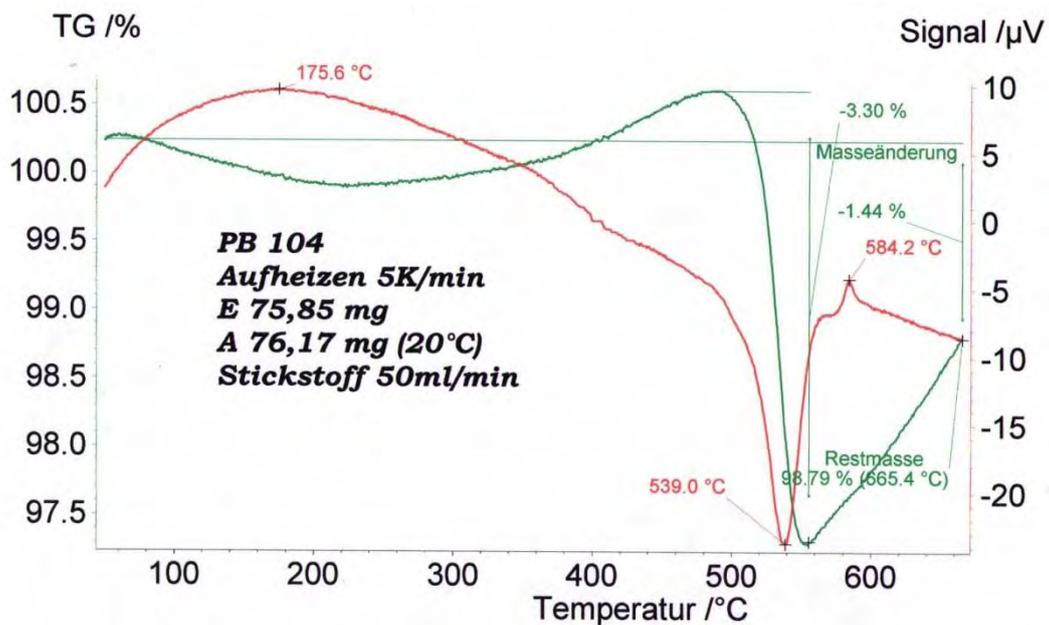


Abbildung 62: Thermische Analysen von Molybdänoxidnitrid unter Stickstoff.

#### 3.5.6 Charakterisierung - Röntgenpulverbeugung

Die neuen Molybdänoxidnitride kristallisieren in zwei Zusammensetzungen, die zur Unterscheidung als Typ 1 und Typ 2 bezeichnet werden.

Molybdänoxidnitrid  $\text{Mo}_2(\text{O}_x\text{N}_y\text{□})_5$  Typ 1 zeigt im Röntgenpulverbeugungsdiagramm teilweise breite Reflexe im Vergleich zum Typ 2 (Abbildung 63, blau; 5,8 m% N).

Molybdänoxidnitrid  $\text{Mo}_2(\text{O}_x\text{N}_y\text{□})_5$  Typ 2 zeigt im Röntgenpulverbeugungsdiagramm scharfe Reflexe im Vergleich zum Typ 1 (Abbildung 63, lila; 4,6 m% N). Die signifikanten Unterschiede sind rot eingekreist.

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

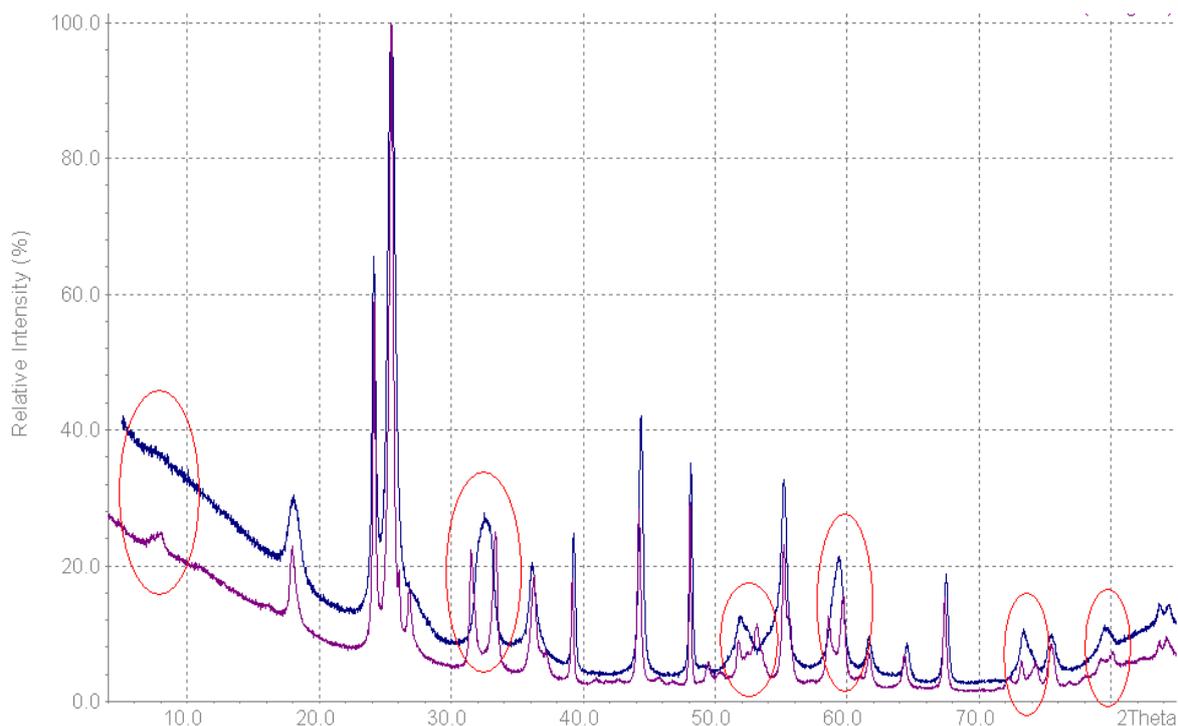


Abbildung 63: Röntgenpulverbeugungsdiagramme der neuen Molybdänoxynitride. Typ 1: blau; Typ 2: lila.

$\text{Mo}_2(\text{O},\text{N},\square)_5$  kristallisiert anscheinend isotyp zu  $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$  (Abbildung 64).

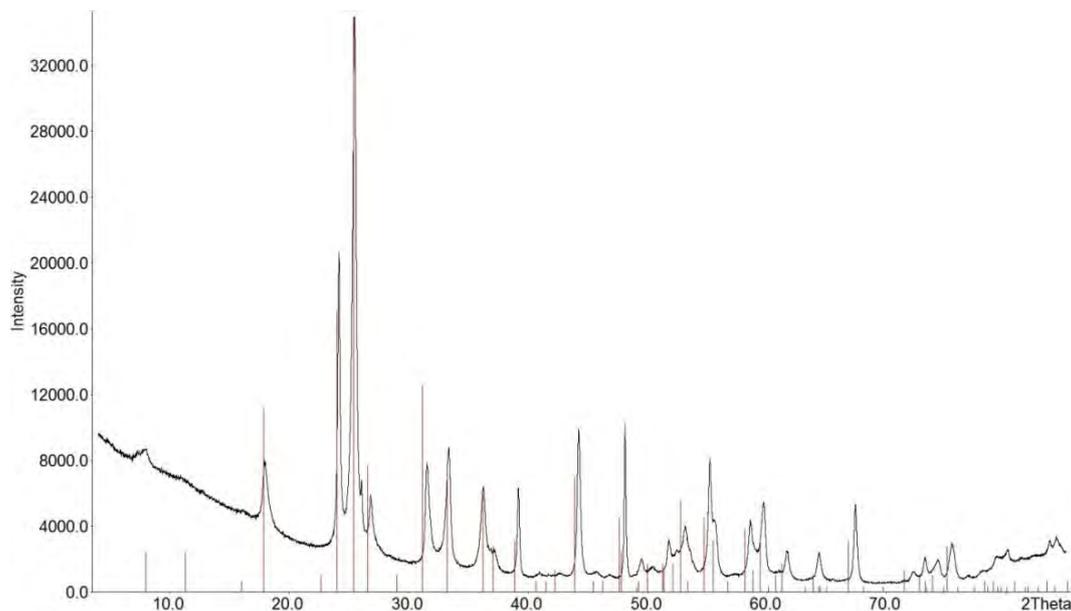


Abbildung 64: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Molybdänoxynitrid  $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N})_5$ ; Typ 2. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von  $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ : rot.

$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$  ( $\text{A}_{10}\text{O}_{25}$ -Typ) kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}$  mit den Gitterparametern  $a = 1569,0 \text{ pm}$ ;  $c = 381,7 \text{ pm}$  [123]. Die Struktur leitet sich von der  $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ -Struktur ab, welche in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/m$  mit den Gitterparametern  $a = 1560 \text{ pm}$ ;  $c = 382,8 \text{ pm}$  [124] kristallisiert.  $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$  wird als

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

sauerstoffdefizitär angesehen [125]. Das Vorliegen der Defekte wird durch die Summenformel  $\text{VNb}_9\text{O}_{24,9}$  ausgedrückt, wobei die Autoren allerdings nicht detaillierter darauf eingehen oder eine Elementaranalyse präsentieren. Dieser Umstand äußert sich in Problemen bei der Rietveld-Anpassung der Sauerstofflagen, welche die  $\text{VO}_4$ -Tetraeder in  $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$  bilden.

Die Struktur (Abbildung 65) zeigt Segmente von  $3 \times 3$  eckenverknüpften  $\text{NbO}_6$ -Oktaedern (blau). Diese Segmente (rot markiert) sind untereinander kantenverknüpft. Zusätzlich sind vier Segmente über  $\text{VO}_4$ -Tetraeder (braun) eckenverknüpft.

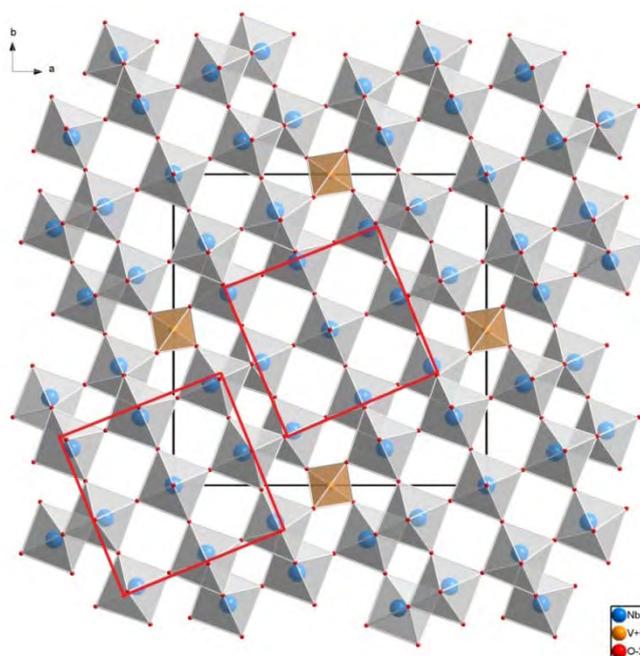


Abbildung 65: Kristallstruktur von  $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ .

Ein Strukturvorschlag für die in der vorgelegten Arbeit dargestellten Molybdänoxidnitride wäre die vollständige Kationensubstitution. Dabei würden alle  $\text{NbO}_6$ -Oktaeder durch  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_6$ -Oktaeder und alle  $\text{VO}_4$ -Tetraeder durch  $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder ersetzt. Eine tetraedrische Koordination von Molybdän durch Sauerstoff ist von den bisher publizierten Molybdänoxiden nicht bekannt, zudem ist in der EXAFS (Kap. 3.5.4) eine tetraedrische Koordination nicht erkennbar.

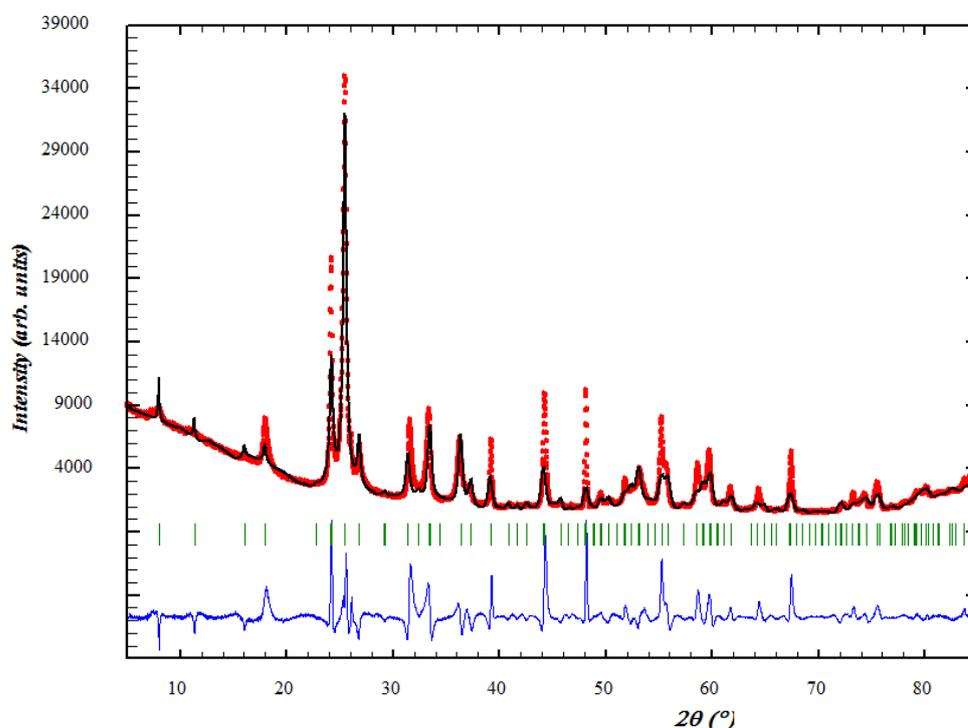
Die durchgeführten Strukturverfeinerungen wurden in den Raumgruppen  $\bar{1}4$  (Tabelle 21, Abbildung 66) und  $I4$  sowie diverse Untergruppen durchgeführt. Alle Ergebnisse führten zu keiner befriedigenden Anpassung.

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

Dies ist vermutlich auf eine starke Fehlordnung durch Leerstellen- und Stapelfehlordnung zurückzuführen. Letztere kann im Pulverdiagramm (Mittelung der Struktur über große Bereiche) zu Reflexverschiebungen und Intensitätsänderungen sowie Asymmetrien führen. Diese können mit einem konventionellen Rietveld-Programm nicht berücksichtigt werden.

**Tabelle 21: Ausgewählte Daten der Rietveld-Verfeinerung von Molybdänoxidnitrid.**

Kristallsystem:			Tetragonal		
Raumgruppe:			$I\bar{4}$ (82)		
Gitterparameter /pm:			$a = 1561,2(2); c = 377,65(7)$		
$R_{wp}$ /%	$R_{exp}$ /%	S	40,8	3,94	10,35



**Abbildung 66: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Molybdänoxidnitrid mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung.**

Die Hochtemperatur-Röntgenpulverbeugungsexperimente unter Stickstoffatmosphäre (Abbildung 67) bestätigen die thermischen Analysen aus Kap. 3.5.5. Die neue Molybdänoxidnitrid-Phase ist unter Schutzgas bis ca. 500 °C stabil. Ab 500 °C ist eine Reduktion zu  $MoO_2$  zu erkennen.

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

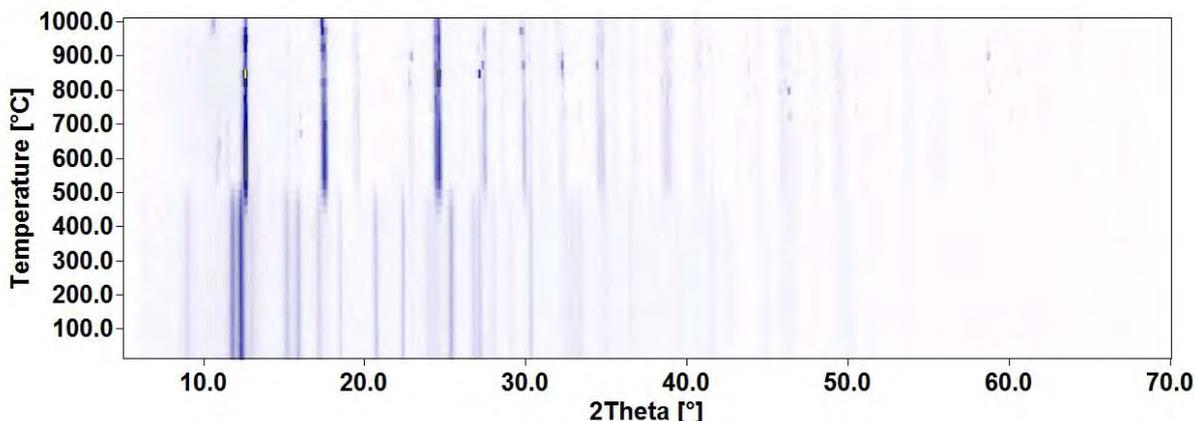


Abbildung 67: *in situ*-Hochtemperatur-Röntgenpulverbeugungsdiagramme von  $\text{Mo}_2(\text{O,N,O})_5$  unter Stickstoffatmosphäre ( $\lambda = 70,93 \text{ pm}$ ).

#### 3.5.7 Charakterisierung - Neutronenbeugungsuntersuchungen

Die Neutronenbeugungsmessungen von Molybdänoxidnitrid (Abbildung 69) weisen einen hohen Untergrund auf. Dies lässt schließen auf

- eine statistische N/O-Verteilung und/oder
- inkohärente Streuanteile durch Wasserstoff [126].

Der zweite Fall kann anhand der Elementaranalyse ausgeschlossen werden, da alle Molybdänoxidnitrid-Proben frei von Wasserstoff sind (Kap. 3.5.5).

Die Röntgenstrukturanalyse kann Oxid- und Nitrid-Ionen nicht unterscheiden, da diese isoelektronisch sind. Bei der Neutronenbeugung wechselwirken die Neutronen hauptsächlich mit dem Kern der Atome, wodurch Stickstoff- und Sauerstoffatome voneinander unterschieden werden können (Streulänge von Stickstoff:  $b_{\text{N}} = 0,94 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ; Sauerstoff:  $b_{\text{O}} = 0,58 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$  [127]). Eine geordnete N/O-Verteilung sollte in der Neutronenmessung Auswirkungen auf Reflexintensitäten haben bzw. zum Auftreten von Überstruktureflexen führen, während das Röntgenbeugungsdiagramm der geordneten Verteilung praktisch genau wie das der statistischen Verteilung aussehen müsste (Abbildung 68).

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

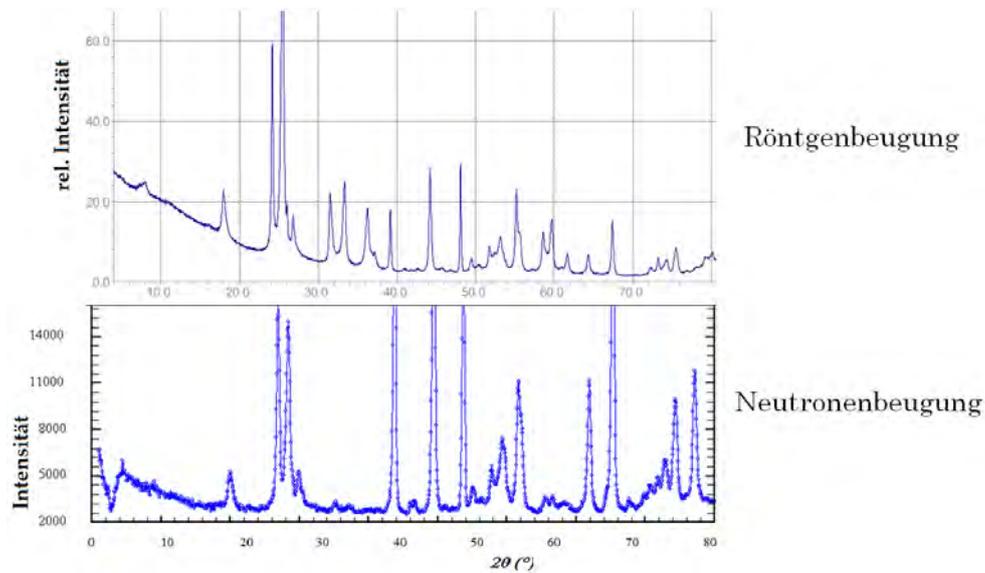


Abbildung 68: Vergleich Röntgenpulverbeugungsdiagramm und Neutronenbeugungsdiffraktogramm von Molybdänoxidnitrid, Typ 2.

Die Auswertung der Neutronenbeugungsdaten führt zu einer ähnlichen Problematik wie die der Röntgendaten (s. Kap. 3.5.7). Abbildung 69 zeigt eine Verfeinerung in der tetragonalen Raumgruppe  $\bar{I}4$ .

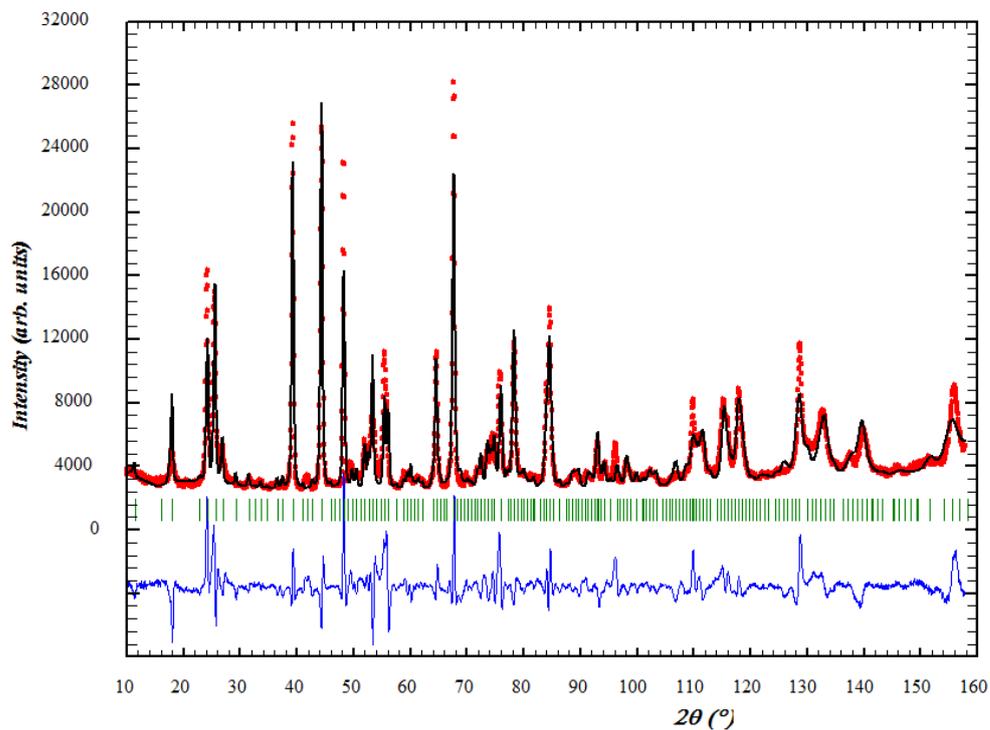


Abbildung 69: Neutronenbeugungsdiagramm von Molybdänoxidnitrid, Typ 2, mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der tetragonalen Raumgruppe  $\bar{I}4$  ( $\lambda = 0,1518044$  nm).

#### 3.5.8 Charakterisierung - Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Aufnahmen wurden an der ZELMI von Herrn Dipl.-Ing. Sören Selve an einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma FEI Tecnai, Typ G<sup>2</sup> 20 S-TWIN aufgenommen. Hier aufgeführte Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von HV = 200 kV, einer Kameralänge von L = 300 mm und einer 1024x1024 Pixel ccd-Kamera aufgenommen.

Die Auswertung erfolgte durch Herrn Dr. Gerhard Mieke, Technische Universität Darmstadt, mit Hilfe seines selbst geschriebenen Programms PIEP (Program for Interpreting Electron Diffraction Patterns). Das Programm PIEP eignet sich zum Indizieren von TEM-Aufnahmen, Bestimmung des Volumens der reduzierten Zelle und unter anderem zur Bestimmung von Gitterparametern aus dem direkten wie auch reziproken Raum. Das Programm orientiert sich an der Bildgeometrie, nicht an den Intensitäten der Reflexe.

In Abbildung 70 ist eine indizierte TEM-Aufnahme von Molybdänoxidnitrid abgebildet. Die hkl-Werte in Klammern legen den Verdacht auf Satelliten nahe, was für die Struktur bedeuten könnte, dass diese inkommensurabel moduliert ist. Sehr wahrscheinlich sind es jedoch Reflexe, die sich nicht in der Laue-Zone befinden, sondern auf der zweiten oder dritten Ewald-Kugel.

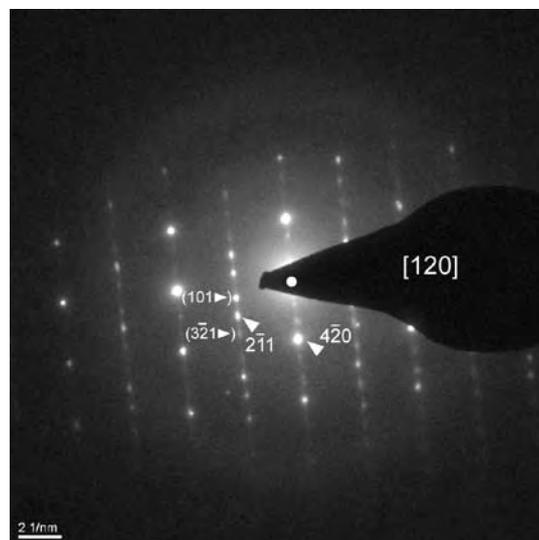


Abbildung 70: Reziproke TEM-Aufnahme eines Molybdänoxidnitrid-Kristalls.

Inkommensurabel modulierte Strukturen können mit einer dreidimensional-periodischen, gemittelten Struktur beschrieben werden (Approximante genannt), bei der die wahren Atomlagen jedoch aus den translatorisch gleichwertigen Lagen ausgelenkt sind. Bei der Röntgenbeugung und TEM-Aufnahmen geben sich

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

modulierte Strukturen durch das Auftreten von Satellitenreflexen zu erkennen. Zwischen den intensiven Hauptreflexen, aus denen sich die Struktur der Approximante ableiten lässt, treten schwächere Reflexe auf, die nicht in das regelmäßige Muster der Hauptreflexe passen [128].

Zur Bestimmung der Gitterparameter benötigt das Programm PIEP mindestens zwei unabhängige d-Werte und den Winkel zwischen zwei Netzebenen aus je zwei verschiedenen reziproken TEM-Aufnahmen. Deren gegenseitige Orientierung (Goniometerwinkel) muss dabei nicht bekannt sein; die Aufnahmen können auch von verschiedenen Kristallen stammen. Oben genannte Werte wurden mit dem Programm Photoshop vermessen. Im Beispiel (Abbildung 71) sind zwei unabhängige d-Werte 0,3358 nm (unten) und 0,499 nm (= 1,6 cm, mittig) und der Winkel (61°) erst von Hand und dann mit dem Programm Photoshop (PS) bestimmt worden.

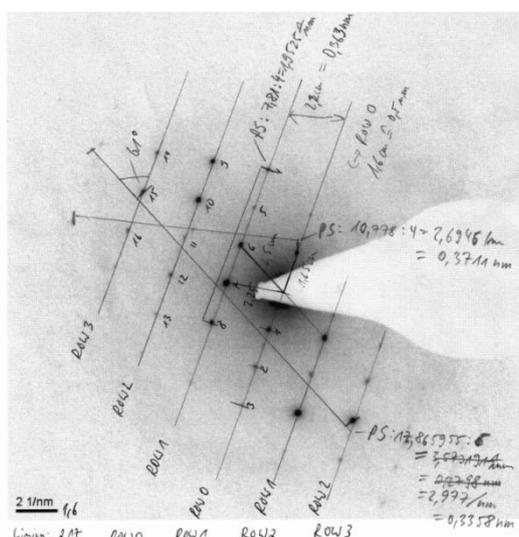


Abbildung 71: Elektronenbeugungsaufnahme eines Molybdänoxidnitrid-Kristalls (farbinvertiert) mit Bestimmung der d-Werte und des Winkels.

Ein Ergebnis des Programms PIEP war der Vorschlag tetragonales Kristallsystem mit den Gitterparametern  $a = 1569$  pm;  $c = 380$  pm.

Zum Vergleich: Die tetragonale Verbindung  $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$  kristallisiert mit den Gitterparametern  $a = 1569,0(2)$  pm;  $c = 381,72(9)$  pm [123].

#### 3.5.9 Charakterisierung - Präzessions-TEM/HRTEM

Die Messungen und Ergebnisse wurden von der Arbeitsgruppe Dr. Ute Kolb, Johannes Gutenberg Universität Mainz, bereitgestellt. Die verwendeten Programme sind in Kap. 2.1.11 aufgelistet. Molybdänoxidnitrid vom Typ 2 wurde in Ethanol suspendiert und auf ein TEM-Gitter aufgebracht. Die hier gezeigten Ergebnisse

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

beziehen sich nur auf das Molybdänoxidnitrid Typ 2, da erst die weniger stark fehlgeordnete Modifikation behandelt werden sollte. Weiterführende Abbildungen finden sich im Anhang (Kap. 5.4.12).

#### Morphologie

Die Kristalle haben eine nadelähnliche Morphologie. Die Probe besteht aus Kristallen von 50 nm bis hin zu 1  $\mu\text{m}$  Länge (Abbildung 72). Alle Kristalle zeigen eine starke Vorzugsorientierung auf dem Träger.

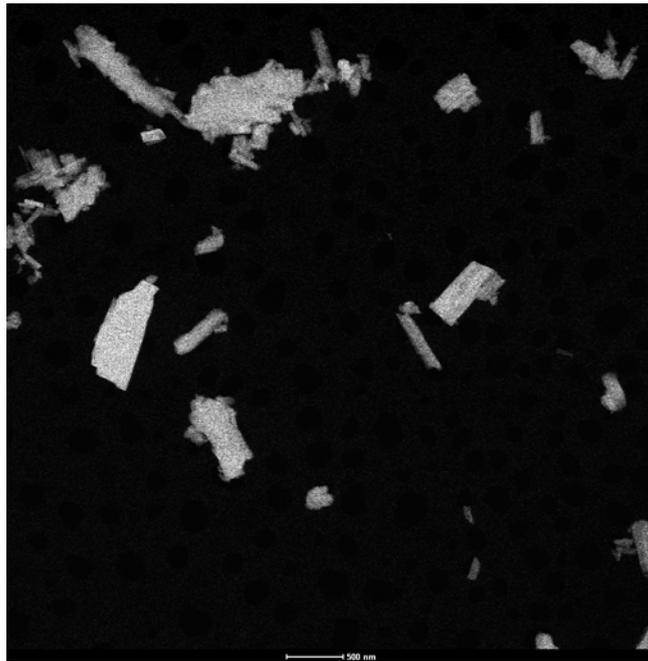


Abbildung 72: TEM-Aufnahme von Molybdänoxidnitrid, Typ 2.

Die hochaufgelöste TEM-Aufnahme zeigt Defekte (Stapelfehlordnung), welche anhand unterschiedlicher vertikaler Kontraständerungen in Abbildung 73 links zu sehen sind.

Zum Vergleich ist 4H-SiC (Abbildung 73 rechts) gezeigt. Die Kontraständerungen sind hier äquidistant, es sind keine Defekte sichtbar.

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

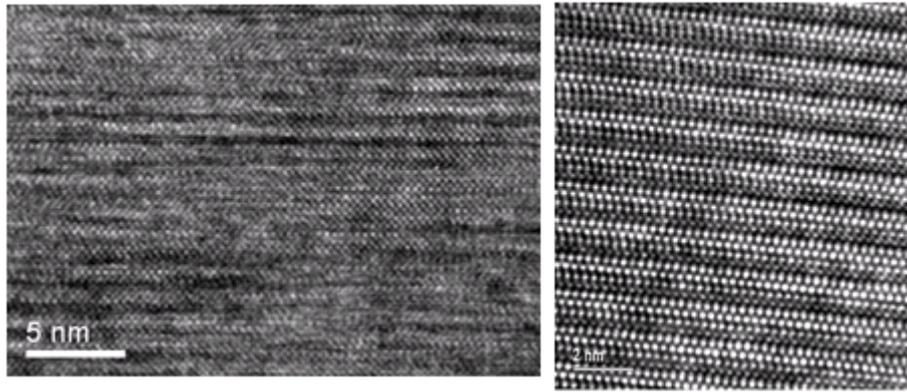


Abbildung 73: HRTEM-Aufnahme von Molybdänoxidnitrid, Typ 2 (links), HRTEM-Vergleichsaufnahme von 4H-SiC [129] (rechts).

#### 3.5.10 Charakterisierung - Synchrotrondiffraktometrie

Es wurde ein Diffraktogramm unter Verwendung einer Synchrotronstrahlungsquelle (Hasylab Hamburg, Dr. Hans Boysen) von Molybdänoxidnitrid aufgenommen. Abbildung 74 zeigt die Messung (oben) im Vergleich mit dem Diffraktogramm einer Labor-Röntgenanlage (unten). Die Messung mittels Synchrotronstrahlung bietet durch den hohen Photonenfluss bei der Röntgenbildung den Vorteil der besseren Brillanz gegenüber den Labor-Röntgenbeugungsmessungen. Die Reflexbreite ist in beiden Fällen identisch, es konnten keine Aufspaltungen beobachtet werden.

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

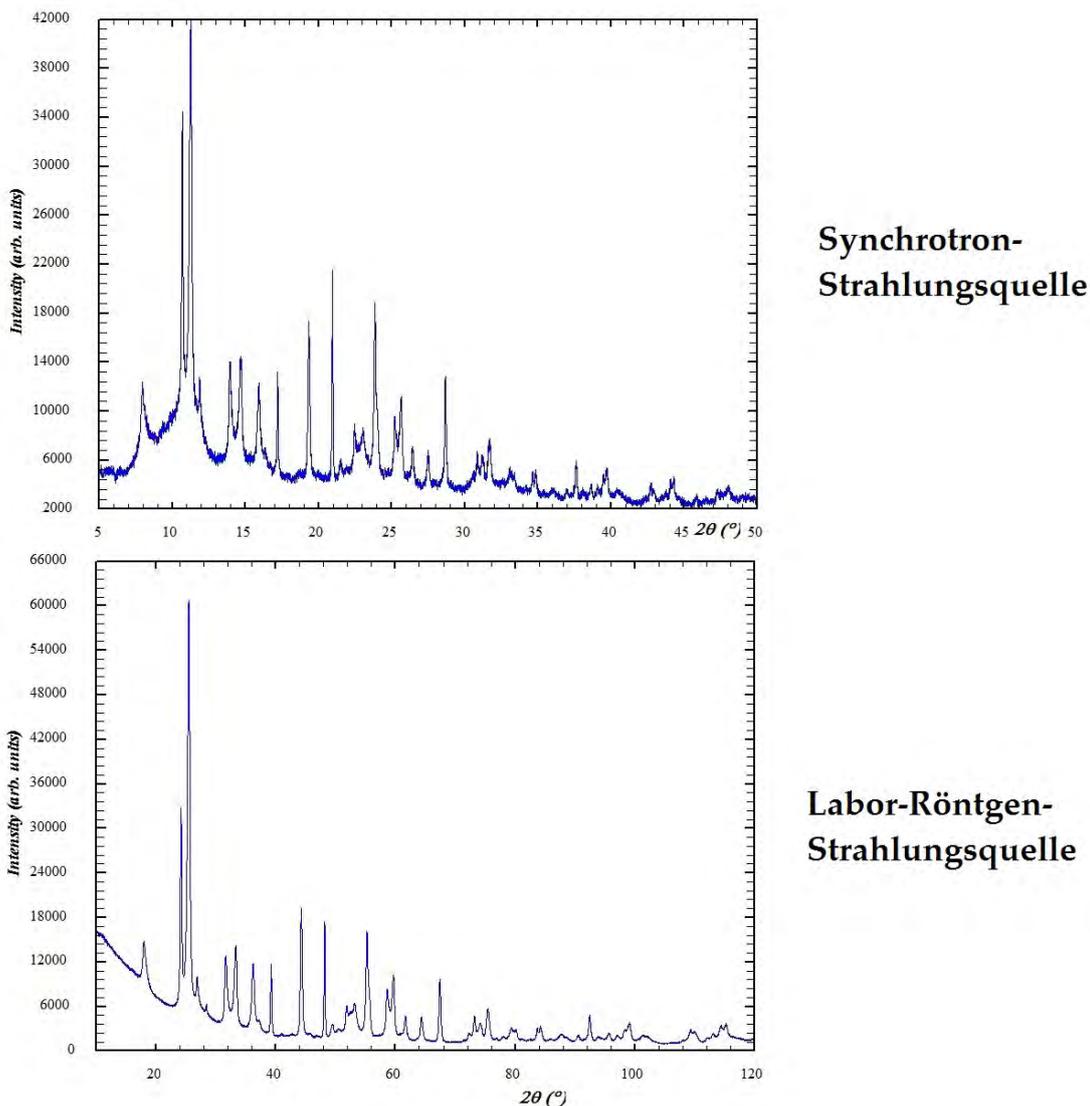


Abbildung 74: Röntgenbeugungsdiagramme von Molybdänoxidnitrid  $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N},\square)_5$ , Typ 2. Oben: Synchrotronstrahlung. Unten:  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Laborquelle).

#### 3.5.11 Strukturelle Verwandtschaft der Molybdänoxidnitride

##### Zusammenfassung der Ergebnisse zur Kristallstruktur

Die neuen Molybdänoxidnitride lassen sich aufgrund der vermutlich starken Fehlordnung nicht genau bestimmen. Weitere detailliertere Untersuchungen übersteigen den Rahmen dieser Arbeit.

Bis zu diesem Zeitpunkt kann festgestellt werden, dass die Verbindungen wahrscheinlich tetragonal mit der Raumgruppe  $I\bar{4}$  oder  $I4$  und den Gitterkonstanten  $a \sim 1569$  pm;  $c \sim 381$  pm kristallisieren. Die Struktur bildet wahrscheinlich  $\text{Mo}(\text{O},\text{N},\square)_6$ -Oktaeder, welche wie in  $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$  zu  $3 \times 3$ -Segmenten eckenverknüpft sein könnten. Diese Segmente untereinander kantenverknüpft. Über die Tetraeder

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

zur Eckenverknüpfung von jeweils vier Segmenten lässt sich keine gültige Aussage machen.

#### Strukturelle Verwandtschaft

Strukturmodelle mit 3x3 eckenverknüpften  $MO_6$ -Oktaeder lassen sich in mehrere Familien einteilen. Da bei  $Mo_2(O,N,\square)_5$  einer der kritischen Faktoren die Verknüpfung der Segmente untereinander ist, werden im folgenden zwei Familien betrachtet:

**1. Familie:** 3x3 verknüpften Oktaedersegmente finden sich in den Strukturmodellen von  $TiNb_2O_7$  oder  $Ta_3O_6N$  (Tabelle 22) wieder. In dieser Familie ist die gesamte Struktur einzig aus Oktaedern aufgebaut. Die Segmente sind untereinander kantenverknüpft. Der Unterschied zur 2. Familie ist das Vorliegen von Scherebenen statt Tetraeder (Abbildung 75).

**Tabelle 22: Ausgewählte Daten einiger Mitglieder aus der 1. Familie.**

	Gitterkonstanten	/pm	Raumgruppe	Ref.
$TiNb_2O_7$	$a = 1193$ pm $b = 381$ pm $c = 2044$ pm $\beta = 120,1^\circ$		$A2/m$ monoklin	[130]
$Ta_3O_6N$	$a = 2062,88(4)$ pm $b = 386,28(1)$ pm $c = 1190,60(2)$ pm $\beta = 120,034(2)^\circ$		$C2/m$ monoklin	[131]

**2. Familie:** Wie in Kap. 3.5.6 beschrieben setzt sich die Struktur dieser Familie ebenfalls aus 3x3 eckenverknüpften Oktaedern zu Segmenten zusammen, welche untereinander kantenverknüpft und über einen Tetraeder eckenverknüpft sind (Abbildung 75).

**Tabelle 23: Ausgewählte Daten einiger Mitglieder der 2. Familie.**

	Gitterkonstanten	/pm	Raumgruppe	Ref.
$PNb_2O_{25}$	$a = 1563,9(2); c = 383,17(4)$		$I4/m$ tetragonal	[132]
$VNb_2O_{25}$	$a = 1569,0(2); c = 381,72(9)$		$\bar{I}4$ tetragonal	[123]
$VTa_2O_{25}$	$a = 1566,5(6); c = 382,1(3)$		$\bar{I}4$ tetragonal	[123]
$P_{2,5}Nb_{18}O_{50}$	$a = 1559,3(1); c = 382,82(3)$		$I4/m$	[133]

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

		tetragonal	
$\text{Mo}_{10}\text{O}_{19}\text{N}_{5,6}\square_2$	$a \sim 1559; c \sim 381$	$\bar{I}4$ oder $I4$	-
$\text{Mo}_{10}\text{O}_{19,7}\text{N}_{4,4}\square_2$		tetragonal	

Ein Vergleich der Strukturen beider Familien ist in Abbildung 75 gezeigt. Die Segmente sind rot dargestellt.

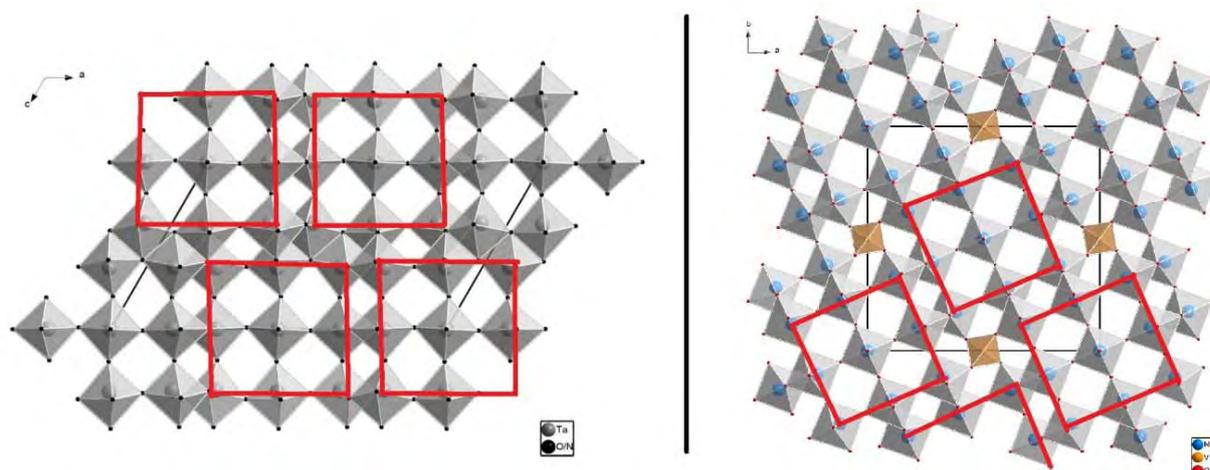


Abbildung 75: Vergleich zweier Strukturmodelle.  
Links: 1.Familie ( $\text{Ta}_3\text{O}_6\text{N}$  [131]), rechts: 2. Familie ( $\text{VNb}_2\text{O}_{25}$  [123]).

#### 3.5.12 Charakterisierung - Magnetische Messung

Magnetische Messungen an Molybdän(V)-Verbindungen sind aus der Literatur von Molybdän(V)-Phosphat-Verbindungen bekannt [119]. Der wesentliche Unterschied zum vorliegenden Molybdänoxidnitrid sind jedoch die Einflüsse der zusätzlichen Komponenten, die in den Verbindungen vorhanden sind. So nehmen z.B. die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder der betrachteten Molybdän(V)-Phosphat-Verbindungen einen erheblichen Einfluss auf die Struktur und somit auf die magnetischen Eigenschaften. Anhand der Verbindungen  $\text{CsMoO}(\text{P}_2\text{O}_7)$  und  $\text{KMoO}(\text{P}_2\text{O}_7)$  werden in diesem Kapitel magnetische Messungen an Molybdän(V)-Verbindungen vorgestellt. Beide Verbindungen setzen sich aus isolierten  $\text{Mo}(\text{V})\text{O}_6$ -Oktaedern zusammen und werden als Referenzen herangezogen, da Verbindungen mit bioktaedrischen, trioktaedrischen, tetraoktaedrischen und polyoktaedrischen Verknüpfungen gemischtvalente Molybdänverbindungen von  $\text{Mo}(\text{IV})$  und  $\text{Mo}(\text{VI})$  sein könnten und/oder sind.

Abbildung 76 zeigt die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität [emu/mol] von  $\text{CsMoO}(\text{P}_2\text{O}_7)$ . Die magnetische Messung zeigt im gesamten Temperaturbereich von 4,5 - 300 K paramagnetische Verhalten [119].

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

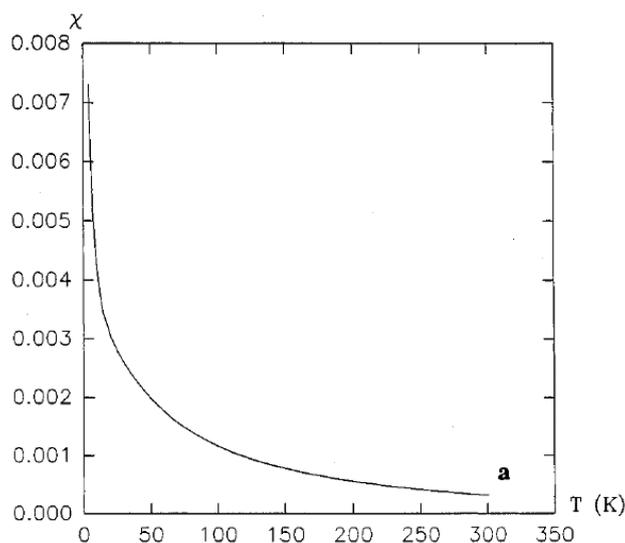


Abbildung 76: Auftragung der molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur von CsMoO(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) [119].

Die Kurve wurde von den Autoren mit einer dem Curie-Weiss-Gesetz ähnlichen Funktion angepasst (Formel 1).

$$\chi_M = \chi_0 + \frac{C_M}{T - \theta}$$

Formel 1: Modifiziertes Curie-Weiss-Gesetz [119] für die Anpassung der Suszeptibilitätsmessungen in Abbildung 76/Abbildung 77.

(  $\chi$  = magnetische Suszeptibilität [emu/mol], T = Temperatur [K],  $\theta$  = Phasenübergangstemperatur/Néel-Temperatur [K],  $C_M$  = substanzabhängige Curie-Weiss Konstante [K])

Für CsMoO(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) verwendeten die Autoren die Parameter  $\chi_0 = -0,0003$ ;  $\theta = -43,5$ ;  $C_M = 0,211$  und errechneten eine magnetische Permeabilität (magnetische Leitfähigkeit) von 1,30  $\mu_B$  pro Mo(V)-Ion [119].

Abbildung 77 zeigt die temperaturlöste molare Suszeptibilität [emu/mol] von KMoO(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Die Messung zeigt bei T ~25 K antiferromagnetisches Verhalten. Für KMoO(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) wurde Formel 1 mit den Parametern  $\chi_0 = 0$ ;  $\theta = -27$ ;  $C_M = 0,375$  verwendet und somit eine magnetische Permeabilität von 1,73  $\mu_B$  pro Mo(V)-Ion errechnet [119].

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

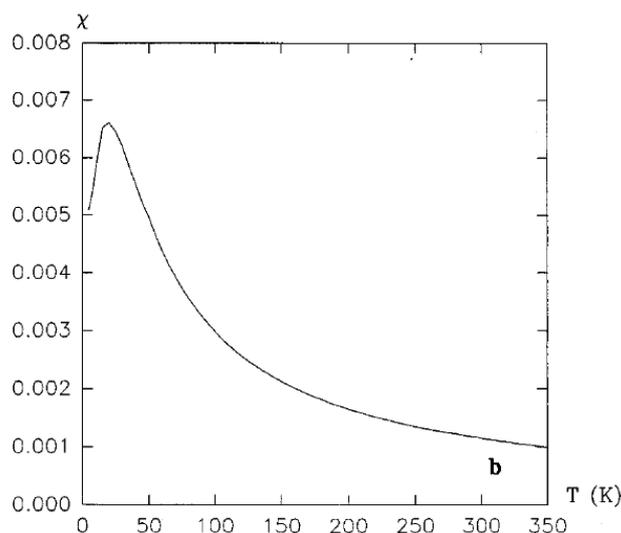


Abbildung 77: Auftragung der molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur von  $\text{KMoO}(\text{P}_2\text{O}_7)$  [119].

Die große Ähnlichkeit der Strukturen der K- und Cs-basierten Mo(V)-Verbindungen (Kristallstrukturen s. Anhang, Kap. 5.4.11) macht es sehr schwer, eine genaue Aussage über das unterschiedliche magnetische Verhalten zu machen. Während  $\text{KMoO}(\text{P}_2\text{O}_7)$  mit einer magnetischen Permeabilität von 1,73 im erwarteten Bereich für isolierte  $\text{Mo}(\text{V})\text{O}_6$ -Oktaeder liegt, ist der Wert für  $\text{CsMoO}(\text{P}_2\text{O}_7)$  mit 1,30 zu klein [119].

Ein Erklärungsansatz für die generell geringe Permeabilität von Molybdän(V)-Verbindungen ist eine direkte Mo-Mo Wechselwirkung oder eine indirekte Wechselwirkung über das verknüpfende Sauerstoffatom. Dieser Ansatz basiert auf der Entartung der drei  $t_{2g}$ -Orbitale durch die axiale Oktaederverzerrung. Durch die Verkürzung eines Mo-O Abstandes würde jedes  $t_{2g}$  Orbital angehoben werden. Im vorliegenden Falle der einzigen Verkürzung des apikalen Mo-O Abstandes bleibt das  $x^2-y^2$ -Orbital energetisch unverändert und die beiden  $xy/yz$ -Orbitale werden angehoben (Abbildung 78) [119].

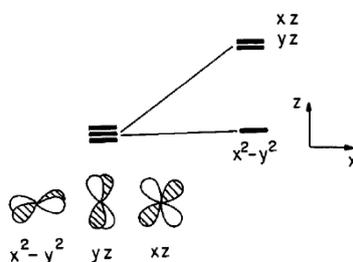


Abbildung 78: Schema der Energieniveaus eines theor. unverzerrten  $\text{MoO}_6$ -Oktaeders (links) und eines apikal verzerrten  $\text{Mo}(\text{V})\text{O}_6$ -Oktaeders (rechts) [119].

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

Im Falle der geringen magnetischen Permeabilität von  $\text{CsMoO}(\text{P}_2\text{O}_7)$  konnte keine Kopplung des energetisch günstigen  $x^2-y^2$ -Orbitals mit  $\text{PO}_4$ -Tetraedern nachgewiesen werden. Es wird davon ausgegangen, dass kleinste stöchiometrische Abweichungen die unterschiedliche magnetische Permeabilität verursachen [119].

Die magnetische Messung des neuen Molybdänoxidnitrids (Abbildung 79) zeigt praktisch kein magnetisches Moment im Temperaturbereich von 4 K bis Zimmertemperatur. Der nahezu temperaturunabhängige Verlauf (mit teilweise negativen  $\chi$ -Werten) zeigt einen leichten Anstieg bei ca. 50 K. Dieser  $\chi(T)$ -Verlauf ist charakteristisch für fast jedes dia- oder pauliparamagnetische Material. Aufgrund der  $d^1$ -Elektronenkonfiguration von Mo(V) liegt der Verdacht auf ein paramagnetisches Verhalten nahe.

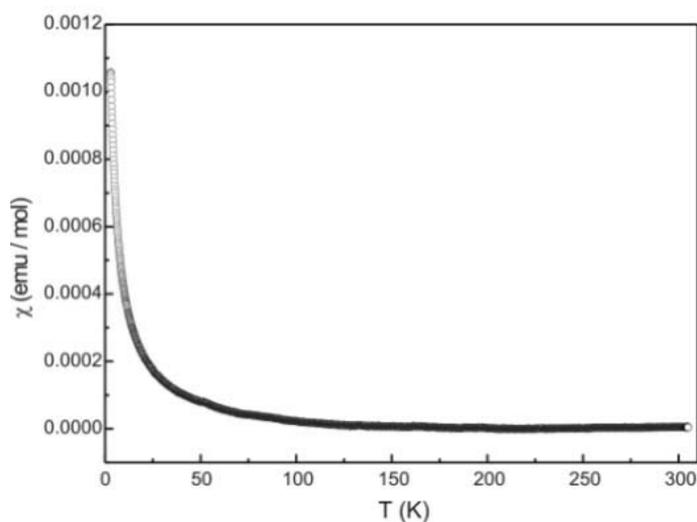


Abbildung 79: Auftragung der molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur von Molybdänoxidnitrid.

Von  $\text{MoO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  ist bekannt, dass sie sehr geringe molare Suszeptibilitäten zeigen [134], [135]. Reduziertes  $\text{MoO}_3$  zeigt beim Vorhandensein von Mo(V) paramagnetische Verhalten [136].

#### 3.5.13 Stickstoffausbau

Ein wichtiges synthetisches Ziel in der Molybdänchemie ist die Darstellung des binären Molybdänoxids  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ , analog zu den Oxiden der benachbarten Elemente (z.B.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  etc.). Anhand der vorliegenden  $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N},\square)_5$ -Phase wird in diesem Kapitel ein partieller Ausbau von Stickstoff unter Erhalt der Struktur beschrieben.

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

Dazu wurden verschiedene milde Oxidationswege getestet; organische Oxidationsmittel, direkte atmosphärische Oxidation und Ozonolyse. Da die verwendeten organische Oxidationsmittel und die Ozonolyse zu starke Oxidationsmittel waren (Oxidation zu  $\text{MoO}_3$ ), wird im Folgenden nur die atmosphärische Oxidation besprochen.

#### Erhitzen in Wasser

1g  $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N},\square)_5$  wurde in 300 ml heißem Wasser kolloidal gelöst. Diese Lösung wurde in einem Dreihalskolben mittels eines Ölbadts konstant auf 90 °C gehalten und kontinuierlich gerührt. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler versehen und die gesamte Apparatur zur Wärmedämmung mit Aluminiumfolie umkleidet. Es wurden regelmäßig Proben entnommen, aus denen Molybdänoxidnitrid 'rekristallisiert' und anschließend charakterisiert wurde. Die Lösung blieb anfangs konstant dunkelblau. Ab dem 20. Tag war eine leichte Entfärbung visuell erkennbar, nach einem Monat war die Lösung vollständig entfärbt.

Es konnte durch dieses Verfahren keine signifikante Verringerung des Stickstoffgehalts der Oxidnitridphase nachgewiesen werden. Die entfärbte Lösung ab Tag 20 enthielt wasserhaltiges Molybdäntrioxid. In Abbildung 80 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme von zwei Tage 'rekristallisiertem' Molybdänoxidnitrid zu sehen. Die dunkelblauen Kristallagglomerate in der linken Bildhälfte haben eine nadelähnliche Morphologie wie bereits in Kap. 3.5.11 festgestellt. In der rechten Bildhälfte sind farblose  $\alpha\text{-MoO}_3$ -Kristallagglomerate zu sehen.

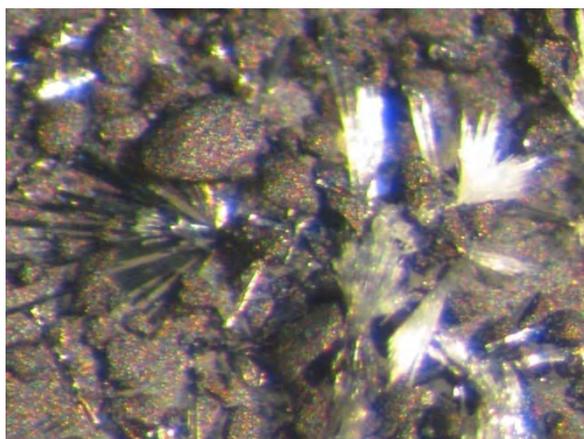


Abbildung 80: Lichtmikroskopische Aufnahme von zwei Tage 'rekristallisiertem' Molybdänoxidnitrid, 40fache Vergrößerung.

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

#### Sonnenlicht-induzierte Reaktion

Ca. 50 mg Molybdänoxidnitrid wurden in 5 ml Wasser gelöst und ca. 3 Monate unter Sonnenlicht in einem Schnappdeckelglas an Luftatmosphäre belassen. Der Stickstoffgehalt sank dadurch von 5,8 m% (Abbildung 81, blau) auf 3,4 m% (lila). Weiterhin sind zwei zusätzliche Reflexe bei  $2\theta = 9,9^\circ$  und  $2\theta = 11,5^\circ$  sichtbar. Die beiden zusätzlich auftretenden Reflexe sind weder in der Synchrotronmessung noch in der Neutronenbeugungsmessung zu sehen. Weiterhin sind die Reflexe keinem Molybdänoxid, wasserhaltigem Molybdänoxid, einer Wasserstoff-Molybdänbronze oder den  $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ -Reflexlagen zuzuordnen (Abbildung 82).

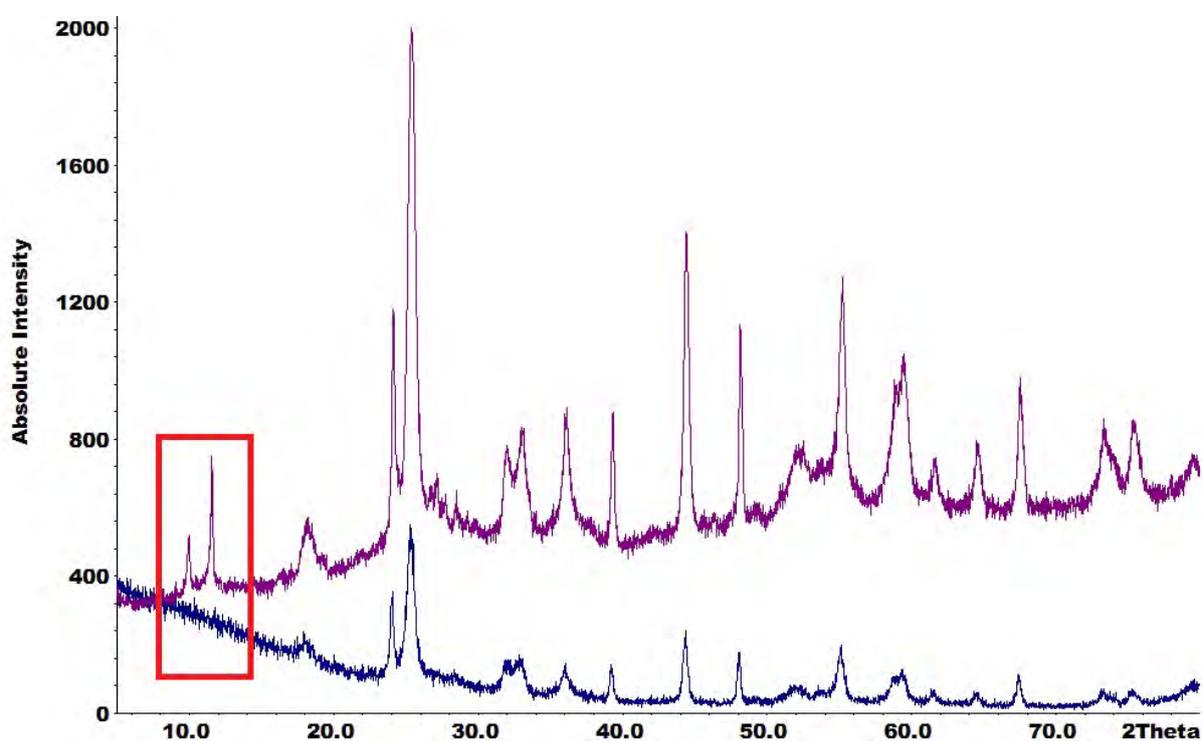


Abbildung 81: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Molybdänoxidnitrid. Messung direkt nach der Synthese: blau. Messung nach Verringerung des Stickstoffgehalts: lila.

### 3.5 Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride

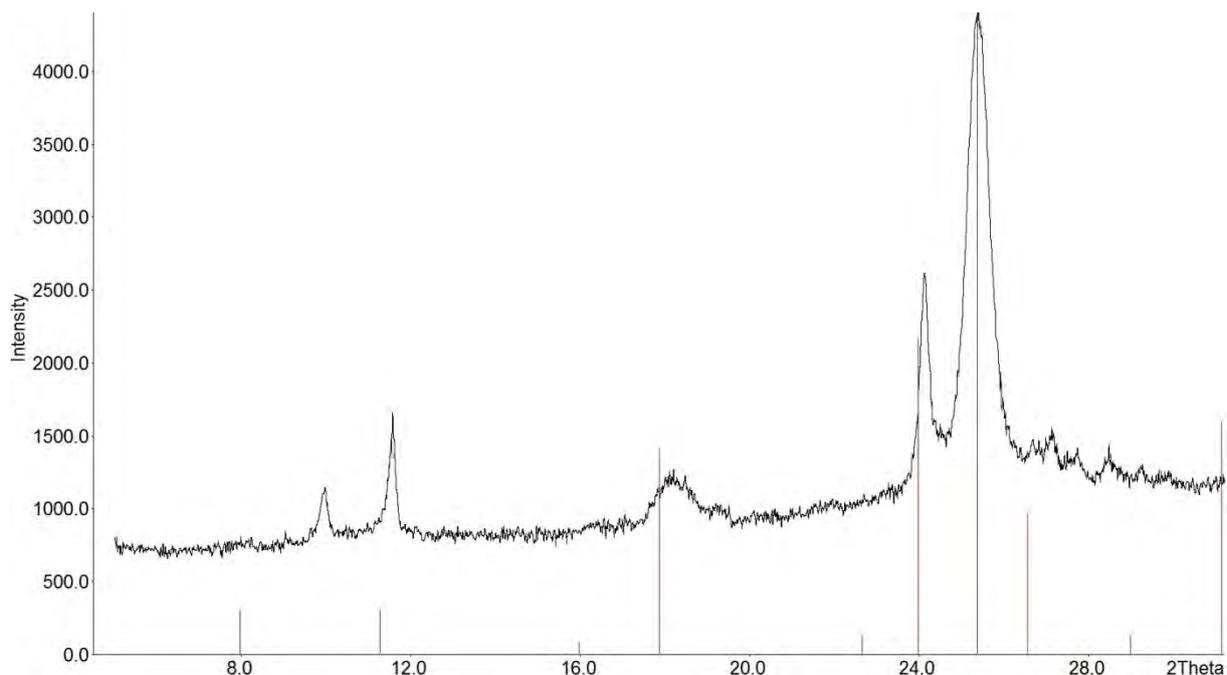


Abbildung 82: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Molybdänoxidnitrid mit verringertem Stickstoffgehalt (Bereich für  $2\theta = 0 - 20^\circ$ ) mit theoret. Reflexlagen von  $\text{VNB}_9\text{O}_{25}$ .

Mit einem Stickstoffgehalt der Oxidnitridphase von 3,4 m% (Sauerstoff: 24,3 m%) würde sich die reale Stöchiometrie zwischen der ersten und zweiten theoretischen Summenformel befinden:  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{20,2}\text{N}_{3,2}\square_{1,6}$  (unter der Annahme, dass keine amorphe oxidische Nebenphase vorliegt).

<u>Summenformel</u>	<u>Stickstoffgehalt</u>
1. $\text{Mo}_{10}\text{O}_{22}\text{N}_2\square$	2,09 m% N
2. $\text{Mo}_{10}\text{O}_{19}\text{N}_4\square_2$	4,24 m% N
3. $\text{Mo}_{10}\text{O}_{16}\text{N}_6\square_3$	6,47 m% N

Mit der hier vorgestellten Methode konnte kein Molybdänoxid  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  dargestellt werden. Es konnte jedoch vielleicht ein möglicher Weg zur Darstellung aufgezeigt werden.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet die Synthese und Charakterisierung geeigneter Modellverbindungen zum Verständnis des Einflusses von Anionendefekten in der heterogenen oxidativen Katalyse. In das synthetisierte  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>:N konnte mit 0,5 m% doppelt so viel Stickstoff wie bisher bekannt eingebaut werden. Mit den neu konstruierten Ofensystemen ist eine gezielte Variation des Anionengitters bzw. die Synthese definierter Stickstoffgehalte möglich. Für detaillierte katalytische Untersuchungen wurde eine Reihe gemischtvalenter Molybdänoxide und die korrespondierenden Oxidnitride synthetisiert. Weiterhin wurde durch geeignete Kombination verschiedener Syntheseschritte hochoberflächiges  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> dargestellt. Die dabei erzielte spezifische Oberfläche von ~50 m<sup>2</sup>/g übertrifft deutlich den bisher in der Literatur bekannten Höchstwert von ~30 m<sup>2</sup>/g!

Mit den in dieser Arbeit entwickelten und optimierten Syntheseverfahren für Oxidnitride konnten zwei neue Phasen dargestellt werden, deren Kristallstruktur aufgeklärt wurde.

Das bisher unbekannte Wolframoxidnitrid  $W_{0,63}O_{0,1}N_{0,9}$  kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit den Gitterparametern  $a = 287,39(2)$  pm,  $c = 1525,1(2)$  pm. In der Struktur liegen alternierend trigonale  $W(O,N)_6$ -Prismen und  $W(O,N)_6$ -Oktaeder mit einer Stapelfolge AbCaCaBcBcAbA entlang der c-Achse vor.

Ein ebenfalls bislang unbekanntes Nioboxidnitrid  $Nb_{12}O_{27}N_2$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $A2/m$  mit den Gitterparametern  $a = 1559,7(4)$  pm;  $b = 384,86(5)$  pm;  $c = 2062,9(4)$  pm;  $\beta = 113,86(3)^\circ$ . Es zeigen sich oktaedrische Monolagen (S) und oktaedrische Doppellagen (D) mit der Abfolge DSS entlang der c-Achse.

Es konnten die ersten Molybdän(V)oxidnitride  $Mo_2(O,N,\square)_5$  synthetisiert werden, von welchen zwei Zusammensetzungen (Typ 1/Typ 2) mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten vorliegen. Typ 1 kann die Summenformel  $Mo_{10}O_{16,9}N_{5,4\square_{2,7}}$ , Typ 2 die Summenformel  $Mo_{10}O_{18,5}N_{4,3\square_{2,2}}$  zugeordnet werden.

Die Kristallstruktur der Molybdänoxidnitride lässt sich wahrscheinlich von der Verbindung  $VNb_9O_{25}$  ( $A_{10}O_{25}$ -Typ) ableiten, welche in der tetragonalen Raumgruppe

$I\bar{4}$  mit den Gitterparametern  $a = 1569,0(2)$  pm;  $c = 381,72(9)$  pm [123] kristallisiert. Bisherige Versuche einer Strukturverfeinerung scheiterten an der starken Fehlordnung der Struktur (Stapelfehlordnung etc.).

#### 4.2 Ausblick

Im Hinblick auf das Verständnis für die Aktivierung von C-H-Bindungen konnten geeignete Modellverbindungen synthetisiert werden. Die ersten katalytischen Untersuchungen an stickstoffhaltigem  $\text{MoO}_3$  haben gezeigt, dass durch Variation der Anionenteilstruktur vertiefte Einblicke in die Mechanismen der heterogenen Oxidationskatalyse gewonnen werden können, die einige der in der Literatur beschriebenen Mechanismen als fraglich erscheinen lassen. Als nächster Schritt wäre nun eine Erhöhung der Komplexität denkbar: Basierend auf der  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -Struktur könnte stickstoffhaltiges  $(\text{Mo}/\text{M})_5\text{O}_{14}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{W}, \text{Ta}$ ) im Fokus der Aufmerksamkeit stehen.

Durch die optimierten Syntheseverfahren konnte das Sauerstoffgitter mit gezielten Stickstoffgehalten variiert werden. Analog zu der neuen Wolfram- und Niobphase sollten mit vorliegenden neu konstruierten Ofensystemen zahlreiche weitere neue Oxidnitride synthetisch erstmals zugänglich sein.

Mit der Synthese der ersten bekannten Molybdän(V)oxidnitride wurde gezeigt, dass die Darstellung von  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ , welches bereits lange vergeblich versucht wird zu synthetisieren, möglich sein könnte. Bis zum jetzigen Zeitpunkt sind die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen die ersten ionisch-kovalenten Molybdän(V)-oxidnitride, wie sie von den Nachbarelementen (z.B. NbON oder TaON) schon seit langem beschrieben sind. Die vollständige Charakterisierung der Molybdän(V)oxidnitride wird aufgrund der starken Fehlordnung noch eine sehr interessante Herausforderung sein, wobei anhand dieser Verbindungen neue Charakterisierungsmethoden getestet und entwickelt werden sollen. Basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit könnte in weiterführenden Arbeiten die erstmalige Darstellung von  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  möglich werden.

## 5. Anhang

### 5.1 Literaturverzeichnis

- [1]. **Administration, U.S. Energy Information.** *International Energy Outlook 2010.* Washington DC : Office of Integrated Analysis and Forecasting, July 2010. S. 1-338. DOE/EIA-0484(2010).
- [2]. **M. Baca, A. Pigamo, J.L. Dubois und J.M.M. Millet.** Propane Oxidation on MoVTeNbO Mixed Oxide Catalysts: Study of the Phase Composition of Active and Selective Catalysts. *Topics in Catalysis.* 2003, Bd. 23, S. 39-46.
- [3]. **Rodriguez-Carvajal, J.** FullProf references. *Physica B.*(1993), 192, 55.
- [4]. **FIZ, Fachinformationszentrum.** *Inorganic Crystal Structure Database.* [DVD] Karlsruhe : s.n., 2011.
- [5]. **Ressler, T.** WinXAS: A Program for X-Ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows. *J. Synchr. Rad.* 1998, Bd. 5, S. 118-122.
- [6]. **U. Kolb, E. Mugnaioli, T. E. Gorelik.** Automated electron diffraction tomography – a new tool for nano crystal structure analysis. *Crystal Research and Technology.* 2011, Bd. 46, 6, S. 542-554.
- [7]. **M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori and R. Spagna.** SIR2004: an improved tool for crystal structure determination and refinement. *Journal of Applied Crystallography.* 2005, Bd. 38, S. 381-388.
- [8]. **Sheldrick, G.M.** SHELX-97 Program for solution and refinement of crystal structures. 1997.
- [9]. **Lunsford.** The catalytic oxidative coupling of methane. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, Bd. 34, S. 970-980. Review.
- [10]. **Doornkamp, Ponec.** The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical .* 2000, Bd. 162, S. 19-32.
- [11]. **Hinshelwood, C.N.** *The kinetics of chemical change in gaseous systems.* s.l. : Clarendon Press, 1933.
- [12]. **Langmuir, I.** *J.Am.Chem.Soc.* 1916, Bd. 38, S. 222.
- [13]. **P. Mars, D.W. van Krevelen.** *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.* 3. 1954, S. 41.

- [14]. **A. Bielanski, J. Haber.** *Oxygen in Catalysis*. New York : Marcel Dekker, 1991.
- [15]. **Scheurell, Kerstin.** Vanadiumdotierte Metalloxide und –oxofluoride als Katalysatoren in selektiven Oxidationsreaktionen. *Dissertation*. 2005.
- [16]. **M. Boudart, G. Djèga-Maxiadassou.** *Kinetics of heterogenous catalytic reactions*. NJ : Princeton University Press, 1984.
- [17]. *Structure property relationship of heterogenous catalysts from time-resolved XAFS*. **Ressler, T.** TU Berlin : s.n., 2008. XAS Workshop. S. 1-32.
- [18]. **Peter DeSanto Jr., Douglas J. Buttrey, Robert K. Grasselli, Claus G. Lugmair, Anthony F. Volpe Jr., Brian H. Toby and Thomas Vogt.** Structural aspects of the M1 and M2 phases in MoVNbTeO propane ammoxidation catalysts. *Z. Kristallogr.* 2004, Bd. 219, S. 152–165.
- [19]. **Noboru Yamazoe, Lars Kihlberg.** Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-Twinning and Three-Dimensional Structure, Determined from a Partly Tantalum-Substituted Crystal. *Acta Cryst.* 1975, Bd. 31, S. 1666-1672.
- [20]. **Holleman, Wiberg.** *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin, New York : s.n., 1995.
- [21]. **Yao, J.N., Loo, B.H., Hashimoto, K. und Fujishima, A.** *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* 1991, Bd. 95, S. 554 und 557.
- [22]. **Dickens, P.G., Reynolds, G.J.** *Solid State Ionics*. 1981, Bd. 5, S. 331.
- [23]. **Dampier, F.W. J.** *Elektrochem. Soc.* 1974, Bd. 121, S. 656.
- [24]. **Colton, R.J., Guzman, A.M. und Rabalais, J.W.** *Acc. Chem. Res.* 1978, Bd. 11, S. 170.
- [25]. **Besenhard, J.O. und Schöllhorn, R. J.** *Power Sources*. 1976, Bd. 1, S. 267.
- [26]. **Okumu, J., et al.** In situ measurements of thickness changes and mechanical stress upon gasochromic switching of thin MoO<sub>x</sub> films. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. 2004, Bd. 95, 12, S. 7632-7637.
- [27]. **Grzybowska-Swierkosz, B.** *Topics in Catalysis*. 2000, Bd. 11/12, S. 23-42.
- [28]. **Grasselli, R.K.** *Catalysis Today*. 1999, Bd. 49, S. 141-153.

- [29]. **J. Haber, E. Lalik.** *Catalysis Today*. 1997, Bd. 33, S. 119-137.
- [30]. **Mars, P., van Krevelen, D.W.,.** *Chem. Ing. Sci.* 1954, Bd. 3, S. 41.
- [31]. **L.D. Krenzke, G.W. Keulks.** *J. Catal.* 1980, Bd. 61, S. 316-325.
- [32]. **W. Ueda, Y. Moro-Oka, T. Ikawa.** *J. Catal.* 1981, Bd. 70, S. 409-417.
- [33]. **Participation, Sprott Molybdenum.** [Online]
- [34]. **Kihlberg, L.** Least squares refinement of the crystal structure of molybdenum trioxide. *Arkiv foer Kemi*. 1963, Bd. 21(34), S. 357-364.
- [35]. **Riedel.** *Anorganische Chemie*. Berlin : s.n., 1994.
- [36]. **Brandt, B.G. und Skapski, A.C.** A refinement of the crystal structure of molybdenum dioxide. *Acta Chemica Scandinavica*. 1967, Bd. 21, S. 661-672.
- [37]. **M.L. Freedman, S. Leber.** *J. Less-Common Met.* 1964, Bd. 7, S. 427.
- [38]. **H. Peters, L. Till, K.H. Radeke.** *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969, Bd. 365, S. 14.
- [39]. **Sotani, N.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1975, Bd. 48, S. 1820.
- [40]. **I.P. Olenkova, L.M. Plyasova, S.D. Kirik.** *React. Kinet. Catal. Lett.* 1981, Bd. 16, S. 81.
- [41]. **A.B. Kiss, P. Gado, I. Asztalos, A.J. Hegedus.** *Acta Chim. Scient. Hung.* 1970, Bd. 66, S. 235.
- [42]. **N.A. Caiger, S. Crouch-Baker, P.G. Dickens, G.S. James.** Preparation and structure of hexagonal molybdenum trioxide. *J. Solid State Chem.* 1987, Bd. 67, S. 369-373.
- [43]. **Bernard Darriet, Jean Galy.** Une Nouvelle Structure a Tunnels :  $K_xV_xMo_{1-x}O_3$  ( $x = 0.13$ ). *Journal of solid state chemistry*. 1973, Bd. 8, S. 189-194.
- [44]. **J. Guo, P. Zavalij, M. S. Whittingham.** Metastable hexagonal Molybdates: Hydrothermal preparation, structure and reactivity. *Journal of solid state chemistry*. 1995, Bd. 117, S. 323-332.
- [45]. **M.S. Whittingham, J. Li, J.D. Guo, P. Zavalij.** Soft Chemistry Routes to new materials. *Mater. Sci. Forum*. 1994, Bd. 99, S. 152-153.

- [46]. **J. Guo, P. Zavalij, M.S. Wittingham.** *Chem. Mater.* 1994, Bd. 6, S. 357.
- [47]. **T. Ressler, A. Walter, Z. Huang, W. Bensch.** Structure and properties of a supported MoO<sub>3</sub>-SBA-15 catalyst for selective oxidation of propene. *Journal of Catalysis.* 2008, Bd. 254, 2, S. 170-179.
- [48]. **Kihlberg, L.** Crystal structure on Mo<sub>5</sub> O<sub>14</sub>, a compound exhibiting two-dimensional disorder. *Arkiv foer Kemi.* 1963, Bd. 21, S. 427-437.
- [49]. **Ekström, T.** *Mater. Res. Bull.* 1972, Bd. 7, S. 19.
- [50]. **Portemer, F., et al.** Homologues of Mo<sub>4</sub> O<sub>11</sub>(mon) in the Mo-W-O system prepared by soft chemistry. *Journal of Solid State Chemistry.* 1993, Bd. 103, S. 403-414.
- [51]. **Kihlberg, Lars.** Studies on Molybdenum Oxides. *Acta Chemica Scandinavia.* 1959, Bd. 13, S. 954-962.
- [52]. **Hermann Jehn, Peter Ettmayer.** The Molybdenum-Nitrogen Phase Diagram. *Journal of the Less-Common Metals.* 1978, Bd. 58, S. 85-98.
- [53]. **H. Jehn, P. Ettmayer.** *J. Less-Common Met.* 1978, Bd. 58, S. 85.
- [54]. **D.T. Cromer, K. Herrington.** *J. Am. Chem. Soc.* 1955, Bd. 77, S. 4708.
- [55]. **Ettmayer, P.** Das System Molybdän-Stickstoff. *Monatshefte für Chemie.* 1970, Bd. 101, S. 127-140.
- [56]. **X. Guoin, R. Marchand, P. L'Haridon, Y. Laurent.** *J. Solid State Chem.* 1994, Bd. 109, S. 175.
- [57]. **Lengauer, W. J.** *Cryst. Growth.* 1988, Bd. 177, S. 195.
- [58]. **N.V. Troitskaya, Z.G. Pinsker.** *Kristallografiya.* 1959, Bd. 4, S. 33.
- [59]. **Ganin, Alexey.** Plasma-unterstützte Herstellung von Übergangsmetallnitriden. *Dissertation.* 2005, S. 91.
- [60]. **B.T. Matthias, J.K. Hulm.** *Phys. Rev.* 1952, Bd. 87, S. 799.
- [61]. **Oyama, S.T.** *Catal. Today.* 1992, Bd. 15, S. 1389.
- [62]. **Riedel, E.** *Moderne Anorganische Chemie.* 3. 1994. S. 784.

- [63]. **Kanoun, M.B., Goumri-Said, S. und Jaouen, M.** Structure and mechanical stability of molybdenum nitrides: a first-principles study. *Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter*. 2007, Bd. 76, S. 134109-1-134109-4.
- [64]. **Guerin, R. und Guivarc'h, A.** Metallurgical study of Ni/Ga As contacts. I. Experimental determination of the solid portion of the Ni-Ga-As ternary phase diagram. *Journal of Applied Physics*. 1989, Bd. 66(5), S. 2122-2128.
- [65]. **Troitskaya, N.V. und Pinsker, Z.G.** Electron diffraction study of a superstructural molybdenum nitride. *Kristallografiya*. 1963, Bd. 8, S. 548-555.
- [66]. **R. Marchand, F. Tessier, F. DiSalvo.** New routes to transition metal nitrides: preparation and characterization of new phases. *J. Mater. Chem.* 1999, Bd. 9, S. 297-304.
- [67]. **Ganin, A.Yu., Kienle, L. und Vajenine, G.V.** Synthesis and characterisation of hexagonal molybdenum nitrides. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006, Bd. 179 (8), S. 2339-2348.
- [68]. **S. Berendts, M. Huber, M. Weiß, M. Lehmann, T. Ressler, M. Lerch.** Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von Molybdänoxidnitriden. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, Bd. 634(11), S. 2029.
- [69]. **Sven Kühn, Peter Schmidt-Zhang, Alexander H.P. Hahn, Manop Huber, Martin Lerch, Thorsten Ressler.** Structure and properties of molybdenum oxide nitrides as model systems for selective oxidation catalysts. *Chemistry Central Journal*. 2011, S. (pend.).
- [70]. **Brandt, B.G.** On the crystal structures of Mo O<sub>2</sub> and Mo O<sub>3</sub> (H<sub>2</sub> O)<sub>2</sub>. An account of computer programming and structure refinement. *Acta Chemica Scandinavica*. 1967, Bd. 21, S. 661-672.
- [71]. **Kawashima, T., Takayama-Muromachi, E. und McMillan, P.F.** High-pressure synthesis and crystal structure of gamma-(Mo<sub>2</sub> N). *Physica C (Amsterdam)*. 2007, Bd. 460, S. 651-652.
- [72]. **Bull, C.L., et al.** Determination of the crystal structure of delta-(Mo N) by neutron diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*. 2004, Bd. 177, S. 1488-1492.
- [73]. **B. Herzog, R. Schlögl, R. Knözinger, H. Mestl.** Mechanically Activated MoO<sub>3</sub>. 1. Particle Size, Crystallinity, and Morphology. *Langmuir*. 1995, Bd. 11, S. 3027-3034.

- [74]. **Dickinson, R.G. und Pauling, L.** The crystal structure of molybdenite. *Journal of the American Chemical Society*. 1923, Bd. 45, S. 1466-1471.
- [75]. **D.H. Kerridge, S.J. Walker.** Molten potassium thiocyanate: The reactions of some compounds of molybdenum, rhodium and silver. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1977, Bd. 39, 9, S. 1579-1581.
- [76]. *Römpp online*. Stuttgart : Georg Thieme Verlag KG.
- [77]. **Choi, D. und Kumta, P.** *J.Am.Ceram.Soc.* 2007, Bd. 90, S. 3113-3120.
- [78]. **Hägg, G.** *Z.phys.Chem.* 1930, Bd. B7, S. 339.
- [79]. **Kroll, P., Schroeter, T., Peters, M.** *Angew. Chem.* 2005, Bd. 117, S. 4249-4254.
- [80]. **Khitrova, V.I. und Pinsker, Z.G.** Electron-diffraction investigation of tungsten nitrides. *Soviet Physics, Crystallography*. 1958, Bd. 3, S. 551-558.
- [81]. **Toby Lucy, Todd Clair, Ted Oyama.** Synthesis, characterization und reactivity of tungsten oxynitride. *Journal of Materials Research* . 1998, Bd. 13, 8, S. 2321-2327.
- [82]. **R. Kiessling, L. Peterson.** The nitrides and oxide-nitrides of tungsten. *Acta Metallurgica*. 1954, Bd. 2, 5, S. 675-679.
- [83]. **Kiessling, R., Liu, Y.H.** *J. Metals*. 1951, Bd. 3, S. 639.
- [84]. **F. Günther, H.G. Schneider.** Structure of cubic tungsten nitride. *Soviet Physics - Crystallography*. 1965, Bd. 11, 4, S. 585-587.
- [85]. **P. Subramanya Herle, N.Y. Vasanthacharya, M.S. Hedge, J. Gopalakrishnan.** synthesis of new transition metal nitrides,  $MW_2$  (M=Mn, Co, Ni). *Journal of Alloys and Compounds*. 1995, Bd. 217, S. 22-24.
- [86]. **K.S. Weil, P.N. Kumta.** Chemical Synthesis and Structural Investigation of a New Ternary Nitride,  $CrW_2$ . *Journal of solid state chemistry*. 1997, Bd. 128, S. 185-190.
- [87]. **Khitrova, V.I.** An electron-diffraction study of cubic tungsten nitride. *Soviet Physics, Crystallography*. 1959, Bd. 4, S. 513-520.
- [88]. —. The chemical crystallography of rhombohedral tungsten nitride II in relation to other nitrides. *Soviet Physics, Crystallography*. 1962, Bd. 7, S. 299-301.

- [89]. —. Electron diffraction investigation of hexagonal tungsten nitride delta IV(H) with constants  $a=2.89$ ,  $c=10.80$ . *Soviet Physics, Crystallography*. 1963, Bd. 8, S. 701-703.
- [90]. **Jagodzinski, H.** *Acta. Cryst.* 1949, Bd. 2, S. 201-207.
- [91]. **Bem, D.S.** *Chem. Mater.* 1993, Bd. 5, S. 397.
- [92]. **J.D.Houmes, D.S.Bem, H-C Zur Loye.** *Materials research society*. 1993, Bd. 327, S. 153.
- [93]. **KUMTA, KENNETH S. WEIL AND PRASHANT N.** Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>N: a Rietveld Refinement Using X-ray Powder Diffraction. *Acta Cryst.* 1997, Bd. C53, S. 1745-1748.
- [94]. **Kumta, K. S. Weil and P. N.** Synthesis and structural investigation of a new ternary transition metal nitride, Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>N. *Journal of Alloys and Compounds*. 1998, Bd. 265, 1-2, S. 96-103.
- [95]. **David S. Bem, Christina M. Lampe-O2 nnerud, Hans P. Olsen, and Hans-Conrad zur Loye.** Synthesis and Structure of Two New Ternary Nitrides: FeWN<sub>2</sub> and MnMoN<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* 1996, Bd. 35, S. 581-585.
- [96]. **Jekabs Grins, Per-Olov Käll and Gunnar Svensson.** Synthesis and Structural Characterisation of MnWN<sub>2</sub>, prepared by Ammonolysis of MnWO<sub>4</sub>. *J. MATER. CHEM.* 1995, Bd. 5(4), S. 571-575.
- [97]. **A.K. Cheetham, C.N.R. Rao.** A neutron Diffraction Study of Niobium Dioxide. *Acta Chryst.* 1976, Bd. B 32, S. 1579 ff.
- [98]. **H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte.** Die Modifikationen des Niobpentoxids. *Angew. Chem.* 1966, S. 28-42.
- [99]. **N. Frenzel, E. Irran, M. Lerch, A. Buchsteiner.** Synthesis and crystal structure of Nb<sub>0,84</sub>N. *Z. Naturforsch.* 2010, Bd. 65b.
- [100]. **G. Brauer, R. Esselborn.** *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1961, Bd. 309, S. 151-170.
- [101]. **Schönberg, N.** *Acta Chem. Scand.* 1954, Bd. 8, S. 208-212.
- [102]. **G. Brauer, R. Esselborn.** *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1961, Bd. 308, S. 52-61.
- [103]. **H.S. Kim, G. Bugli, G. Djega-Mariadassou.** *J. Sol .Stat. Chem.* 1999, Bd. 142, S. 100-107.

- [104]. **K. Yamada, H. Masuda, N. Sato, T. Fujimo.** *J. Sol. Stat. CHem.* 2000, Bd. 150, S. 36-42.
- [105]. **Oyama, S.T.** *Catal. Today.* 1992, Bd. 15, S. 179.
- [106]. **Frenzel, N.** *Private Communications.* TU Berlin, Ak Lerch : s.n., 2011.
- [107]. **Wadsley, A.D.** Mixed Oxides of titanium and niobium. II. The crystal structures of the dimorphic forms of  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ . *Acta Cryst.* 1961, Bd. 14, S. 664-670.
- [108]. **Kubaschewski, O. und Hopkins, B.E.** Oxidation mechanisms of niobium, tantalum, molybdenum and tungsten. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1962, Bd. 317, S. 13-20.
- [109]. **Cheetham, A.K. und Rao, C.N.R.** A neutron diffraction study of niobium dioxide. *Acta Crystallographica B.* 1976, Bd. 32, S. 1579-1580.
- [110]. **Gruehn, R.** Eine weitere neue Modifikation des Niobpentoxids. *Journal of the Less-Common Metals.* 1966, Bd. 11, S. 119-126.
- [111]. **Waldron, J.E.L., Green, M.A. und Neumann, D.A.** Structure and electronic properties of monoclinic  $Nb_{12}O_{29}$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2004, Bd. 65(1), S. 79-86.
- [112]. **Hägg, Magnéli.** *Revs. Pure Appl. Chem. Australia.* 1954, Bd. 4, S. 235.
- [113]. **Andersson, Collén, Kuylenstierna, Magnéli.** *Acta Chem. Scand.* 1641, Bd. 11, S. 1641.
- [114]. **Wadsley, A.D.** *J. Proc. Roy. Soc. N.S.W.* 1958, Bd. 92, S. 25.
- [115]. **Norin, Rolf.** The crystal structure of  $Nb_{12}O_{29}$  (o-rh). *Acta chemica scandinavica.* 1963, Bd. 17, S. 1391-1404.
- [116]. **Lundberg, Monica.** The crystal structure of  $MgNb_{14}O_{35}F_2$ . *Journal of solid state chemistry.* 1970, Bd. 1, S. 463-468.
- [117]. **S.Andersson, W.G.Mumme, A.D.Wadsley.** Multiple phase formation in the binary sytem  $Nb_2O_5-WO_3$ .V. The structure of  $W_4Nb_{26}O_{77}$ , an ordered intergrowth of the adjoining compunds  $WNb_{12}O_{33}$  and  $W_3Nb_{14}O_{44}$ . *Acta cryst.* 1966, Bd. 21, S. 802-808.
- [118]. **Greenblatt, M.** *Chem. Rev.* 1988, Bd. 88, 31.

- [119]. **E. Canadell, J. Provost, A. Guesdon, M. M. Borel, A. Leclaire.** Magnetic Properties and New Structural Classification of Molybdenum Phosphates Containing Mo(V). *Chem. Mater.* 1997, Bd. 9, S. 68-75.
- [120]. **Peder Kierkegaard, John M. Longo.** A refinement of the crystal structure of MoOPO<sub>4</sub>. *Acta Chemica Scandinavica.* 1970, Bd. 24, S. 427-432.
- [121]. **Kihlborg, L.** Crystal structure studies on monoclinic and orthorhombic Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. *Arkiv foer Kemi.* 1963, Bd. 21, S. 365-377.
- [122]. **G. Andersson, A. Magnéli.** On the crystal structure of molybdenum trioxide. *Acta Chemica Scandinavica.* 1950, Bd. 4, S. 793-797.
- [123]. **Casais, M.T., et al.** VM<sub>9</sub>O<sub>25</sub> (M=Nb, Ta), a combination of tetrahedral VO<sub>4</sub> and octahedral MO<sub>6</sub> units. *Journal of Solid State Chemistry.* 1993, Bd. 102, S. 261-266.
- [124]. **R.S. Roth, A.D. Wadsley, S. Andersson.** The crystal structure of PNB<sub>9</sub>O<sub>25</sub>, (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>x<sub>9</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). *Acta Cryst.* 1965, Bd. 18, S. 643-647.
- [125]. **M.T. Casais, E. Guitierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero.** VM<sub>9</sub>O<sub>25</sub> (M=Nb, Ta), a combination of tetrahedral VO<sub>4</sub> and octahedral MO<sub>6</sub> units. *Journal of solid state chemistry.* 1993, Bd. 102, S. 261-266.
- [126]. **Boysen, Hans.** Dr. *Private Communications.* LMU München, 2009.
- [127]. **Weitzel, H.** Kristallstrukturenuntersuchungen mit Neutronenbeugung. *Physik in unserer Zeit.* 1973, Bd. 1, S. 14-20.
- [128]. **Müller, Ulrich.** *Anorganische Strukturchemie.* Wiesbaden : Teubner Verlag, 2006.
- [129]. **Seoul National University, Daehak-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea.** Thin Film Research Laboratory. [Online] <http://thinfilm.snu.ac.kr/>.
- [130]. **Wadsley, A.D.** Mixed oxides of titanium and niobium. I. *Acta Crystallographica.* 1961, Bd. 14, S. 660-664.
- [131]. **Nakhal, S., et al.** Synthesis and approximated crystal and electronic structure of a proposed new tantalum oxide nitride Ta<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* 2010, Bd. 636(6), S. 1006-1012.
- [132]. **A. Benabbas, M.M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau.** Redetermination of the structure of PNB<sub>9</sub>O<sub>25</sub>. *Acta Cryst.* 1991, Bd. C47, S. 849-850.

- [133]. **J.Xu, S.C.Chen, K.V.Ramanujachary, M.Greenblatt.** Synthesis, Structure and Physical Properties of Nb<sub>18</sub>P<sub>2</sub>,<sub>5</sub>O<sub>50</sub>. *Inorg. Chem.* 1994, Bd. 33, S. 267-270.
- [134]. **M. A. Khilla, H. Mikhail, A. Abu-El Soud und Z. M. Hanafi.** Magnetic susceptibility of molybdenum trioxide, dioxide and some suboxides. *Czechoslovak Journal of Physics.* 1980, Bd. 30, S. 1039-1045.
- [135]. **V. Eyert, R. Horny, K.-H. Höck, S. Horn.** Embedded Peierls instability and the electronic structure of MoO<sub>2</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2000, Bd. 12, S. 4923-4946.
- [136]. **Labanowska, Maria.** Paramagnetic defects in MoO<sub>3</sub> revisited. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, Bd. 1, S. 5385-5392.
- [137]. **H. Neugebauer, P. Westphal.** Leipzig : Fa. Swagelok, 2009.
- [138]. **Knorr, R. und Mueller, U.** eta-Mo<sub>4</sub> O<sub>11</sub> und Mg<sub>2</sub> Mo<sub>3</sub> O<sub>8</sub>: eine neue Synthese und Verfeinerung ihrer Kristallstrukturen. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1995, Bd. 621, S. 541-545.
- [139]. **Kihlberg, L.** The crystal structure of Mo<sub>18</sub> O<sub>52</sub> and the existence of homologous series of structures based on Mo O<sub>3</sub>. *Arkiv foer Kemi.* 1964, Bd. 21, S. 443-460.
- [140]. **Portemer, F., et al.** Homologues of Mo<sub>4</sub> O<sub>11</sub> (mon) in the Mo-W-O system prepared by soft chemistry. *Journal of Solid State Chemistry.* 1993, Bd. 103, S. 403-414.
- [141]. **Spangenberg.** Private Communications. *Debye-Sch. 114,6; CuKα1 (1,5405).* sample Johnson Matthey Company, Ltd..
- [142]. **Ito, Wang, Lin, Lunsford.** Oxidative Dimerization of Methane over a Lithium-Promoted Magnesium Oxide Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, Bd. 107, S. 5062-5068.
- [143]. **Kumar, Reddy, Mishra, Rana, Nadagoudac, Varma.** Nanosized magnesium oxide as catalyst for the rapid and green synthesis of substituted 2-amino-2-chromenes. *Tetrahedon* 63. 2007, S. 3093-3097.
- [144]. **Carrière, J.** *Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831-1845 mit erläuternden Einschaltungen aus den gleichzeitigen Briefen von Liebig und Wöhler.* 1893. 107.
- [145]. **Ostwald, W.** *Z. Phys. Chem.* 1894, Bd. 15, S. 706.
- [146]. **Henri, V.** *Comp. Rend.* 1902, Bd. 135, S. 916.

- [147]. **L. Michaelis, M.L. Menten.** *Biochem. Z.* 1913, Bd. 49, S. 333.
- [148]. **Peierls, Rudolf Ernst.** *Quantum Theory of Solids.* Oxford : Claradon Press, 2004.
- [149]. **D.B. Rogers, R.D. Shannon, A.W. Sleight, J.L. Gillson.** Crystal chemistry of metal dioxides with rutile-related structures. *Inorganic Chemistry.* 1969, Bd. 8, 4, S. 841-849.
- [150]. **A. Magnéli, G. Andersson.** On the MoO<sub>2</sub> structure type. *Acta Chemica Scandinavica.* 1955, Bd. 9, S. 1378-1381.
- [151]. *Private Communications.* **Schlögl, R.** Berlin, FHI : s.n., 2009.
- [152]. **Cheng, Jun und Hu, P.** Utilization of the Three-Dimensional Volcano Surface To Understand the Chemistry of Multiphase Systems in Heterogeneous Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, Bd. 130, 33, S. 10868–10869.
- [153]. **Kihlberg, L.** Least square refinement of the crystal structure of molybdenum trioxide. *Arkiv for Kemi.* 1963, Bd. 21, S. 357-364.
- [154]. **Kihlberg, Lars.** Studies on molybdenum oxides. *Acta Chemica Scandinavia.* 1959, Bd. 13, S. 954-962.
- [155]. **al., Hyeong Joon Kim et.** Thin film research Lab. *Seoul National University.* [Online] 2011. [Zitat vom: ] <http://thinfilm.snu.ac.kr/>.
- [156]. **Kihlberg, L.** *Arkiv for Kemi.* 1963, Bd. 21, S. 427-437.
- [157]. **Khitrova, V.I. und Pinsker, Z.G.** Synthesis and study of hexagonal tungsten nitride II. *Soviet Physics, Crystallography.* 1960, Bd. 5, S. 679-685.
- [158]. **A.Benabbas, M.M.Borel, A.Grandin, A.Leclaire, B.Raveau.** Redetermination of the structure of PNb<sub>9</sub>O<sub>25</sub>. *Acta Cryst.* 1991, Bd. C47, S. 849-850.
- [159]. **F.Krumeich, R.Gruehn.** Präparation und durchstrahlungselektronenmikroskopische Untersuchung von ZnNb<sub>14</sub>O<sub>35</sub>F<sub>2</sub>. *Z. anorg. allg. Chemie.* 1989, Bd. 570, S. 133-137.
- [160]. **Norin, Rolf.** The crystal structure of Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> (mon). *Acta chemica scandinavica.* 1966, Bd. 20, S. 871-880.

[161]. Schoenfeld, B., Huang, J.J. und Moss, S.C. Anisotropic mean-square displacement (MSD) in single crystals of 2H-and 3R-Mo S<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica B*. 1983, Bd. 39, S. 404-407.

## 5.2 Übersicht der verwendeten Chemikalien

Handelsname/ Summenformel	Bezugsfirma	Reinheitsgrad	Anmerkung	
MoO <sub>3</sub>	Chempur	99+ %		
MoO <sub>2</sub>	Alfa Aesar	99 %		
Mo	ABCR	99,95 %		
WO <sub>3</sub>	Chempur	99,95 %	Kap. 3.3.2	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fluka	>99,9 %	Kap. 3.4.2	
Kationentauscher	Merck		Ionentauscher I	
Stickstoff	Air Liquide	4,8		
Ammoniak-Gas	Air Liquide	3,8		
Sauerstoff-Gas	Air Liquide	4,8		

## 5.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Energieverbrauch des Weltmarkts nach Energieträgern, 1990-2035 in Milliarden BTU [1]. (1 BTU ~ 1055 Joule) .....	1
Abbildung 2: Ammonolyseanlage im Digestorium. ....	7
Abbildung 3: Aufbau der Oxidationsanlage. Links: Ozonisator, rechts: Rohrofen.....	8
Abbildung 4: Gasschnellzufuhr. ....	10
Abbildung 5: Wirkungsbereich der Gasschnellzufuhr. ....	11
Abbildung 6: Gasmischstand.....	12
Abbildung 7: Mars-van Krevelen Mechanismus [15]. ....	13
Abbildung 8: Vulkan-Plot für die selektive Oxidation von Alkanen und Alkenen [17]. .....	14
Abbildung 9: Prozentuale Verteilung von Molybdän und Molybdänverbindungen auf verschiedene Anwendungsbereiche [33]. ....	15
Abbildung 10: Kristallstruktur von orthorhombischem $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> . ....	17
Abbildung 11: Kristallstruktur von monoklinem MoO <sub>2</sub> . ....	17
Abbildung 12: Kristallstruktur von hexagonalem K <sub>0,13</sub> V <sub>0,13</sub> Mo <sub>0,87</sub> O <sub>3</sub> [43]. ....	19
Abbildung 13: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdänoxide [51]. ....	20
Abbildung 14: Phasendiagramm des Systems Molybdän-Stickstoff mit Isobaren [52]. .....	21

Abbildung 15: Kristallstrukturen der hexagonalen $\delta$ -MoN-Modifikationen, mittig: Kristallstruktur von hexagonalem Nickelarsenid als Vergleich. ....	23
Abbildung 16: Kristallstruktur von hexagonalem $\text{Mo}_5\text{N}_6$ . ....	24
Abbildung 17: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdänoxidnitride und -nitride bei 10 l/h $\text{NH}_3$ und einer Haltezeit von 6 h. ....	25
Abbildung 18: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{3-x}$ mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. ....	26
Abbildung 19: Kristallstruktur von orthorhombischem $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{3-x}$ . ....	27
Abbildung 20: Thermische Analysen von $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{3-x}$ unter Stickstoff (endotherme Effekte sind als Peakmaxima $\uparrow$ dargestellt). ....	28
Abbildung 21: Kristallstruktur von monoklinem $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{2-y}$ . ....	29
Abbildung 22: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{2-y}$ mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. ....	29
Abbildung 23: Thermische Analysen von $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{2-y}$ . ....	30
Abbildung 24: Kristallstruktur von kubischem $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N})_{1-z}$ . ....	31
Abbildung 25: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N})_{1-z}$ mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. ....	31
Abbildung 26: Thermische Analysen von $\text{Mo}_2(\text{O},\text{N})_{1-z}$ . ....	32
Abbildung 27: Kristallstruktur von $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{1-w}$ . ....	33
Abbildung 28: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $\text{Mo}(\text{O},\text{N})_{1-w}$ mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Theor. Reflexlagen oben: $\delta$ -MoN (97%), theor. Reflexlagen unten: Nebenphase $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ (3%). ....	33
Abbildung 29: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdänoxidnitride bei 10 l/h $\text{NH}_3$ und einer Haltezeit von 6 h. ....	35
Abbildung 30: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdänoxidnitride/-nitride bei 10 l/h $\text{NH}_3$ und einer Haltezeit von 6 h. ....	36
Abbildung 31: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdännitride bei 10 l/h $\text{NH}_3$ und einer Haltezeit von 6 h. ....	37
Abbildung 32: Kristallstruktur von 2H- $\text{MoS}_2$ . ....	39
Abbildung 33: 2H- $\text{MoS}_2$ -Schwamm. ....	40
Abbildung 34: Planetenmühle, Fa. Fritsch, Typ Pulverisette. ....	40
Abbildung 35: Vergleich der Röntgenpulverbeugungsdiagramme verschiedener Molybdändisulfide. ....	42
Abbildung 36: Abhängigkeit des Schwefelgehaltes von der Haltezeit der Ozonolyse bei 250 °C. ....	44

Abbildung 37: Abhängigkeit der spez. Oberfläche von der Haltezeit der Ozonolyse bei 250 °C. ....	44
Abbildung 38: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> mit hoher Oberfläche. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> : rot. ....	46
Abbildung 39: REM-Aufnahme von $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> (~50 m <sup>2</sup> /g).....	47
Abbildung 40: REM-Aufnahme von $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> , (~20 m <sup>2</sup> /g).....	47
Abbildung 41: Temperaturverlauf des Propen- und Sauerstoffumsatzes der hochoberflächigen Probe (grün) und der Referenz (blau). ....	48
Abbildung 42: Vergleich der Selektivitäten der gebildeten Produkte bei 670 K (links die Referenz, rechts hochoberflächiges MoO <sub>3</sub> ). ....	49
Abbildung 43: Röntgenpulverbeugungsdiagramm eines Gemenges verschiedener Molybdänoxide; gemessene Werte: schwarz; Reflexlagen von MoO <sub>2</sub> : grün; Reflexlagen von $\alpha$ -MoO <sub>3</sub> : rot. ....	50
Abbildung 44: Synthesetemperaturen für verschiedene Wolframoxidnitride/-nitride bei 10 l/h NH <sub>3</sub> , 1 l/h O <sub>2</sub> und einer Haltezeit von 12 h.....	53
Abbildung 45: Thermische Analysen von Wolframoxidnitrid an Luft. ....	54
Abbildung 46: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Wolframoxidnitrid W <sub>0,63</sub> O <sub>0,1</sub> N <sub>0,9</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. ....	55
Abbildung 47: Detailausschnitt des Diffraktogramms von Wolframoxidnitrid mit asymmetrischen Reflexformen. ....	57
Abbildung 48: <i>in situ</i> -Hochtemperatur-Röntgenpulverbeugungsdiagramme von Wolframoxidnitrid an Luft ( $\lambda = 70,93$ pm).....	57
Abbildung 49: Kristallstruktur von Wolframoxidnitrid. Die Unterbesetzung der Kationenlagen ist nicht dargestellt. ....	58
Abbildung 50: Koordinationspolyeder um W1 und W2. ....	58
Abbildung 51: Synthesetemperaturen verschiedener Nioboxidnitride und -nitride (10 l/h NH <sub>3</sub> , 1 l/h O <sub>2</sub> , 12 h Haltezeit). ....	63
Abbildung 52: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Nioboxidnitrid mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Theoretische Reflexlagen (grün, oben): T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (40%), theoretische Reflexlagen (grün, unten): Nb <sub>12</sub> O <sub>27</sub> N <sub>2</sub> (60%). ....	65
Abbildung 53: <i>in situ</i> -Hochtemperatur-Röntgenpulverbeugungsdiagramme von Nioboxidnitrid an Luft. ....	66
Abbildung 54: Kristallstruktur von Nb <sub>12</sub> O <sub>27</sub> N <sub>2</sub> .....	67
Abbildung 55: Kristallstruktur von Nb <sub>12</sub> O <sub>27</sub> N <sub>2</sub> . Die Linien zwischen den Bezeichnungen (D, S) deuten die Segmente der Oktaederlagen an. ....	68
Abbildung 56: Koordinationspolyeder um Niob.....	68

Abbildung 57: Synthesetemperaturen verschiedener Molybdänoxidnitride bei einem konstanten Gasgemisch (15 l/h NH <sub>3</sub> ; 4 l/h O <sub>2</sub> ) und einer Haltezeit von 3 h. ....	71
Abbildung 58: Wirkungsweise der Gasschnellzufuhr. Links: schematischer Aufbau mit Wirkungsbereichen, rechts: optisch wahrzunehmende Auswirkung des Wirkungsbereichs in einem Glühkasten. ....	72
Abbildung 59: Produkt in einem Schmelztiegel. ....	73
Abbildung 60: Oben: Versuchsaufbau zur Beobachtung des Tyndall-Effektes. Links unten: kolloidal gelöstes Molybdänoxidnitrid. Rechts unten: Wasser (Wände des Becherglases). ....	74
Abbildung 61: Oktaedrische Koordination von Sauerstoffatomen (große Kreise) um ein Molybdän(V)atom (kleiner Kreis, Mitte) mit den korrespondierenden Abständen [Å] [120]. ....	76
Abbildung 62: Thermische Analysen von Molybdänoxidnitrid unter Stickstoff. ....	78
Abbildung 63: Röntgenpulverbeugungsdiagramme der neuen Molybdänoxidnitride. Typ 1: blau; Typ 2: lila. ....	79
Abbildung 64: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Molybdänoxidnitrid Mo <sub>2</sub> (O,N) <sub>5</sub> ; Typ 2. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von VNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub> : rot. ....	79
Abbildung 65: Kristallstruktur von VNb <sub>9</sub> O <sub>25</sub> . ....	80
Abbildung 66: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Molybdänoxidnitrid mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. ....	81
Abbildung 67: <i>in situ</i> -Hochtemperatur-Röntgenpulverbeugungsdiagramme von Mo <sub>2</sub> (O,N,□) <sub>5</sub> unter Stickstoffatmosphäre (λ = 70,93 pm). ....	82
Abbildung 68: Vergleich Röntgenpulverbeugungsdiagramm und Neutronenbeugungsdiffraktogramm von Molybdänoxidnitrid, Typ 2. ....	83
Abbildung 69: Neutronenbeugungsdiagramm von Molybdänoxidnitrid, Typ 2, mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der tetragonalen Raumgruppe <b>I4</b> (λ = 0,1518044 nm). ....	83
Abbildung 70: Reziproke TEM-Aufnahme eines Molybdänoxidnitrid-Kristalls. ....	84
Abbildung 71: Elektronenbeugungsaufnahme eines Molybdänoxidnitrid-Kristalls (farbinvertiert) mit Bestimmung der d-Werte und des Winkels. ....	85
Abbildung 72: TEM-Aufnahme von Molybdänoxidnitrid, Typ 2. ....	86
Abbildung 73: HRTEM-Aufnahme von Molybdänoxidnitrid, Typ 2 (links), HRTEM-Vergleichsaufnahme von 4H-SiC [129] (rechts). ....	87
Abbildung 74: Röntgenbeugungsdiagramme von Molybdänoxidnitrid Mo <sub>2</sub> (O,N,□) <sub>5</sub> , Typ 2. Oben: Synchrotronstrahlung. Unten: CuKα-Strahlung (Laborquelle). ....	88

Abbildung 75: Vergleich zweier Strukturmodelle. Links: 1.Familie ( $\text{Ta}_3\text{O}_6\text{N}$ [131]), rechts: 2. Familie ( $\text{VNb}_2\text{O}_{25}$ [123]).	90
Abbildung 76: Auftragung der molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur von $\text{CsMoO}(\text{P}_2\text{O}_7)$ [119].	91
Abbildung 77: Auftragung der molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur von $\text{KMoO}(\text{P}_2\text{O}_7)$ [119].	92
Abbildung 78: Schema der Energieniveaus eines theor. unverzerrten $\text{MoO}_6$ -Oktaeders (links) und eines apikal verzerrten $\text{Mo(V)O}_6$ -Oktaeders (rechts) [119].	92
Abbildung 79: Auftragung der molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur von Molybdänoxidnitrid.	93
Abbildung 80: Lichtmikroskopische Aufnahme von zwei Tage 'rekristallisiertem' Molybdänoxidnitrid, 40fache Vergrößerung.	94
Abbildung 81: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Molybdänoxidnitrid. Messung direkt nach der Synthese: blau. Messung nach Verringerung des Stickstoffgehalts: lila.	95
Abbildung 82: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Molybdänoxidnitrid mit verringertem Stickstoffgehalt (Bereich für $\vartheta = 0 - 20^\circ$ ) mit theoret. Reflexlagen von $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ .	96
Abbildung 83: Schematischer Aufbau der Gasmischanlage [137].	117
Abbildung 84: Auflistung der Bauteile der Gasmischanlage [137].	117
Abbildung 85: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von kommerziell erhältlichem $\text{MoO}_2$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $\text{MoO}_2$ : rot.	118
Abbildung 86: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von synthetisiertem $\text{MoO}_2$ ; 800 °C, 7 h, stat. Stickstoffatmosphäre. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $\text{MoO}_2$ : rot.	120
Abbildung 87: Kristallstruktur von $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ .	121
Abbildung 88: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ : rot.	121
Abbildung 89: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ : rot. Reflexlagen von $\alpha\text{-MoO}_3$ und $\text{o-Mo}_4\text{O}_{11}$ sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.	122
Abbildung 90: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $(\text{Mo,W})_5\text{O}_{14}$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $(\text{Mo,W})_5\text{O}_{14}$ : rot. Reflexlagen der Nebenphasen sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.	123
Abbildung 91: Kristallstruktur von $\text{Mo}_{3,6}\text{W}_{1,4}\text{O}_{14}$ .	124

Abbildung 92: Veralteter Strukturvorschlag von $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ [48].....	124
Abbildung 93: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von stickstoffhaltigem $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ : rot.....	125
Abbildung 94: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von stickstoffhaltigem $\text{MoO}_2$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $\text{MoO}_2$ : rot. Der Reflex bei $2\theta = 28,3^\circ$ stammt vom verwendeten Si-Probensträger.....	125
Abbildung 95: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $\beta\text{-MoO}_3$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $\beta\text{-MoO}_3$ : grün; theoret. Reflexlagen der Nebenphase $\alpha\text{-MoO}_3$ : rot. Der Pfeil gibt die Lage des Reflexes bei $2\theta = 25,0^\circ$ an.....	126
Abbildung 96: Kristallstruktur von $\beta\text{-MoO}_3$ .....	127
Abbildung 97: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $\delta\text{-MoN}$ im verz. NiAs-Typ. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $\delta\text{-MoN}$ : rot. Der Reflex bei $2\theta = 28,3^\circ$ stammt vom verwendeten Si-Probensträger.....	128
Abbildung 98: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $\text{h-MoO}_3$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $\text{h-MoO}_3$ : rot. ....	129
Abbildung 99: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von nitridiertem $\text{h-MoO}_3$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von $\text{h-MoO}_3$ : rot.....	129
Abbildung 100: Kristallstruktur von $\text{h-MoO}_3$ . ....	130
Abbildung 101: STA von stickstoffhaltigem, wasserhaltigem $\text{h-MoO}_3$ .....	130
Abbildung 102: Kristallstruktur von $2\text{H-MoS}_2$ . ....	131
Abbildung 103: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von $2\text{H-MoS}_2$ mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ . Rot: gemessene Intensität; schwarz: berechnetes Profil; blau: Differenzkurve; grün: Positionen der theor. Reflexlagen von $2\text{H-MoS}_2$ .....	131
Abbildung 104: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von kubischem $\text{Mo(O,N)}$ mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Grün (oben): Positionen der theor. Reflexlagen von $\text{Mo(O,N)}$ ; grün (unten): Positionen der theor. Reflexlagen der Nebenphase $\text{Mo}_2(\text{O,N})$ .....	132
Abbildung 105: Kristallstruktur von $\text{KMoO(P}_2\text{O}_7)$ .....	132
Abbildung 106: Kristallstruktur von $\text{CsMoO(P}_2\text{O}_7)$ . ....	133

## 5.4 Anhang zu einzelnen Kapiteln

### 5.4.1 Anhang zu Kapitel 2.2.4

Für MFC gelten empirische Gas-Dichtungsmaterial-Kompatibilitäten, welche die Herstellerfirmen zur Verfügung stellen. Man macht bezüglich vorliegender Arbeitsgase eine grobe Einteilung in korrosive Gase, Schutzgase und reinen Sauerstoff. Für stark korrosive Gase wie Ammoniak eignet sich als Dichtwerkstoff lediglich Kalrez, EPDM und Edelmetalldichtungen während für Schutzgase alle Standardwerkstoffe verwendet werden können (FPM, PTFE, Viton, etc.). Reiner Sauerstoff stellt aufgrund des starken oxidativen Charakters spezielle Anforderungen an Schmiermittel (bzgl. MFC/bewegliche Komponenten wie Kugelhähne, etc.), weswegen hier mit speziellen, auf Sauerstoff ausgerichteten Schmierstoffen gearbeitet werden muss (z.B. SC-11 Reinigung, Fa. Swagelok).

Anhand einer Korrekturtabelle für thermische Gasfaktoren (kann durch die Herstellerfirmen zur Verfügung gestellt werden) und dem Verhältniswert  $\text{Durchflußwert} = \text{Ablesewert} \frac{\text{Faktor (neues Gas)}}{\text{faktor (Kalibriergas)}}$  können über LabView die MFC (Brooks) mit geringem Aufwand auf jedes Gas neu kalibriert werden; Gas-Dichtungsmaterial-Kompatibilität des MFC vorausgesetzt. Hinzu kommt gegeben falls noch ein veränderter Düsenfaktor (Liste), abhängig von der eingesetzten Düse und dem verwendeten Volumenstrom.

Zur einfacheren Handhabung wurden jeweils 3 MFC (Pos. 10 - 12 in Abbildung 83, Abbildung 84) für die Gase Ammoniak, Stickstoff und Sauerstoff in einem Tableau über Rückschlagventile und Kugelhähne zu einem Gasmischstand zusammengeschaltet. Dabei verhindern die Rückschlagventile (Pos. 5, Abbildung 83) die Gaskontamination fluid-/gasfremder MFC und schützen den korrespondierenden MFC gegebenenfalls vor Überdruckschäden (Maximalbelastung der MFC: 8 bar Bronkhorst/200 bar Brooks) durch z.B. Gas-Rückstau oder Explosionen. Die Vorlaufleitungen sind so geschaltet, dass jeder MFC mit Schutzgas vor und nach dem Einsatz gespült werden kann. Ein Stromstörer oder Mischer bei der Gaszusammenführung ist aus technischer Sicht hier nicht notwendig. Abbildung 83 zeigt den schematischen Aufbau der Gasmischanlage, Abbildung 84 die dazugehörige Aufschlüsselung der Einzelbauteile.

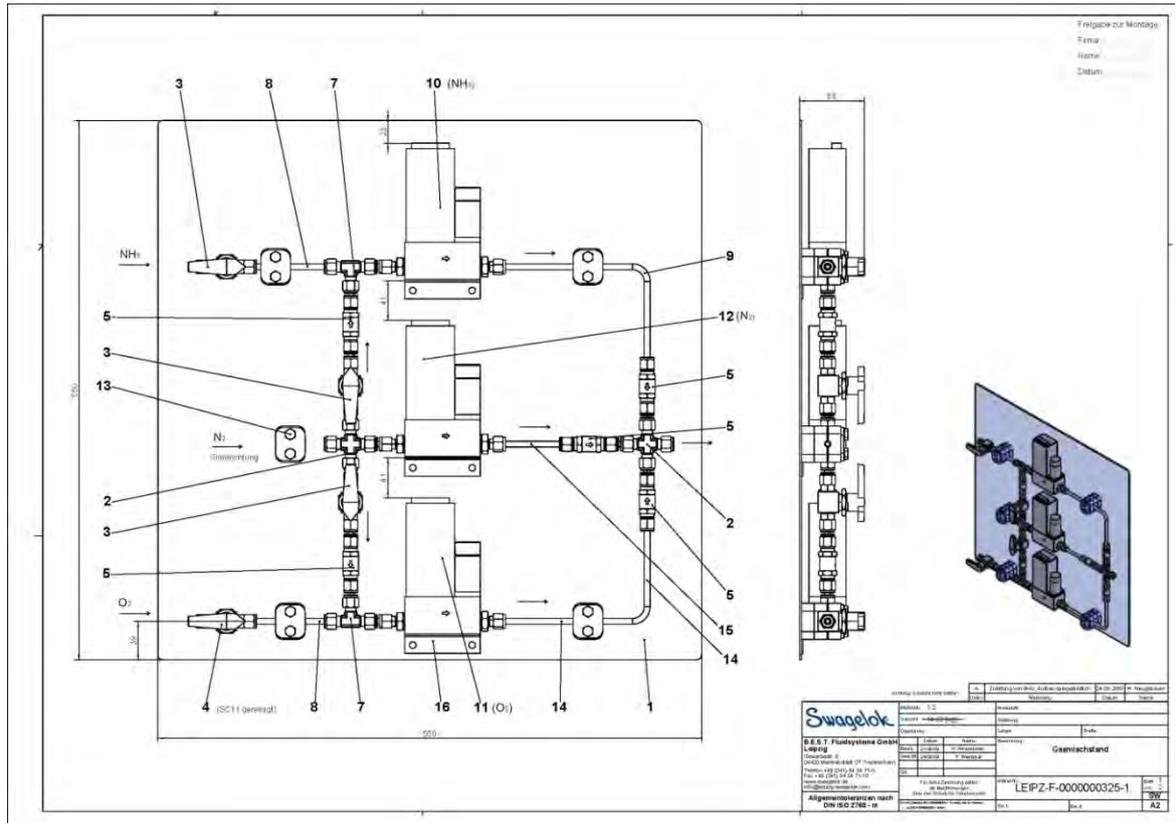


Abbildung 83: Schematischer Aufbau der Gasmischanlage [137].

Pos	Artikel- / Bestell-Nr.	Beschreibung / Auswahl	Zus.-Beschreib.	Material		Halbzeug	Oberfläche	Länge	Lieferant	Menge
				1.4301 (X5C-N18-10)	Blech 2 DIN 1543					
1	LEIPZ-F-0000325-1-01	Montageplatte 550x550		1.4301 (X5C-N18-10)	Blech 2 DIN 1543		geschliffen K240 foliert		Rayonic	1
2	SS-6M0-4	Kreuzverschraubung 6mm		AISI 316					Swagelok	2
3	SS-42GS8MM	Kugelhahn Serie 40G Swagelok Rohrverschraubung 6mm		AISI 316					Swagelok	3
4	SS-42GS8MM-SC11	Kugelhahn Serie 40G Swagelok Rohrverschraubung 6mm	Spezial: SC11	AISI 316					Swagelok	1
5	SS-6C-MM-NE-1_3-SC11	Rückschlagventile Serie C 6 mm	Spezial: SC11, Neopren	AISI 316					Swagelok	5
6	SS-6M1-PC	Rohrstück - metrisch 6mm		AISI 316					Swagelok	12
7	SS-6M0-3	T-Verschraubung - metrisch 6 mm		AISI 316					Swagelok	2
8	LEIPZ-F-0000325-1-02	Rohrstück 6x1mm	6L-T6M-S-T.0-6M-GA20, Spezial	AISI 316				100	B.E.S.T.	2
9	LEIPZ-F-0000325-1-03	Rohrbogen 6x1mm	6L-T6M-S-T.0-6M-GA20, Spezial	AISI 316				263	B.E.S.T.	1
10	Mass Flow Controller T98500001	Mass Flow Controller Controller	Beistellteil	AISI 316					Brooks	1
11	Mass Flow Controller T98500003	Mass Flow Controller Controller	Beistellteil	AISI 316					Brooks	1
12	Mass Flow Controller T98500002	Mass Flow Controller Controller	Beistellteil	AISI 316					Brooks	1
13	304-S1-PP-6TM mit Halbsch	Rohrhalterung, einfach Gruppe 1, T=6mm	zus. 1 Halbschale	PP Kopolymer					Swagelok	5
14	LEIPZ-F-0000325-1-04	Rohrbogen 6x1mm	6L-T6M-S-T.0-6M-GA20, Spezial	AISI 316				263	B.E.S.T.	1
15	LEIPZ-F-0000325-1-05	Rohrstück 6x1mm	6L-T6M-S-T.0-6M-GA20, Spezial	AISI 316				62	B.E.S.T.	1
16	LEIPZ-F-0000325-1-06	Befestigungswinkel für MFC		1.4301 (X5C-N18-10)	Blech 1.5 DIN 1543		geschliffen K240 foliert		Rayonic	3

Abbildung 84: Auflistung der Bauteile der Gasmischanlage [137].

## 5.4.2 Anhang zu Kapitel 3.1.4

Tabelle 24: Versuchsparameter für die Synthese von  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt.

Stickstoffgehalt /m%	Temperatur /°C	$\text{NH}_3$ -Gasstrom /l/h	Haltezeit /h	Interne Bezeichnung
0,5	325	10	10	MH11
0,41	275	10	10	MH36
0,33	250	10	10	MH37
0,26	275	1	6	MH30
0,14	225	10	10	MH38

## 5.4.3 Anhang zu Kapitel 3.1.5

Röntgenpulverbeugungsdiagramm von kommerziell erhältlichem  $\text{MoO}_2$ 

Verunreinigungen: Wasserstoff-Bronzen (durch techn. Reduktion von  $\text{MoO}_3$  zu  $\text{MoO}_3$ ), mischvalente Molybdänoxide ( $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , etc.). Die Beugungsreflexe der Verunreinigungen sind in Abbildung 85 grün markiert.

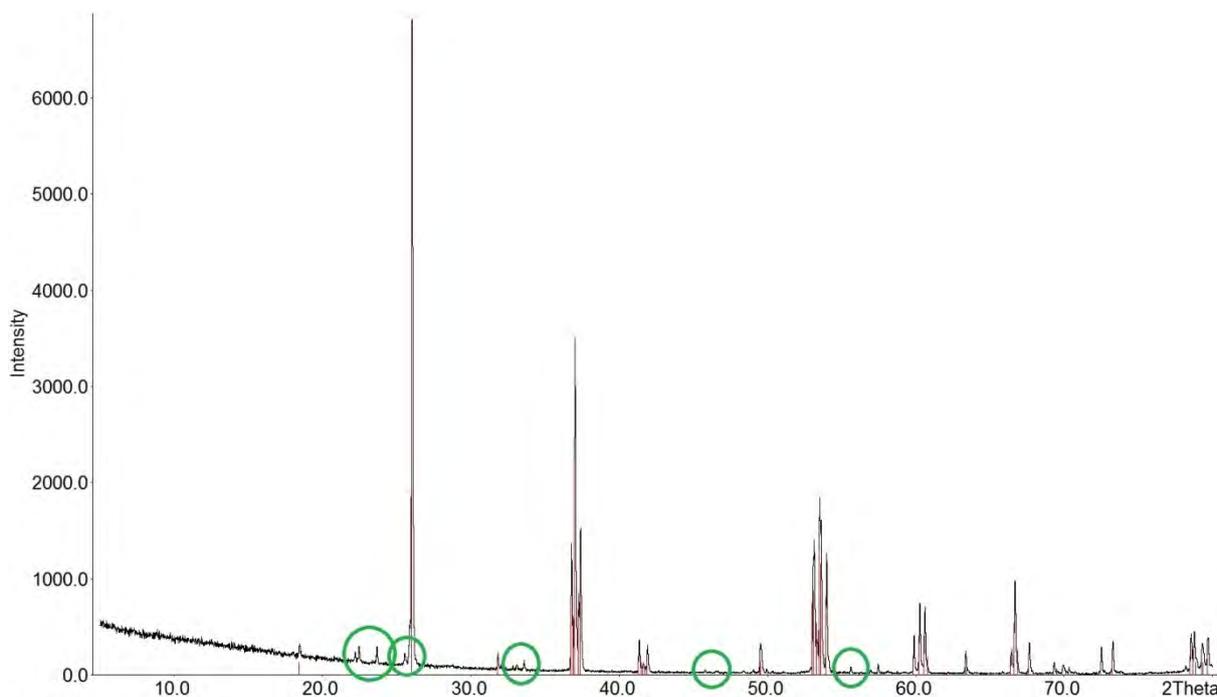


Abbildung 85: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von kommerziell erhältlichem  $\text{MoO}_2$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von  $\text{MoO}_2$ : rot.

Synthese von  $\text{MoO}_2$ 

Die Komproportionierung von Molybdän und Molybdän(VI)-oxid zu Molybdän(VI)-oxid verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Bei allen Versuchen wurde als Ausgangsmaterial Molybdäntrioxid  $\alpha\text{-MoO}_3$  und Molybdän-Metallpulver verwendet. Dieses wurde vor dem Einwiegen mind. 72 h bei 120 °C an Luft getrocknet. Einheitliche Probenmassen von ca. 1 g wurden 5 Minuten in einer Kugelmühle homogenisiert und dann in einem Korundschiffchen in der heißen Zone einer Ofenanlage mit nachstehenden Ofenrohren platziert und im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 800 °C umgesetzt. Für kontinuierliche Begasungen wurden Gasvolumenströme von 5 l/h Stickstoff eingestellt und die Haltezeit von 12 h bis 24 h variiert.

Folgende unterschiedliche Ofenaufbauten und Begasungen wurden zur Synthese von  $\text{MoO}_2$  gewählt:

- Kontinuierliche Begasung mit Stickstoff in einem regulären Rohrofen mit Korundrohreinsatz
- Statische Stickstoffatmosphäre in einem regulären Rohrofen mit Korundrohreinsatz
- Kontinuierliche Begasung mit Stickstoff in einem Rohrofen mit  $\text{SiO}_2$ -Glasrohreinsatz; Anschluß an Schlenkline, s. Kap. 2.2.3
- Statische Stickstoffatmosphäre in einem Rohrofen mit  $\text{SiO}_2$ -Glasrohreinsatz; Anschluß an Schlenkline, s. Kap. 2.2.3
- Vakuum in einem Rohrofen mit  $\text{SiO}_2$ -Glasrohreinsatz; Anschluß an Schlenkline, s. Kap. 2.2.3
- Kontinuierliche Begasung mit Stickstoff in einer speziellen Ofenanlage mit  $\text{SiO}_2$ -Glasrohreinsatz, s. Kap. 2.2.4
- Statische Stickstoffatmosphäre in einer speziellen Ofenanlage mit  $\text{SiO}_2$ -Glasrohreinsatz, s. Kap. 2.2.4

Folgende Faktoren beeinflussen die Reaktionsführung so stark, dass kein einheitliche konstante Zusammensetzung für das Eduktgemenge gefunden werden konnte:

- Kontinuierliche Sauerstoffzufuhr durch kontinuierliche Stickstoffbegasung
- Sauerstoffzufuhr durch Undichtigkeit bei den Übergangsstellen Korundrohr - Verschlußstopfen
- Undichtigkeit durch Gasausdehnung in statischen Schutzgasatmosphären

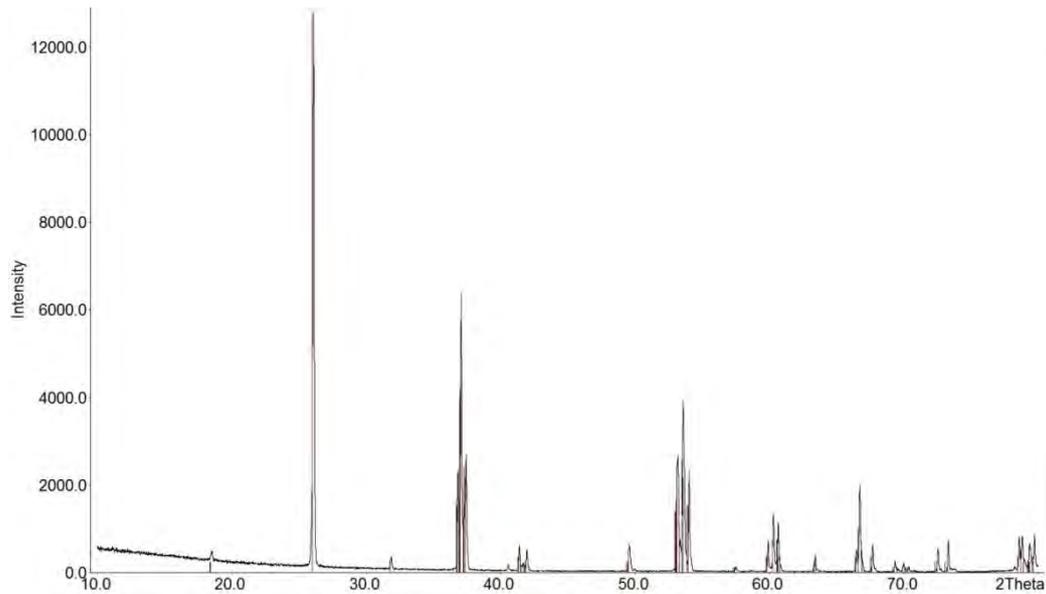


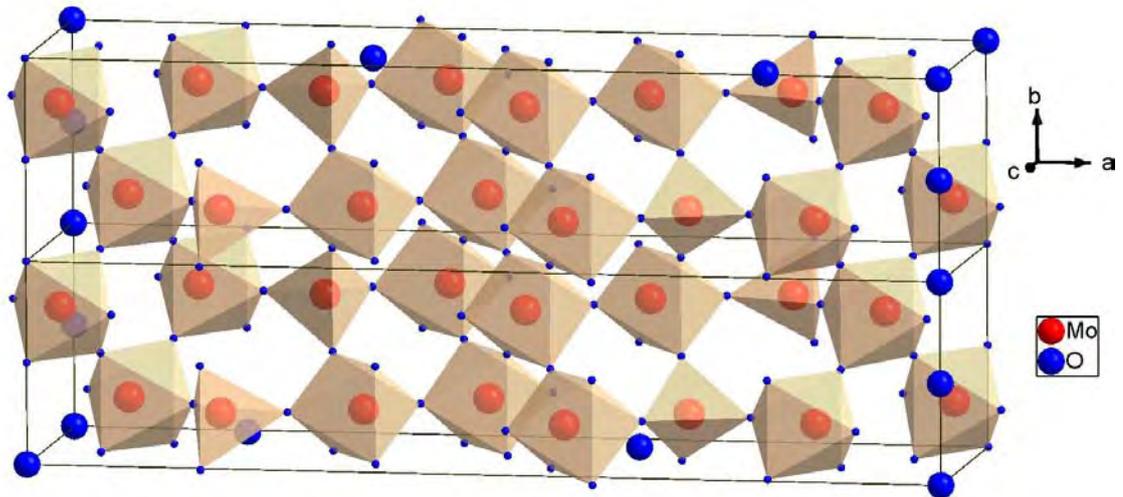
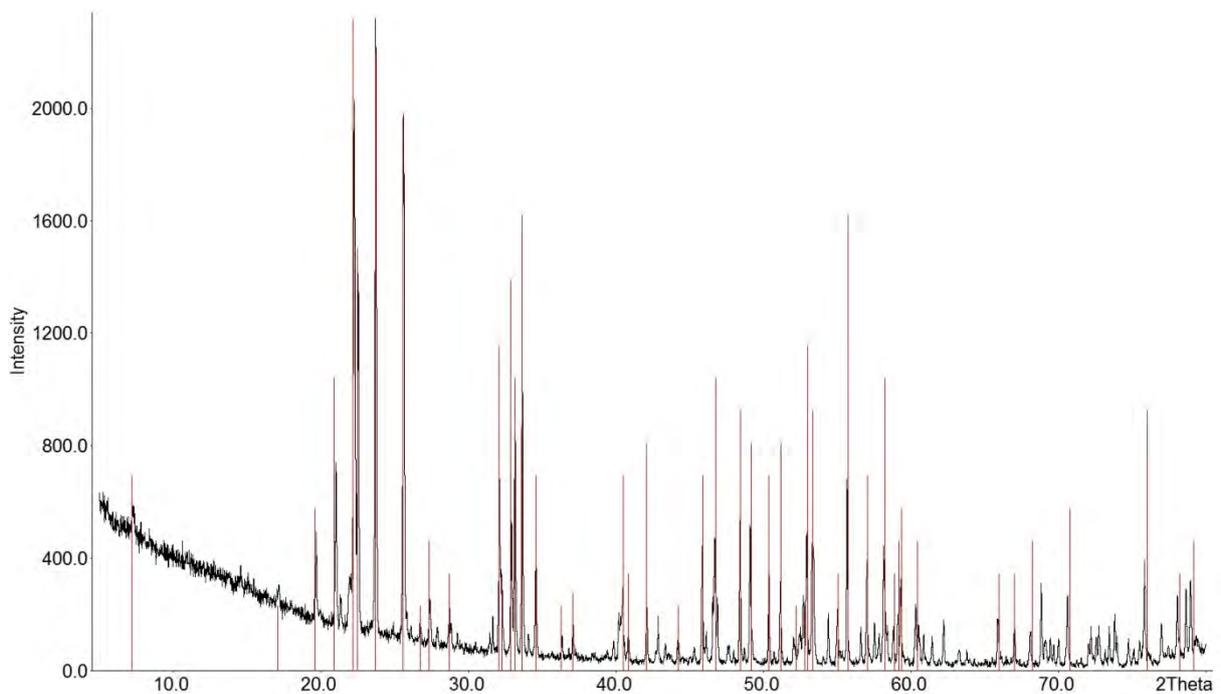
Abbildung 86: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von synthetisiertem  $\text{MoO}_2$ ; 800 °C, 7 h, stat. Stickstoffatmosphäre. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von  $\text{MoO}_2$ : rot.

#### 5.4.4 Anhang zu Kapitel 3.1.6

##### Gemischivalente Molybdänoxide (4-11, 18-52, 5-14)

##### Orthorhombisches $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Die  $\gamma$ -Phase, orthorhombisches  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ , wurde mittels einer keramischen Methode dargestellt. Dazu wurde 1 g  $\alpha\text{-MoO}_3$  mit 0,0333 g Mo-Metallpulver unter 2 Tonnen Gewicht zu einer Tablette verpresst und 7 h bei 750 °C unter einem Stickstoffgasstrom von 10 l/h gesintert. Unterhalb von 750 °C entsteht ein Gemenge mit monoklinem  $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ , höhere Temperaturen führen zur Schmelze und/oder Sublimation des Eduktes  $\alpha\text{-MoO}_3$ . Das Produkt kristallisiert in der Raumgruppe  $Pnma$  mit den Gitterkonstanten  $a = 2449$  pm;  $b = 545,7$  pm;  $c = 675,2$  pm (Abbildung 87) [121]. Das Produkt wurde röntgenographisch als  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  identifiziert (Abbildung 88).

Abbildung 87: Kristallstruktur von  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ .Abbildung 88: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ : rot.

### Monoklines $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Die  $\eta$ -Phase, monoklines  $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ , wurde mittels einer keramischen Methode dargestellt. Dazu wurde 1 g  $\alpha\text{-MoO}_3$  mit 0,0333 g Mo-Metallpulver unter 2 Tonnen

Gewicht zu einer Tablette verpresst und 7 h im Temperaturbereich von 550 °C bis 750 °C unter einem Stickstoffgasstrom von 10 l/h gesintert. Die Phase sollte im angegebenen Temperaturbereich darstellbar sein, allerdings konnte im Temperaturbereich von 600 °C bis 750 °C lediglich eine minimale Ausbeute erzielt werden. Das Produkt kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterparametern  $a = 669,5$  pm;  $b = 544$  pm;  $c = 2457,3$  pm [138].

### Mo<sub>18</sub>O<sub>52</sub>

1 mg  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> wurde mit 111 mg selbst synthetisiertem MoO<sub>2</sub> homogenisiert und in eine SiO<sub>2</sub>-Glasampulle (Fassungsvermögen: 25 ml) eingebracht. Die Ampulle wurde evakuiert und in einem Kammerofen bei 650 °C für 8 h geheizt. Das trikline Produkt Mo<sub>18</sub>O<sub>52</sub> kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 814,5$  pm;  $b = 1189$  pm;  $c = 2123$  pm;  $\alpha = 102,67^\circ$ ;  $\beta = 67,82^\circ$ ;  $\gamma = 109,97^\circ$  [139]. Das Gemenge enthält außer Mo<sub>18</sub>O<sub>52</sub> weiterhin  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> und o-Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (Abbildung 89).

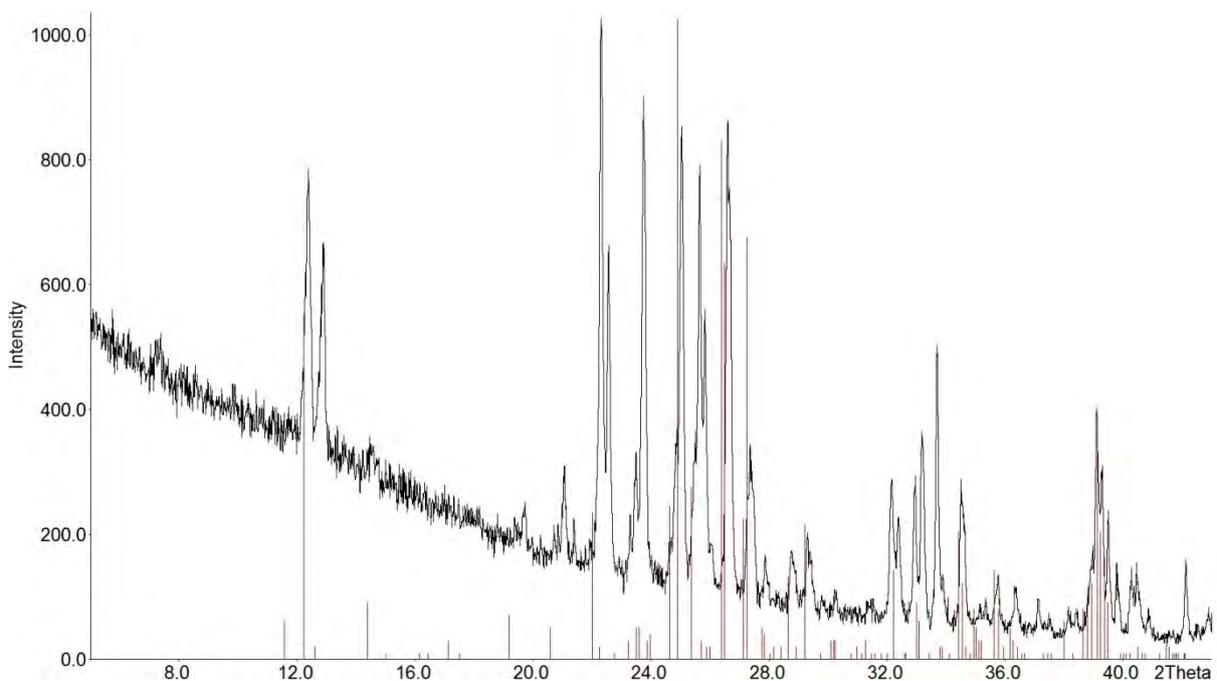


Abbildung 89: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von Mo<sub>18</sub>O<sub>52</sub>. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von Mo<sub>18</sub>O<sub>52</sub>: rot. Reflexlagen von  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> und o-Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

(Mo,W)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>

Monoklines (Mo,W)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> wurde mittels keramischer Methode dargestellt. Dazu wurden 0,4815 g  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> mit 0,841 g ( $\cong$  30 Atom-%) Wolfram-Metallpulver unter 2 Tonnen Druck zu einer Tablette verpresst und 7 h bei 650 °C unter statischer Stickstoffatmosphäre gesintert. Das Produkt enthält bei gegebenen Syntheseparametern nichtstöchiometrische oxidische Nebenphasen (z.B. Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, Abbildung 90). (Mo,W)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> in der Zusammensetzung Mo<sub>3,6</sub>W<sub>1,4</sub>O<sub>14</sub> (Abbildung 91) kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/a$  mit den Gitterparametern  $a = 5576,9$  pm;  $b = 543,9$  pm;  $c = 670,1$  pm [140].

Randbemerkung: Bei falschem Mengenverhältnis entsteht vorrangig die als  $\theta$ -Phase bezeichnete Verbindung Mo<sub>0,6</sub>W<sub>0,4</sub>O<sub>3</sub> mit der orthorhombischen Raumgruppe  $Cmc2_1$ .

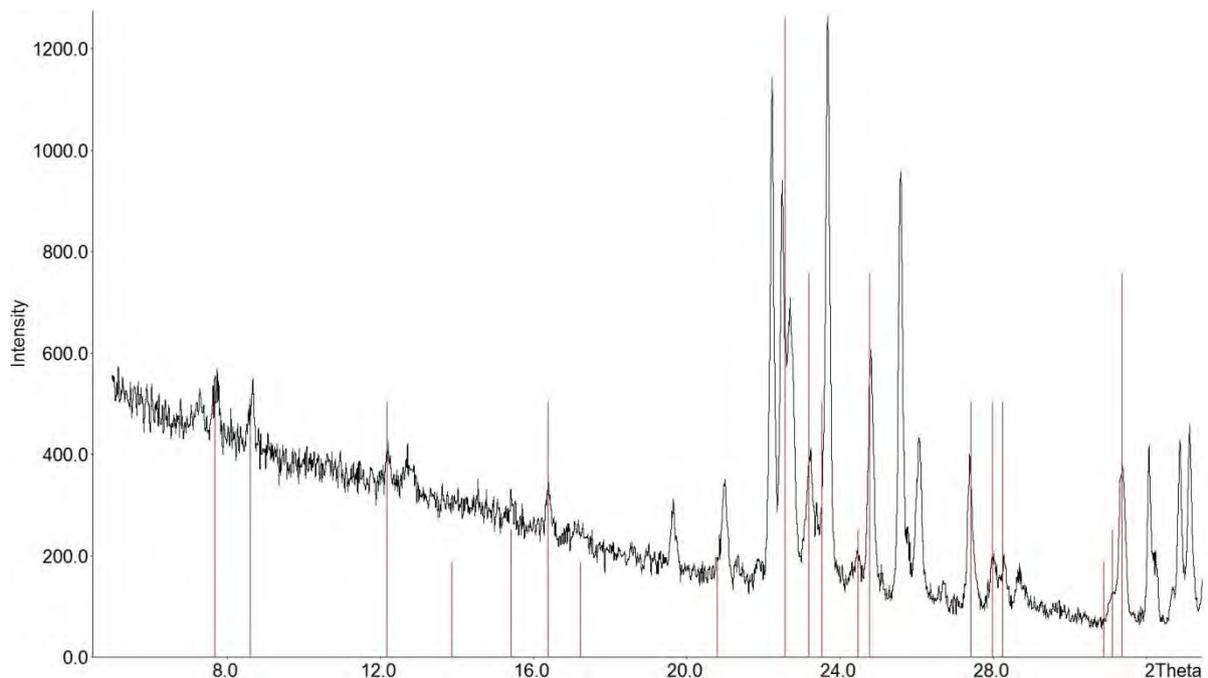


Abbildung 90: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von (Mo,W)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von (Mo,W)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>: rot. Reflexlagen der Nebenphasen sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

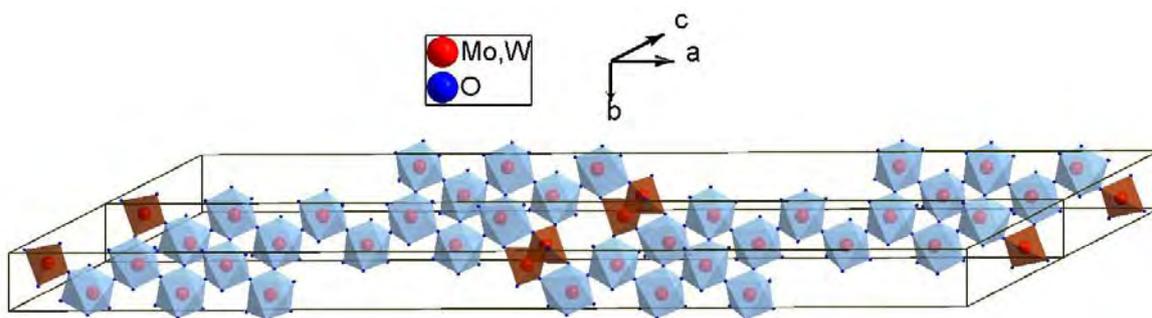


Abbildung 91: Kristallstruktur von  $\text{Mo}_{3,6}\text{W}_{1,4}\text{O}_{14}$ .

Randbemerkung: Kihlborg et al. unterscheiden bei der Struktur in Abbildung 91 nicht die Wolframlagen von den Molybdänlagen. Es ist anzunehmen, dass sich neben den  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern (blau) zur Verbrückung  $\text{WO}_4$ -Tetraeder (braun) bilden.

Zum Vergleich: der hinfällige Strukturvorschlag von  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  von Kihlborg [48], 30 Jahre früher (Abbildung 92), welcher sich heutzutage noch in einigen Literaturstellen findet.

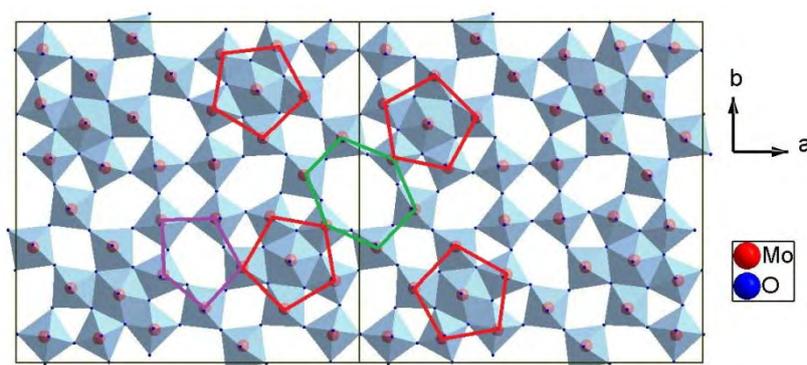


Abbildung 92: Veralteter Strukturvorschlag von  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  [48].

#### Direkte Nitridierung von orthorhombischem $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Die Ammonolyse von  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  wurde 6 h bei Temperaturen bis zu 765 °C und einem Ammoniakgasstrom von 12 l/h durchgeführt. Röntgenographisch entspricht das erhaltene Produkt  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  (Abbildung 93). Die Elementaranalyse ergab einen Sauerstoffgehalt von 25,7 m% und einen Stickstoffgehalt von 1,1 m%.

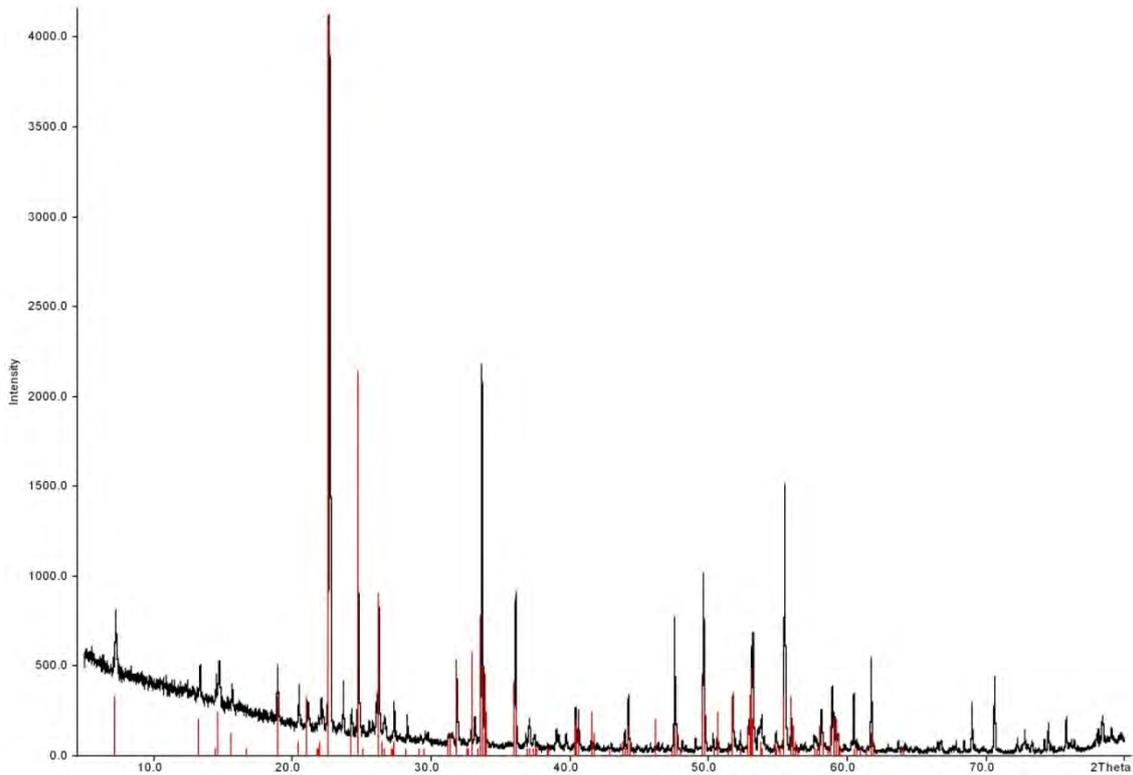


Abbildung 93: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von stickstoffhaltigem  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ : rot.

Die Ammonolyse von  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  bei Temperaturen oberhalb von 765 °C wurde 6 h in einem Ammoniakgasstrom von 12 l/h durchgeführt. Das sich bildende stickstoffhaltige  $\text{MoO}_2$  entspricht röntgenographisch  $\text{MoO}_2$  (Abbildung 94).

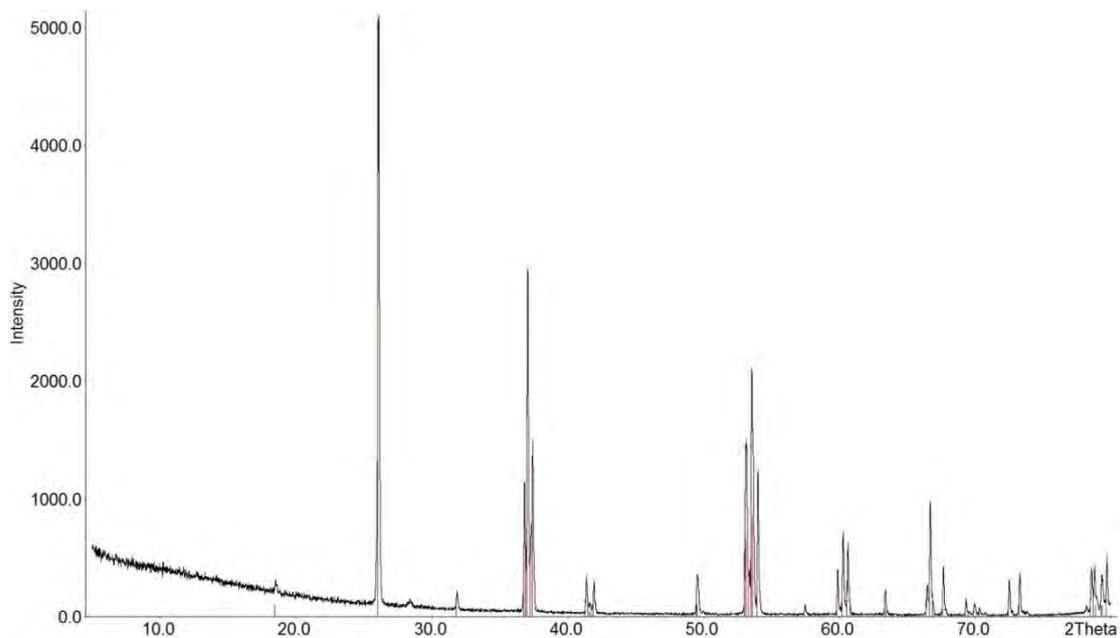


Abbildung 94: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von stickstoffhaltigem  $\text{MoO}_2$ . Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von  $\text{MoO}_2$ : rot. Der Reflex bei  $2\theta = 28,3^\circ$  stammt vom verwendeten Si-Probenträger.

Metastabiles  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>

Für die Synthese wurden 9,678 g Natriummolybdat-Dihydrat Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O in 40 ml dest. Wasser gelöst. Die 1 molare dunkelgelbe Lösung wurde zweimal über eine Kationentauschersäule geleitet. Die Kationentauschersäule wurde mit 190 ml Material der Firma Merck, Typ Ionentauscher I (Austauschkapazität: 1,7 mmol/ml) beladen. Die entstandene "Molybdänsäure" ("H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>") wurde mit 3 Tropfen Salpetersäure (60%ig) angesäuert. Anschließend wurde in einem Rotationsverdampfer bei 300-400 Pa und 323 K das Wasser entfernt. Das getrocknete gelbliche Pulver wurde eine Stunde im Rohofen bei 573 K bei einem Sauerstoffgasstrom von 5 l/h gesintert.

Ein markanter Reflex von  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> zeigt sich bei  $2\theta = 25,0^\circ$  (grüner Pfeil, Abbildung 95). Das röntgenographisch gezeigte Gemenge enthält die Nebenphasen  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> und  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.

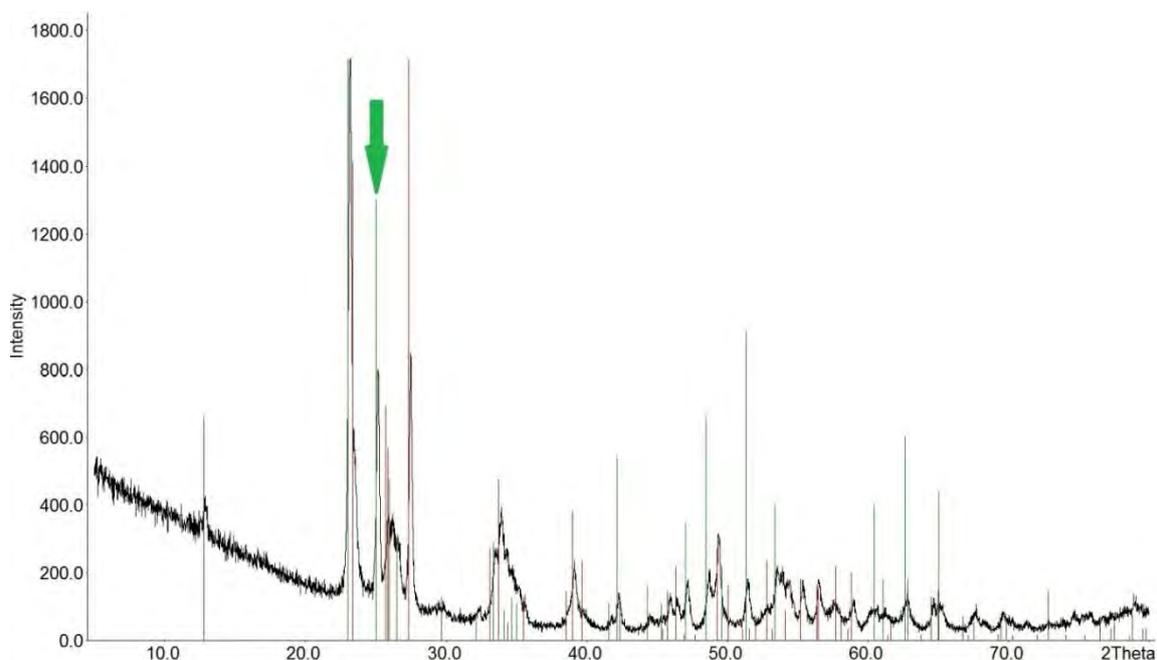


Abbildung 95: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>: grün; theoret. Reflexlagen der Nebenphase  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>: rot. Der Pfeil gibt die Lage des Reflexes bei  $2\theta = 25,0^\circ$  an.

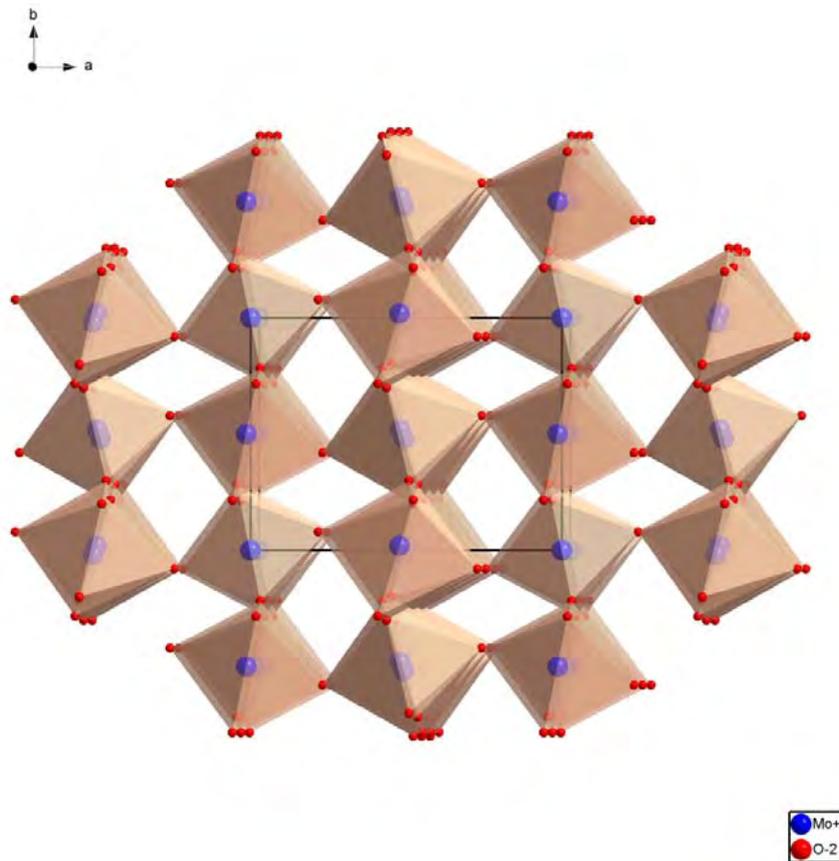


Abbildung 96: Kristallstruktur von  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>.

### $\delta$ -MoN im verzerrten NiAs-Strukturtyp

7 mg  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> wurden mit 100 mg Harnstoff homogenisiert und in eine SiO<sub>2</sub>-Glasampulle (Fassungsvermögen: 25 ml) eingebracht. Die Ampulle wurde evakuiert (27 mbar) und bei 800 °C für 4 h in einem Kammerofen belassen. Das Produkt entspricht röntgenographisch  $\delta$ -MoN im verzerrten NiAs-Strukturtyp (Abbildung 97). In den oben genannten Ampullen lassen sich bei gegebenem Volumen bis zu 2 g Harnstoff zur Reaktion bringen, ohne dass diese durch Überdruck bersten.

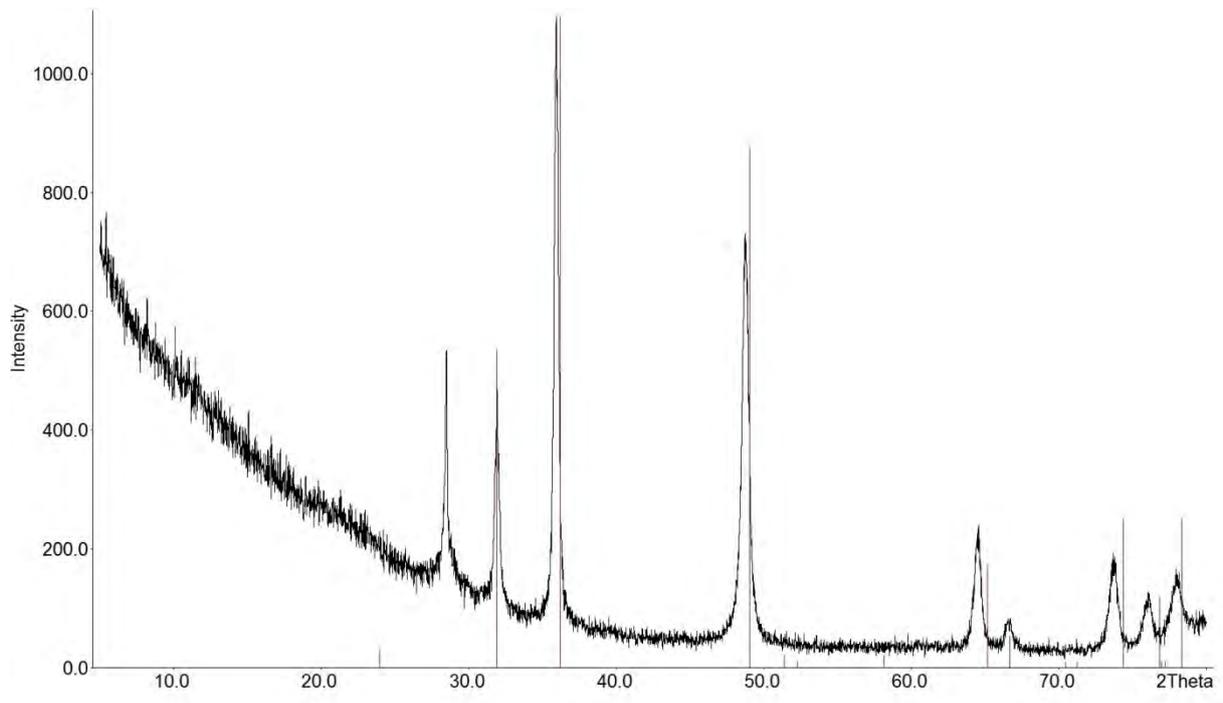


Abbildung 97: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von  $\delta$ -MoN im verz. NiAs-Typ. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von  $\delta$ -MoN: rot. Der Reflex bei  $2\theta = 28,3^\circ$  stammt vom verwendeten Si-Probenträger.

#### H-MoO<sub>3</sub>·y H<sub>2</sub>O und Nitridierung

Für die Synthese wurden 10 g Natriummolybdat-Dihydrat Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O in 20 ml dest. Wasser gelöst. Die 0,041 molare dunkelgelbe Lösung wurde zweimal über eine Kationentauschersäule geleitet. Die Kationentauschersäule wurde mit 190 ml Material der Firma Merck, Typ Ionentauscher I (Austauschkapazität: 1,7 mmol/ml) beladen. Das Eluat wurde eingengt und bei 120 °C an Luft für 12 h getrocknet. Das Produkt wurde röntgenographisch als hexagonales MoO<sub>3</sub> identifiziert (Abbildung 98) mit den Gitterparametern  $a = 1053,1$  pm;  $c = 1487,6$  pm [141].

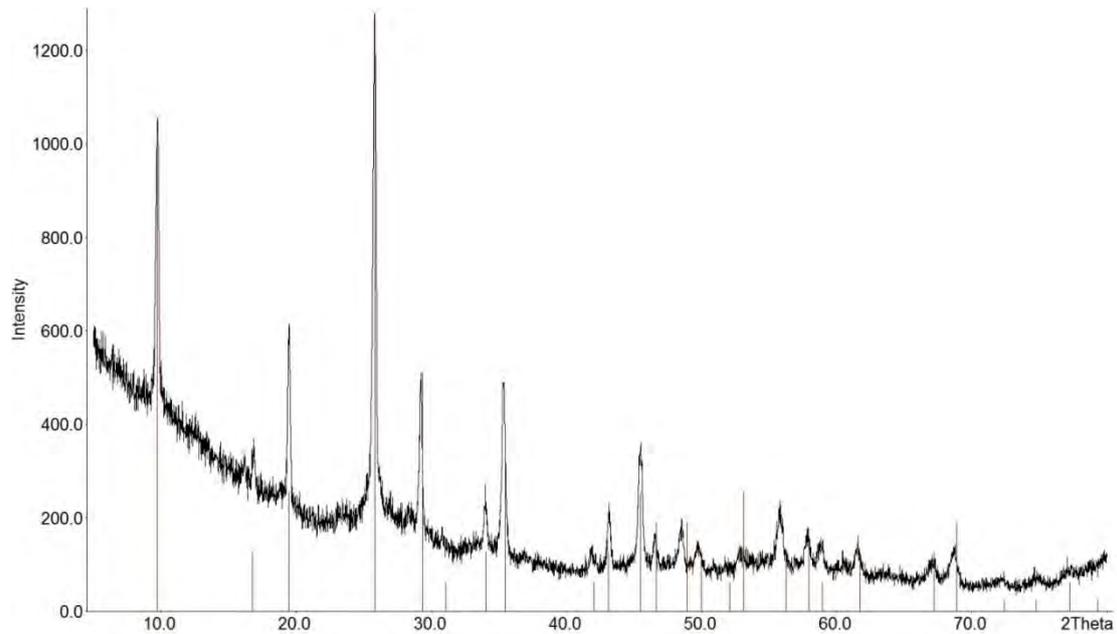


Abbildung 98: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von h-MoO<sub>3</sub>. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von h-MoO<sub>3</sub>: rot.

Das im Temperaturbereich bis 270 °C nitridierte h-MoO<sub>3</sub> ist kristalliner, was auf einen Sintereffekt (oder einen Stabilisierungseffekt durch den eingebauten Stickstoff) zurückzuführen sein könnte. Das Produkt wurde röntgenographisch als hexagonales MoO<sub>3</sub> identifiziert (Abbildung 99).

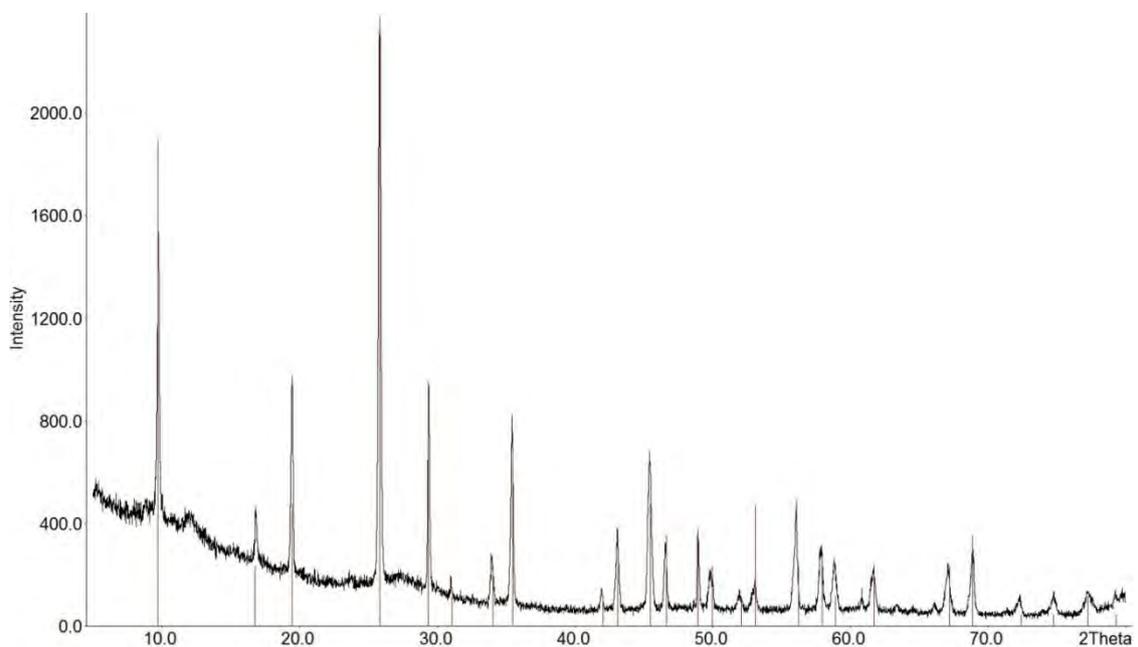


Abbildung 99: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von nitridiertem h-MoO<sub>3</sub>. Gemessene Werte: schwarz; theoret. Reflexlagen von h-MoO<sub>3</sub>: rot.

Die Werte der Elementaranalyse ( 5,6 m% N; 0,6 m% H) lassen vermuten, dass sich Amide/Imide gebildet haben, die zwar nicht zur Struktur-Stabilisierung beitragen, sich jedoch wahrscheinlich in die Kanäle (Abbildung 100) eingelagert haben.

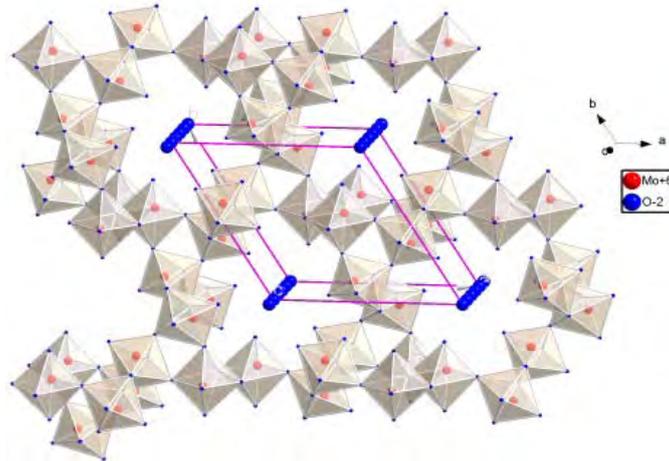


Abbildung 100: Kristallstruktur von h-MoO<sub>3</sub>.

Die gebildeten Phasen Mo(O,N)<sub>2-γ</sub> und δ-MoN verhalten sich im Temperaturbereich ab 270 °C bzw. 550 °C röntgenographisch wie auch thermogravimetrisch ähnlich den korrespondierenden Ammonolyseergebnissen aus Kap. 3.1.7. In Abbildung 101 ist zu erkennen, dass bei ~370 °C eine Phasenumwandlung von h-MoO<sub>3</sub> zu α-MoO<sub>3</sub> stattfindet. Bei ~860 °C findet eine Reduktion von α-MoO<sub>3</sub> zu MoO<sub>2</sub> statt.

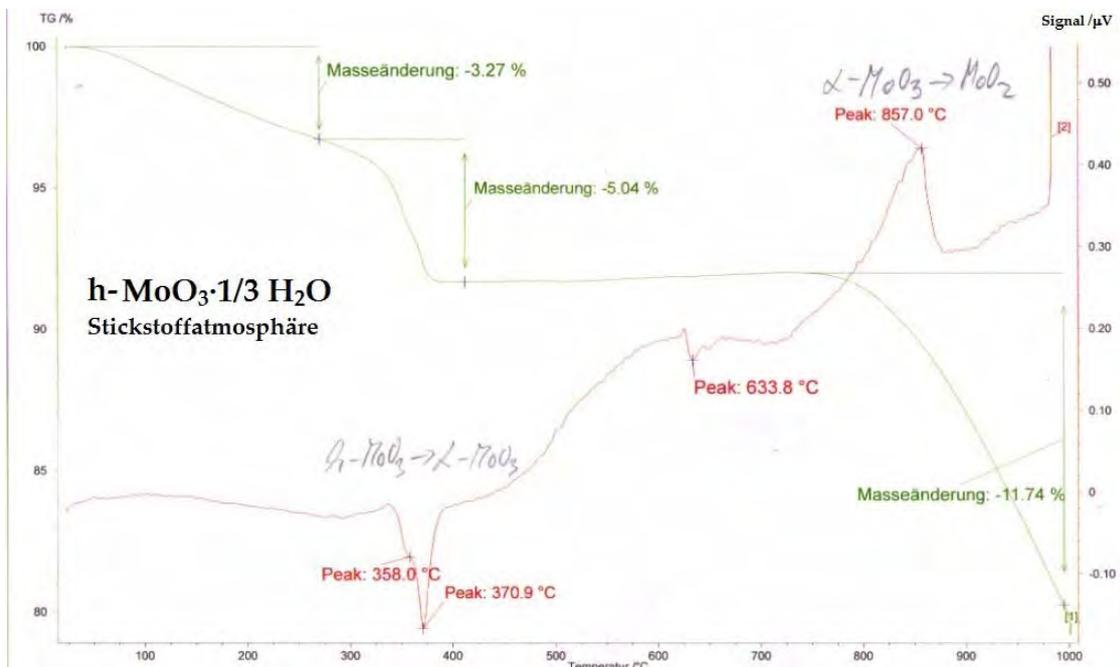


Abbildung 101: STA von stickstoffhaltigem, wasserhaltigem h-MoO<sub>3</sub>.

Direkte Nitridierung von Molybdändisulfid 2H-MoS<sub>2</sub>

Hexagonales 2H-MoS<sub>2</sub> kristallisiert in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit den Gitterparametern  $a = 315 \text{ pm}$ ;  $c = 1230 \text{ pm}$  [74] (Abbildung 102). Die Phase ist unter Ammonolyse bei einem Gastrom von 10 l/h NH<sub>3</sub> und einer Haltezeit von 6 h stabil bis zu einer Temperatur von 800 °C. Die Elementaranalyse lässt keinerlei Stickstoff oder Sauerstoff innerhalb der Messgenauigkeit erkennen. Das Produkt wurde röntgenographisch als hexagonales 2H-MoS<sub>2</sub> identifiziert (Abbildung 103).

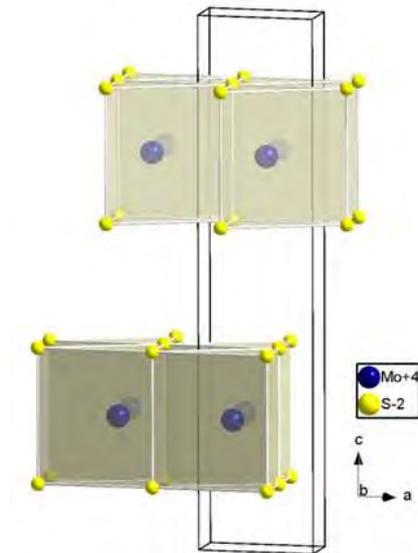
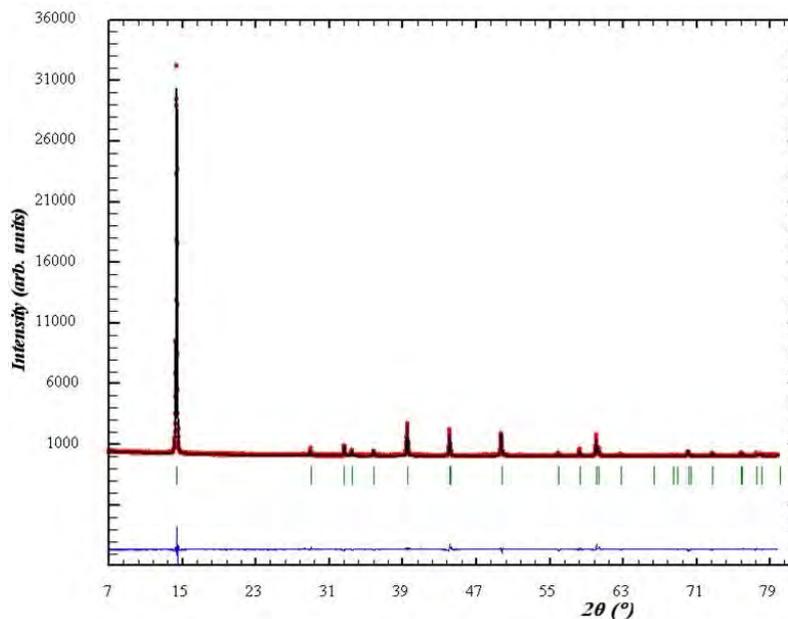
Abbildung 102: Kristallstruktur von 2H-MoS<sub>2</sub>.

Abbildung 103: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von 2H-MoS<sub>2</sub> mit graphisch dargestellten Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$ . Rot: gemessene Intensität; schwarz: berechnetes Profil; blau: Differenzkurve; grün: Positionen der theor. Reflexlagen von 2H-MoS<sub>2</sub>.

Im Temperaturbereich von 800 °C bis 1250 °C bildet sich kubisches  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N mit  $\delta$ -MoN (verz. NiAs-Strukturtyp) als Nebenphase (Abbildung 104). Die Elementaranalyse ergab einen Sauerstoffgehalt von 7,4 m% und einen Stickstoffgehalt von 9,6 m% (Gemenge aus 70 %  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N; 30 %  $\delta$ -MoN).

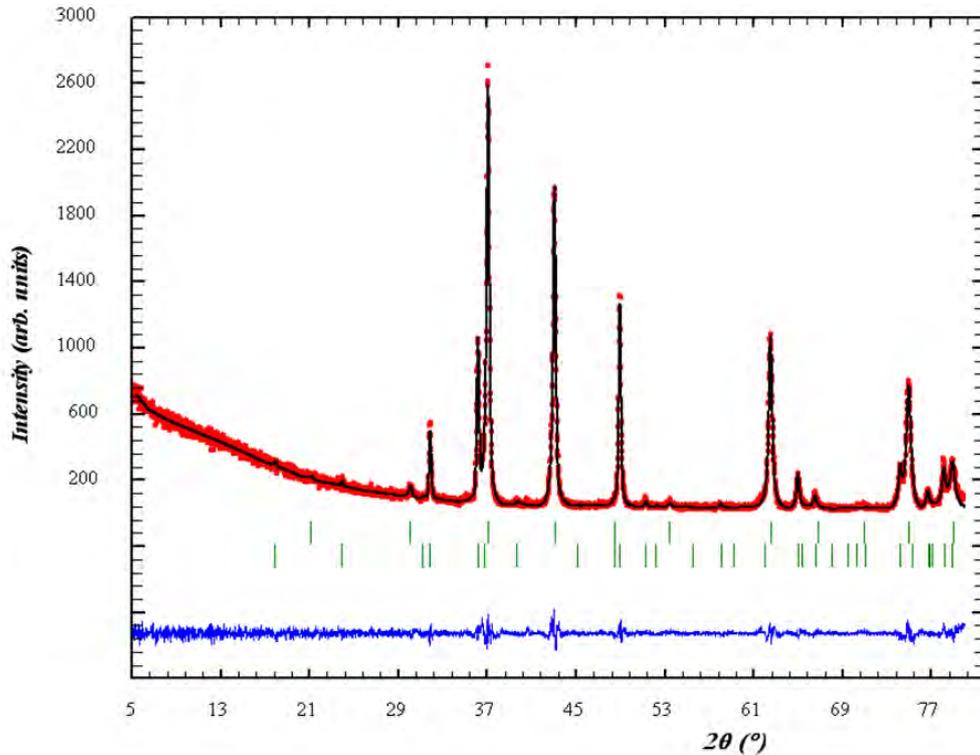


Abbildung 104: Röntgenpulverbeugungsdiagramm von kubischem Mo(O,N) mit Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Grün (oben): Positionen der theor. Reflexlagen von Mo(O,N); grün (unten): Positionen der theor. Reflexlagen der Nebenphase Mo<sub>2</sub>(O,N).

#### 5.4.5 Anhang zu Kapitel 3.5.12

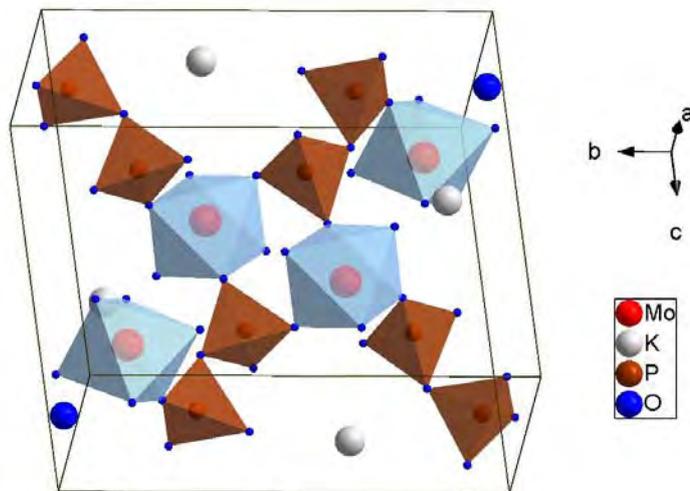


Abbildung 105: Kristallstruktur von KMoO(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

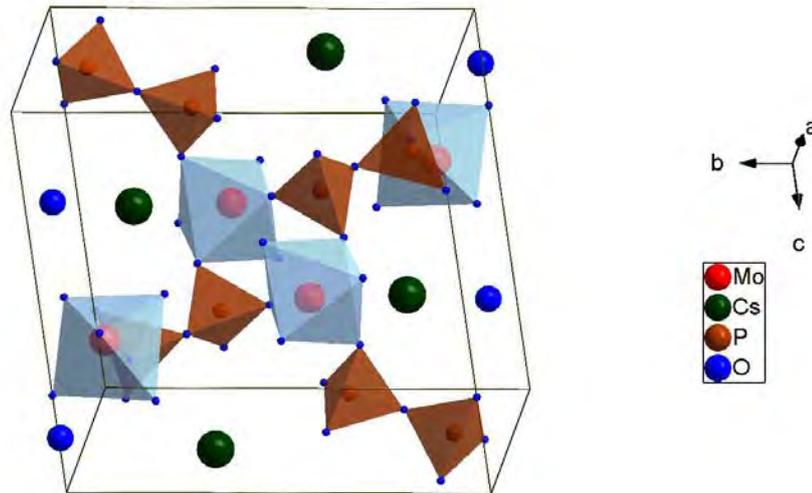


Abbildung 106: Kristallstruktur von CsMoO(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

## 5.5 Danksagung

Ich möchte mich bei den folgenden Personen bedanken, ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

Herrn Prof. Dr. Martin Lerch für die doktorväterliche Führung sowie neben der ständige Diskussionsbereitschaft den Einsatz des gesamten Lerch'schen Netzwerkes zur Strukturlösung.

Herrn Prof. Dr. Thorsten Ressler (TU Berlin) und seinem Arbeitskreis, insbesondere Herrn Dipl.-Chem. Sven Kühn und Frau Dr. Anke Walter für katalytische Messungen, Herrn Dipl.-Phys. Alexander Müller für XAS-Messungen sowie Prof. Dr. Thorsten Ressler für die Auswertungen.

Herrn Dr. Hans Boysen (Ludwig-Maximilians-Universität München) für die zahlreichen kristallographischen Schritte zur Strukturlösung sowie die Durchführung der Neutronen- und Synchrotronmessungen.

Herrn Dr. Gerhard Miede (TU Darmstadt) für die ausführlichen TEM-relevanten und kristallographischen Diskussionen und Lösungsansätze.

Frau Dr. Ute Kolb (Johannes Gutenberg Universität Mainz) und ihrem Arbeitskreis, insbesondere Frau Dr. Tatiana E. Gorelik und Frau Dr. Galina Matveeva für Präzessions-TEM-Messungen und Auswertungen.

Herrn Prof. Dr. Rainer Pöttgen (Westfälische Wilhelms-Universität Münster) und Herrn Dr. Wilfried Hermes für die Messungen zum Magnetismus.

Den Mitarbeitern der ZELMI, Herrn Dipl.-Ing. Jörg Nissen, Herrn Dipl.-Ing. Sören Selve und Herrn TS François Galbert.

Dem Exzellenzcluster UniCat für die finanzielle Unterstützung und den Kooperationspartnern des gesamten Projekts.

Frau Dipl.-Ing. Ulrike Kolm für die Zusammenarbeit bei dem HS-MoO<sub>3</sub>-Projekt.

Herrn Dr. Stefan Berendts und Frau Dr. Alexandra Stork für die grundlegenden Ideen der Syntheseweiterentwicklungen.

Herrn Dipl.-Chem. Dominik Weber für die Unterstützung bei der Synthese der Molybdänoxide.

Herrn Dr. Suliman Nakhal, Herrn Dr. Stefan Berendts und Frau Dr. Elisabeth Irran für die Hilfe bei kristallographischen Fragen.

Frau Brigitte Hahn und Herrn Dipl.-Chem. Alexander Schmidt für die elementaranalytischen Untersuchungen und STA.