

Abstract

An efficient direct functionalization of light alkanes is highly desirable to achieve a more sustainable raw material usage in chemical industry. Our knowledge of heterogeneous selective alkane oxidation catalysts is still largely based on empirical concepts. There is growing evidence that in addition to the traditional (local) concepts the underlying bulk electronic structure should be considered. The aim of this thesis is to further extend current understanding of the selective alkane oxidation over vanadium-based transition metal oxides. Within the framework of a redox mechanism, the role of charge transfer and charge transport in vanadia oxides was investigated under catalytic operation conditions.

For this reason, contact-free electrical conductivity or complex permittivity measurements based on the microwave cavity perturbation technique (MCPT) were performed, which enables the non-invasive and highly sensitive investigation of semiconducting powder catalysts under *operando* conditions. Complementary techniques like near-ambient pressure XPS and resonant photoemission spectroscopy, NEXAFS spectroscopy, or UV-Vis spectroscopy were applied to get additional information about the surface electronic structure and surface composition and the redox response of the catalysts to different gas atmospheres.

Non-stoichiometric V_2O_{5-x} showed reversible changes in the vanadium oxidation state in *n*-butane- and O_2 -containing gas atmospheres, which were not restricted to the surface. A band gap peak caused by occupied V 3d levels adapted to the different gas feeds as was clearly demonstrated by resonant photoemission spectroscopy (resPES). This indicates that a redox mechanism is indeed operative over V_2O_{5-x} , but unlike in the selective catalysts VPP or MoVTeNb-oxide also deeper layers may contribute. Different decay channels contribute to the resPES spectra, which were likewise affected by the treatment of the sample in different gas feeds.

A comparative study on V_2O_{5-x} and VPP in the oxidation of *n*-butane to maleic anhydride was performed. The electrical conductivity was shown to be a sensitive function of the local chemical potential and closely linked to the catalytic reaction at the surface being also affected by the reactant conversion level. Although many factors are likely contributing to the selectivity or the activity of a partial oxidation catalyst, non-local electronic properties are part of the phenomenon. The following parameters were identified: (i) the conductivity of V_2O_{5-x} is ~ 50 times higher compared to VPP under isothermal and iso-conversion conditions, (ii) the apparent activation energy of conduction (E_c) of V_2O_{5-x} is four to eight times lower than the one of VPP, (iii) the extent of the conductivity/permittivity change with varying conversion levels under isothermal conditions (i.e., with the number of exchanged electrons during the reaction) is much greater in V_2O_{5-x} . A stable catalytic performance retaining a high selectivity is related to low conductivity changes at various conversion levels and a “stable” surface layer.

These conclusions could further be extended to the mixed-metal MoV-oxide in the orthorhombic M1 phase, whose semiconducting properties were studied in the selective oxidation of ethane, propane, and *n*-butane. Furthermore, MoV-oxide was found to exhibit p-type semiconducting behavior contrary to MoVTeNb-oxide (M1)^[1] as seen in a reversed conductivity response. The thus changed availability of either free holes or electrons may have an influence on their respective catalytic performance. The addition of steam to the propane oxidation feed leads to an enhanced acrylic acid formation. It further resulted in the modification of the surface termination and a significant decrease of the work function by 0.2 eV. This may rationalize the conductivity or permittivity decrease in the wet propane oxidation feed, which was observed at the same time and is probably not caused by a change in the charge carrier density. Also, the simultaneously changed chemical potential of the gas phase including the changed product distribution (increased selectivity) is suggested to be intricately linked to the conductivity/permittivity response.

Taken together, the findings of this thesis show the relevance of electronic properties for the catalytic performance of heterogeneous selective oxidation catalysts.

Zusammenfassung

Im Hinblick auf eine nachhaltige Nutzung von Rohmaterialien in der chemischen Industrie ist eine effiziente direkte Funktionalisierung von kurzkettigen Alkanen erstrebenswert. Unser Verständnis von heterogenen selektiven Oxidationskatalysatoren basiert größtenteils noch auf empirischen Konzepten. Zusätzlich zu den traditionellen (lokalen) Konzepten sollte auch die zugrundeliegende elektronische Struktur des Volumens („bulk“) berücksichtigt werden. Ziel dieser Arbeit ist es, das derzeitige Verständnis von der selektiven Oxidation von Alkanen über Vanadium-basierten Übergangsmetalloxiden zu verbessern. Die Rolle des Ladungstransfers und -transports (im Rahmen eines Redox-Mechanismus) wurde unter katalytischen Reaktionsbedingungen untersucht.

Kontaktlose elektrische Leitfähigkeits- oder komplexe Permittivitätsmessungen basierend auf der Mikrowellenresonator-Störungstechnik (MCPT) wurden durchgeführt, welche eine nichtinvasive und hochempfindliche Untersuchung von halbleitenden Pulverkatalysatoren unter *operando* Bedingungen ermöglicht. Ergänzend wurde Röntgenphotoelektronenspektroskopie nahe Umgebungsdruck (NAP-XPS) und resonante Photoelektronenspektroskopie (resPES), NEXAFS und UV-Vis Spektroskopie verwendet, um Informationen über die elektronische Struktur und Oberflächenzusammensetzung und über das Redox-Verhalten der Katalysatoren zu bekommen.

Nicht-stöchiometrisches V_2O_{5-x} hat reversible Änderungen des Vanadium-Oxidationszustands in *n*-Butan- und O_2 -haltigen Gasatmosphären gezeigt, die nicht auf die Oberfläche beschränkt waren. Ein Peak in der Bandlücke (besetzte V 3d Niveaus) hat gasphasenabhängige Änderungen gezeigt, wie durch resPES verdeutlicht wurde. Das weist darauf hin, dass in der Tat ein Redox-Mechanismus über V_2O_{5-x} wirksam ist, aber im Gegensatz zu den selektiven Katalysatoren VPP oder MoVTeNb-Oxid auch tiefere Schichten beitragen können. Die resPES Zerfallskanäle wurden ebenfalls durch die Behandlung der Probe in verschiedenen Gasgemischen beeinflusst.

Es wurde eine Vergleichsstudie über V_2O_{5-x} und VPP in der Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit, die auch durch den Umsatzgrad der Reaktanden beeinflusst wurde, eine sensitive Funktion des lokalen chemischen Potentials ist und eng verbunden mit der katalytischen Reaktion auf der Oberfläche. Obwohl wahrscheinlich viele Faktoren zu der Selektivität oder Aktivität eines partiellen Oxidationskatalysators beitragen, sind nicht-lokale elektronische Eigenschaften Teil des Phänomens. Die folgenden Parameter wurden identifiziert: (i) die Leitfähigkeit von V_2O_{5-x} ist ~ 50 -mal höher als die von VPP unter isothermen Bedingungen und bei gleichem Umsatz, (ii) die scheinbare Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit (E_c) von V_2O_{5-x} ist vier- bis achtmal kleiner als die von VPP, (iii) das Ausmaß der Leitfähigkeits-/Permittivitätsänderung bei verschiedenen Umsätzen unter isothermen Bedingungen (d.h. mit der Anzahl an ausgetauschten Elektronen während der Reaktion) ist viel größer in V_2O_{5-x} . Eine stabile katalytische Leistung unter Beibehaltung einer hohen Selektivität ist mit einer kleinen Leitfähigkeitsänderung bei verschiedenen Umsätzen verbunden und mit einer „stabilen“ Oberflächenschicht.

Diese Schlussfolgerungen konnten auf das Mischmetalloxid MoV-Oxid in der orthorhombischen M1 Phase erweitert werden, dessen Halbleitereigenschaften in der selektiven Oxidation von Ethan, Propan und *n*-Butan untersucht wurden. Zudem lässt die entgegengesetzte Leitfähigkeitsantwort von MoV-Oxid verglichen zu MoVTeNb-Oxid (M1)^[1] den Schluss zu, dass MoV-Oxid ein p-Halbleiter ist. Die unterschiedliche Verfügbarkeit von entweder freien Löchern oder Elektronen kann sich auf deren jeweilige katalytische Leistung auswirken. Der Zusatz von Wasserdampf zu einem Propanoxidationsgemisch erhöht die Produktion von Acrylsäure. Des Weiteren führt er zu einer Modifikation der Oberflächenterminierung und zu einer signifikanten Abnahme der Austrittsarbeit um 0.2 eV. Das könnte die Abnahme der Leitfähigkeit in dem nassen Gasgemisch begründen, die wahrscheinlich nicht auf eine Änderung der Ladungsträgerdichte zurückzuführen ist. Das gleichzeitig veränderte chemische Potential der Gasphase inklusive der veränderten Produktverteilung (Selektivität) trägt ebenfalls zur Leitfähigkeits-/Permittivitätsänderung bei.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit die Bedeutung von elektronischen Eigenschaften für die katalytische Leistung von heterogenen selektiven Oxidationskatalysatoren.