

DOI: 10.1002/ange.201410738

Review

Heterogene Katalyse

Heterogene Katalysatoren -- fundamental betrachtet

*Prof. Dr. Robert Schlögl**^[a]

[a] Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4--6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-mail: acsek@fhi-berlin.mpg.de
<http://www.fhi-berlin.mpg.de>
Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion
Stiftstraße 34--36, 45470 Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)
<http://www.cec.mpg.de>

Aufklärungsarbeit: Das Verständnis von heterogenen Katalysatoren baut auf ein Standardmodell der Grenzflächenkatalyse auf, das aus der Oberflächenphysik und der Theorie entwickelt wurde. Dieses Modell hat erhebliche Lücken im Bezug auf die Übertragung von Wissen auf Hochleistungskatalysatoren, und Ansätze zur Überwindung dieser Lücken werden in diesem Aufsatz vorgeschlagen.

Heterogene Katalyse

Heterogene Katalyse

Oberflächenchemie

Reaktionskinetik

Ein heterogener Katalysator ist ein Funktionsmaterial, das mit seinen Reaktanten unter Reaktionsbedingungen kontinuierlich aktive Zentren erzeugt. Diese Zentren verändern die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen der an sie gebundenen

Reaktanten, ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes dieser Stoffe zu verändern.

And yet it is only by studying function that we can understand function, so that the kinetic aspect must be allowed to retain its place and assigned its part in the unravelling of the great mystery.

C. N. Hinshelwood, 1947

Vermesse das Messbare und mache das nicht Messbare messbar.

Galileo Galilei

1. Einleitung

Katalyse ist die Wissenschaft und die Technologie von der Beeinflussung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Ein Katalysator ist ein Stoff, der den Weg einer chemischen Reaktion verändert, ohne dabei verbraucht zu werden. Damit vermag eine kleine Stoffmenge Katalysator eine große Stoffmenge an Reaktanten umzusetzen. Dies geschieht bevorzugt bei mildereren Bedingungen, als für die stöchiometrische Reaktionsführung erforderlich wären. Kann bei der Reaktion mehr als ein Produkt entstehen, so verändern Katalysatoren die Verteilung der Produkte gegenüber der Verteilung bei stöchiometrischer Umsetzung und erlauben so die Steuerung der Selektivität einer chemischen Reaktion.

In wenigen Fällen resultiert aus einer chemischen Reaktion nur ein Produkt. Hier wünscht man sich eine Beschleunigung der Reaktion und eine Reduktion des notwendigen Energieaufwandes, möglichst bis herunter zur thermodynamisch vorgegebenen Energiedifferenz zwischen Edukt und Produkt. Typische Beispiele sind die Synthese von Ammoniak aus den Elementen,

die Oxidation von SO_2 zu SO_3 und Oxidation von CO zu CO_2 . In der überwiegenden Zahl von Reaktionen sind mehrere Reaktionsprodukte möglich. Dann würde eine Beschleunigung der Reaktion zur bevorzugten Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes führen. Eine Familie von derartigen Anwendungen sind Totaloxidationen von Kohlenwasserstoffen zur Energiegewinnung oder zur Reinigung von Abgasen und Wasser. Wiederum bei der überwiegenden Anzahl von Reaktionen wünscht man sich allerdings nicht das thermodynamisch stabile Produkt, sondern ein weniger stabiles Produkt, das oft sogar weniger stabil ist als das Edukt. Dann hat der Katalysator zwar die Aufgabe, die Edukte schnell zu aktivieren, aber deren Reaktion zu den thermodynamisch bevorzugten Produkten zu verlangsamen und die Bildung der weniger stabilen Produkte zu ermöglichen. Diese sollen möglichst vom Katalysator nicht weiter aktiviert werden, obgleich dieser so potent sein muss, dass er die stabileren Edukte aktivieren kann. Katalysatoren sollen also oftmals Reaktionen unterbinden, um zu den gewünschten Produkten zu gelangen. Die Auffassung, dass Katalysatoren Reaktionen immer beschleunigen, ist unzutreffend.

Dies wird aus Tabelle 1 offensichtlich, in der einige Reaktionen nach ihren Standardreaktionsenthalpien für die gewünschte Reaktion und für die unerwünschte, aber thermodynamisch begünstigte Totaloxidation geordnet sind. In allen Fällen ist das Reaktionsprodukt zudem weniger stabil als sein Edukt. Die Tabelle vereint oxidative Dehydrierungen mit dem Zwangsprodukt Wasser mit Oxidationsreaktionen, die mit und ohne Zwangsprodukt ablaufen. Man beachte die Additivität der Wärmetönung für die Totaloxidation, die, wenn das Molekül

einmal aktiviert ist, mit zunehmender Molekülgröße eine enorme Triebkraft entfaltet.

Die Tabelle verdeutlicht die enorme Herausforderung, solche Prozesse effektiv durchzuführen. Dies gilt sicher für die Selektivität des Katalysators, aber auch für die Reaktionstechnik, welche die erhebliche Wärmetönung unschädlich abführen, aber gleichzeitig auch weiter nutzbar machen muss, wenn man an einen insgesamt nachhaltigen Prozess denkt.

Alle Prozesse aus Tabelle 1 sowie der allgemeine Fall einer chemischen Reaktion umfassen mehrere Teilschritte, die nacheinander oder parallel ablaufen und ein Reaktionsnetzwerk bilden. Jeder Teilschritt ist im Sinne der chemischen Kinetik bereits eine Abfolge von Elementarreaktionen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass sie die Veränderung nur einer chemischen Bindung im System beschreiben. Die Aufteilung einer Bruttoreaktion in Teilschritte ermöglicht es, den Verlauf einer chemischen Reaktion so zu beschreiben, dass alle Zwischenschritte mit ihren kinetischen Parametern (Frequenzfaktor, Aktivierungsenergie) in einen mikrokinetischen Mechanismus^[1] integriert werden können. Leider verfügen wir nur über wenige mikrokinetische Modelle.^[2] Selbst wenn diese existieren, stellt sich heraus, dass komplexe Kinetiken^[3] hinter den vergleichsweise einfachen angenommenen Mechanismen stecken. Man kann von unterschiedlichen Anfangsparametern und andersartigen Reaktionsmechanismen ausgehen und dennoch dieselben makrokinetische Beobachtungen gut anpassen. Daher muss man davon ausgehen, dass es keine zwingende Analyse kinetischer

Daten im Hinblick auf den zugrundeliegenden Mechanismus^[4] gibt. Nützlich wäre es allerdings, wenn man bei der Anpassung der Parameter an die Beobachtungen einige Grundlagen der physikalischen Chemie beachten würde; die Annahme der Bildung von Peroxid aus Sauerstoff als spontane Reaktion ohne Aktivierungsenergie^[1b] wäre beispielsweise einer kritischen Überprüfung wert.

Wenn es keine eindeutige Beziehung von Kinetik und Mechanismus mit einer Vorhersagefähigkeit für Bedingungen des günstigen Ablaufs einer Reaktion und für die Natur des aktiven Zentrums gibt, so mag die Erwartung^[5] übertrieben sein, mithilfe eines postulierten Mechanismus einer nach dem Formelumsatz einfachen Reaktion einen Katalysator so zu entwerfen, dass man einen günstigen Reaktionsverlauf^[6] erhält. Dies wäre erforderlich, wenn wir, wie gerne postuliert wird,^[7] einen Katalysator "maßschneidern" könnten.

Der Fortschritt in der theoretischen Chemie kann hier eventuell eine neue Lage schaffen. Es gibt vielfältige Unsicherheiten in der Analyse von katalytischen Experimenten, seien sie an Hochleistungskatalysatoren oder an Modellsystemen erfolgt. Diese werden im vorliegenden Aufsatz noch beschrieben werden. Solche Unsicherheiten, oft mit den Begriffen "Materiallücke", "Komplexitätslücke" oder "Drucklücke" umschrieben, erschweren die mikrokinetische Analyse,^[1a, 2f, 8] die immer mit dem Problem einer chronischen Unterbestimmtheit des mathematischen Modells auskommen muss. Eine vollständig Ab-initio-Modellierung einer chemischen Reaktion^[9] mit einem strukturellen und einem mikrokinetischen Teil, die beide als Funktion des chemischen Potentials der Reaktion und bei

endlichen Temperaturen das Geschehen beschreiben,^[10] könnte einen Referenzpunkt für den Entwurf katalytischer Prozesse liefern. Allerdings müssen bei der praktischen Realisierung solch einer vollständigen theoretischen Beschreibung zahlreiche Hürden in der Wahl der Methoden^[11] und Parameter^[12] überwunden werden. Trotzdem darf erwartet werden, dass die bisherigen Ergebnisse^[10c, 13] sich zu einem wesentlichen Beitrag^[14] in der Katalysewissenschaft entwickeln. Aus experimenteller Sicht wäre die Berechnung observabler Eigenschaften der dabei resultierenden Katalysatormodelle neben den kinetischen Parametern sehr hilfreich für die Konstruktion einer Brücke zwischen Theorie und Experiment.

Meist benutzen wir mechanistische Vorstellungen zur interpretatorischen Unterlegung einer kinetischen Modellierung, die auf makrokinetischen Beobachtungen beruhen. Diese Daten und ihre numerische Anpassung an ein mathematisches Modell^[2i, 15] sind gut geeignet, um nahe des Parameterraumes der Beobachtung Aussagen über Parameter des Prozesses, seine Skalierung in andere Maßstäbe und Auslegungen von chemischen Apparaten zu treffen. Wesentlich schwieriger ist es, mechanistische Konzepte und Beobachtungen an nicht-reagierenden Modellsystemen mittels der Methode der mikrokinetischen Modellierung^[1a, 8, 16] für Voraussagen des Verhaltens unter hoher Produktivität zu nutzen. Für Grenzflächenprozesse wurde diese Verknüpfung^[16] mit einer gewissen Vorhersagekraft in einigen Fällen erzielt,^[17] eine allgemeine Methodik, wie sie in der molekularen Katalyse angewendet wird, findet man in der heterogenen Katalyse nicht.

Um im allgemeinen Fall einer Reaktion mit mehreren Produkten zum gewünschten Produkt zu gelangen, kann man einen Katalysator substratspezifisch gestalten, sodass er nur mit genau einem Bestandteil des Reaktionsnetzwerkes reagieren kann. Dann erhält man sehr hohe Selektivitäten und schnelle Reaktionsabläufe, weil der Katalysator nur einen Schritt beschleunigen muss. Allerdings benötigt man für jeden Teilschritt des Reaktionsnetzwerkes, der nicht spontan verläuft, einen eigenen Katalysator. Große Reaktionsnetzwerke erfordern hochkomplexe Architekturen, um die nötige Vielfalt von katalytischen Wirkungen bei einem begrenzten Parameterraum von Reaktionsbedingungen zu erzielen. Dieses Prinzip finden wir in der belebten Natur. Enzyme^[18] sind komplexe molekulare Katalysatoren, die zumeist sehr substratspezifisch einen Reaktionsschritt in den großen Netzwerken der Chemie des Lebens bewirken. Die extreme Spezifität der Enzyme,^[19] die nebeneinander in gemeinsamer Reaktionsumgebung arbeiten, ergibt sich aus ihren komplexen hierarchischen Strukturen, die aus einer begrenzten Bibliothek von Elementen und Basisstrukturen gebildet werden. In der metallorganischen Katalyse^[20] gehen wir einen anderen Weg und benutzen vergleichsweise einfache Geometrien von Katalysatoren, die durch eine sehr großen Anzahl von unterschiedlichen Ligandensystemen ihre spezifische Reaktivität erhalten.

Alternativ zur Substratspezifität können Katalysatoren reaktionsspezifisch arbeiten. Sie lassen eine Folge von Reaktionen zu, sind aber derart gestaltet, dass sie die sich bildenden Zwischenprodukte weniger fest binden als das Edukt und somit durch Unterbrechung des Kontaktes Katalysator--Reaktant an einer bestimmten Stelle der Reaktionsfolge das

gewünschte Produkt freisetzen und das Netzwerk unvollendet lassen. Dieses Gestaltungsprinzip erfordert eine hochgenaue Einstellung der Wechselwirkung Katalysator--Reaktant durch eine Adaption dieser Wechselwirkung an den Reaktionsfortschritt: Das unreaktive Edukt wird stark gebunden, seine Umsetzung schwächt die Bindungskraft des Katalysators. Wir sprechen von adaptiven Katalysatoren. Diese werden oft in der Technik der chemischen Industrie eingesetzt. Scharfe Reaktionsbedingungen sorgen dafür, dass die Änderungen der Katalysator-Substrat-Wechselwirkung, die sich durch die Adaption des Katalysators erzielen lassen, eine schnelle Wirkung auf die Bildung und Trennung der chemischen Bindung zwischen Katalysator und Reaktant ausüben.

Wir erkennen, dass die Wirkung eines Katalysators immer eine chemische Wechselwirkung mit den Reaktanten erfordert. Diese wird um so spezifischer sein müssen, je mehr Reaktionsmöglichkeiten sich aus der Aktivierung der Edukte ergeben. In jedem Fall ist die Auffassung unzutreffend, dass ein Katalysator nicht mit den Reaktanten wechselwirkt, selbst wenn er sich nicht verbraucht.

Damit sind wir bei einer weiteren Eigenschaft von Katalysatoren. Sie sind in der Lage, ihre Wirkung auf Reaktanten mehrmals auszuüben und somit einen überstöchiometrischen Umsatz zu erzielen. Die Wirkung eines Katalysators ist um so besser, je größer dieser überstöchiometrische Faktor in Bezug auf das gewünschte Produkt pro Zeiteinheit ist: Man bezeichnet ihn als "leistungsstark" oder "aktiv". Um eine beobachtbare Produktion in einer chemischen Reaktion zu bewirken, welche eine Auslenkung aus

dem chemischen Gleichgewicht des Systems darstellt, muss der Katalysator selbst auch eine Abweichung vom chemischen Gleichgewicht seiner Struktur aufweisen. Diese Abweichung kann fest in die Struktur des Katalysators eingeprägt sein, dann ist der Katalysator als Substanz nicht im chemischen Gleichgewicht. Es bedarf einer kinetischen Stabilisierung, wenn der Ungleichgewichtszustand trotz Beteiligung an chemischen Prozessen nicht in seinen Gleichgewichtszustand übergeht, sondern in vielfachen Reaktionswiederholungen erhalten bleibt. Wir haben einen statischen Katalysator vor uns.

Alternativ kann sich der Nichtgleichgewichtszustand immer wieder neu bilden. Dann sprechen wir von chemischer Dynamik^[21] als Ursache der Ausbildung aktiver Zustände aus einer im Mittel stabilen Struktur eines Katalysators. Realisation solcher Systeme können Komplexbildungsgleichgewichte, Fluktuationen um eine stabile mittlere Struktur oder Phasenübergänge in bistabilen Bereichen sein. Oszillierendes kinetisches Verhalten^[21], 22] in makroskopischen Systemen ist ein deutliches Indiz, dass derartige dynamische Prozesse in der Katalyse mit molekularen wie festen Grenzflächen eine Rolle spielen.

Man erwartet, dass sich die Leistungsfähigkeit eines Katalysators mit dem Grad der Abweichung seiner Struktur vom Gleichgewicht während eines katalytischen Zyklus korrelieren lässt. Allerdings wird diese Abweichung die Stabilität des Katalysators und damit die Lebensdauer seiner Wirkung beeinflussen. Es ist daher nicht möglich, einen sehr leistungsfähigen Katalysator über sehr lange Zeiträume zu

nutzen. Die beiden gewünschten Eigenschaften widersprechen sich mit der Folge, dass als eine wesentliche Aufgabe des Entwurfes von Katalysatoren ein Kompromiss zwischen den wichtigsten Eigenschaften des Systems gefunden werden muss.

Die Realisierung dieses Kompromisses kann innerhalb unterschiedlicher Architekturen erfolgen. Dabei gilt, dass nicht die gesamte Stoffmenge des Katalysators aktiviert sein muss. Es genügt, wenn durch das zeitweise Zusammengehen von stabilen Komponenten aus der Matrix des Systems ein hochenergetischer Zustand gebildet wird, den wir als "aktives Zentrum" bezeichnen. In der molekularen Katalyse sind Austauschgleichgewichte zwischen Liganden dafür charakteristische Prozesse. In der heterogenen Katalyse kennen wir Reaktionen der Reaktanten mit dem unaktivierten "Vor-Katalysator", die erst bei kritischen chemischen Potentialen ablaufen und daher für die Ausbildung von "Druck- und Materiallücken" zwischen Experimenten unter geringem Druck und solchen unter praktischem Arbeitsdruck verantwortlich sind.

Man kann eine geringe strukturelle Instabilität für eine allerdings schwache katalytische Wirkung über lange Zeit nutzen. Prototypisch ist die Nutzung einer Grenzfläche, die als abrupte Änderung der Bindungsverhältnisse in einer festen Phase ausgebildet wird. Auch ein stabiles Molekül, das durch Fluktuationen etwa einer Solvathülle zeitweise einen freien Koordinationsplatz für das Substrat bildet, wäre eine Realisation, ebenso wie die Dissoziation eines Ionenpaars. Eine oft genutzte Alternative ist die Stabilisierung einer reaktiven lokalen Struktur in erheblicher Verdünnung ("geometric site isolation") an oder in der Matrix einer

Trägerstruktur.^[6, 23] Dies kann beispielsweise eine Stufe auf einer Oberfläche^[2g, 24] oder ein Gitterdefekt in der Oberfläche^[25] sein, welche man entweder spontan durch die kinetischen Details der Synthese oder planvoll durch Dotieren der Matrixstruktur^[23d, 26] erzeugt. Grenzflächen können weiter als Träger für Nanostrukturen oder molekulare aktive Komponenten dienen. Diese sehr oft genutzte Variante^[27] ist trotz ihrer konzeptionellen Einfachheit in Synthese^[28] und Interpretation sehr anspruchsvoll, auch weil eine eindeutige Unterscheidung^[29] in die Wirkung von Träger und Aktivkomponente nicht möglich ist. Dieses Thema alleine ist zentral in der heterogenen Katalyse,^[27a, 30] wie man an den Beispielen der Goldkatalyse^[31] oder der Nutzung von Polyoxometallaten^[32] erkennen mag und kann hier nicht weiter ausgeführt werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Nutzung eines strukturell dynamischen Stoffes. Dort bewirken Schwankungen um eine stabile mittlere Struktur kurzzeitig und nicht vorhersagbar das Auftreten instabiler aktiver Grenzstrukturen. Diese Alternative dürfte sehr häufig genutzt werden, allerdings ist sie selten gezielt erzeugt, sondern sie entsteht vielmehr durch die chemische Dynamik^[33] von Katalysatorvorläufern unter den Bedingungen^[21a, 34] ihres Einsatzes. Der Autor merkt an, dass der Begriff "chemische Dynamik" vielfältig in der Literatur gebraucht wird^[35] und daher im Folgenden weiter ausgeführt werden wird.

Als wesentliche Konsequenz ergibt sich daraus, dass die Suche nach derartigen aktiven Zentren nicht erfolgreich sein kann, wenn man sie in Abwesenheit der Reaktanten durchführt.

Praktisch gesprochen können wir solche Systeme nur in situ^[36] charakterisieren.

Schließlich kann man Reparaturmechanismen einsetzen, um eine desaktivierte lokale Struktur durch Austausch von beschädigten Bestandteilen mittels Selbstorganisation wieder zu aktivieren. In der homogenen Katalyse ist dies einfach durch Ligandenaustauschreaktionen möglich. Eine heterogene Variante ist die Freilegung tieferer Schichten einer aktiven Substanz durch Ablösung der beschädigten oberflächlichen Schicht. Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis^[37] eignen sich dafür besonders, weil ihr Oxidationsprodukt CO₂ gasförmig ist.

Wir erkennen eine Vielzahl von unterschiedlichen funktionalen Konzepten, die wir für die Synthese eines Katalysators nutzen können. Leider ist die Analyse dieser Konzepte in einem funktionierenden System sehr oft schwierig oder nicht durchgeführt. Wir nutzen vielmehr die Konzepte durch empirisches Auffinden, was eine gezielte Anpassung oder gar eine Verbesserung unmöglich macht.

2. Was wir zu untersuchen haben

Katalyse bedarf zu ihrer Erklärung einer Analyse auf mehreren Skalen von Raum und Zeit. Die Ursache für die Notwendigkeit einer Mehrskalenbetrachtung liegt in dem großen Multiplikator zwischen dem Geschehen an einzelnen Molekülen, das uns als Grundlage einer mechanistischen Erklärung interessiert, und dem chemisch beobachtbaren Geschehen selbst in einem kleinen Laborreaktor. Wir beobachten dort typischerweise das Verhalten von 10²⁰ einzelnen Reaktionsabläufen und wollen dieses durch das Verständnis des Verhaltens einzelner Moleküle beschreiben. Durch den sehr

großen Skalenfaktor treten zwei grundsätzliche Herausforderungen für die Analyse auf. Einmal müssen wir alle notwendigen Teilschritte einer Reaktion betrachten, also neben dem atomaren Geschehen auch den Transport von Energie und Stoffen. Zum anderen wird bei derart vielen parallelen Prozessen eine Verteilung der Eigenschaften von relevanten Strukturen auf jeder Größenskala wirksam. Die Eindeutigkeit der Zuordnung von Struktur und Funktion auf rein atomarer Skala schwimmt daher und müsste durch eine statistische Betrachtung ersetzt werden. Damit wird die Identifizierung der "typischen" relevanten Struktur für jeden Teilschritt eine schwierige Aufgabe.

Da wir sehr unterschiedlich gut gerüstet sind, Strukturen auf unterschiedlichen Größen- und Zeitskalen zu analysieren, leiden wir weiter unter erheblichen Unschärfen in der Definition der Bedingungen, unter denen wir eine Reaktion betrachten. Ein Beispiel dafür ist die Auflösung, mit der wir die energetischen Verhältnisse am Ort einer Reaktion betrachten können. Starke Wechselwirkungen von der Stärke kovalenter Bindungen bis zu etwa dem Energiegehalt der Schwingungen der beteiligten Moleküle können wir gut^[24b, 38] experimentell und theoretisch beschreiben. Dispersive und langreichweitige schwache Wechselwirkungen sind uns weniger gut zugänglich,^[39] und wir neigen dazu, sie zu ignorieren, mit dem Argument, dass sie zur gesamtenergetischen Betrachtung einer Reaktion nicht wesentlich beitragen. Abbildung 1 zeigt mit dem schematischen Energieprofil durch eine allgemeine Reaktion, dass dies nicht zutreffen muss und dass der Parameter "Energieintensität" eines Teilschrittes nicht zur Beurteilung seiner Bedeutung taugt.

Abbildung 1 deutet weiter an, dass die Regeneration des aktiven Zentrums essentiell für die katalytische Funktion ist und daher einer ebenso großen Aufmerksamkeit bedarf wie die Umsetzung der Reaktanten miteinander. In Abbildung 1 B ist eine grobe Übersicht über die raum-zeitlichen Dimensionen einer heterogenen Reaktion gegeben, die zu überblicken sind, wenn man das Verhalten eines makroskopischen Reaktors mit dem molekularen Geschehen am aktiven Zentrum korrelieren will. Man bekommt ein Gefühl für die Größe der "Lücken", die zu schließen sind. Abbildung 1 B deutet weiter an, dass die Behandlung der Teilschritte, die wir für die Umsetzung einer chemisch beobachtbaren Stoffmenge benötigen, zwischen den Disziplinen der chemischen Reaktionstechnik und der physikalischen Chemie aufgeteilt sind, obgleich nur ihre gesamthafte Beschreibung^[13b, 40] die Analyse einer katalytischen Reaktion zulässt.

Die praktische Bedeutung der Katalyse für die Bereitstellung von Struktur- und Funktionsmaterialien^[41] und für die Wandlung von Energieträgern^[42] lässt uns erwarten, dass wir die grundlegenden Konzepte soweit quantitativ durchdrungen haben, dass wir zumindest vorhersagen können, welche optimalen Möglichkeiten für die Durchführung einer Reaktion existieren und welche Materialien als Katalysatoren in Frage kommen. Nutzen wir dafür das ungeheuerere Faktenwissen und die daraus entstandenen Regeln, so dürfte diese Erwartung heute erfüllbar sein.

Wollen wir allerdings dies mit dem Anspruch einer wissenschaftsbasierten physikalischen Theorie tun, so sind wir bestenfalls in den Anfängen eines derartigen Zustandes. Das

Endziel des "Entwurfes" eines katalytischen Prozesses aus der Kenntnis seiner atomaren Details, etwa aus einer theoretischen Beschreibung heraus, ist noch in sehr weiter Ferne. Der Stand des Wissens dürfte derzeit sein, dass wir gerade beginnen, die Werkzeuge zu entwickeln, um diese Erwartungen zumindest für kleine Reaktionsnetzwerke zu erfüllen.

In Abbildung 2 ist solch ein kleines Reaktionsnetzwerk für die Aktivierung von Sauerstoff gezeigt. Es verbindet die Wissensgebiete der biologischen und technischen Energiespeicherung mit denen der Brennstoffzellen und denen der umweltschonenden Synthese von organischen Oxidationsprodukten. Während der biochemische Reaktionsweg gut aufgeklärt^[43] erscheint, sind wir in der Elektrochemie^[44] und bei der Synthese^[45] des reaktiven Wasserstoffperoxids noch erheblich entfernt von einer endgültigen Klärung des Reaktionsverlaufs, obgleich die Reaktionsmöglichkeiten übersichtlich sind. Für den Fall der Aktivierung von CO^[46] entsteht ein wesentlich komplexeres, aber immer noch einfaches Reaktionsnetzwerk, das ebenfalls noch viel Aufklärungsbedarf bereithält. Das Reaktionsnetzwerk der Aktivierung von Methan^[2b,i, 47] ist komplex und bei Weitem noch nicht aufgeklärt.

Katalyse ist ein Mitglied in der Wissens- und Technologiefamilie der Nanowissenschaften.^[27c] Trotz ihrer empirischen Reife,^[48] welche uns den größten Teil der (petro)-chemischen Industrie ermöglicht, ist die konzeptionelle Stärke der Katalyse sehr wenig weit entwickelt, wenn wir sie etwa mit Halbleitertechnologien^[49] vergleichen. Ein grundsätzlicher Unterschied ist, dass die Funktion von Halbleitern mit der Steuerung ihrer elektronischen Struktur alleine verbunden ist,

während die chemisch-geometrische Struktur fixiert bleibt. Bei der Katalyse dagegen greifen wir bei der Nutzung eines Katalysators zwangsläufig sowohl in die elektronische als auch die geometrische Struktur ein. Diese Funktionsmaterialien müssen also strukturell "plastisch" sein und zumindest Teile ihres atomaren Aufbaus reversibel verändern können. Sie sind dabei der Gefahr irreversibler molekularer Veränderungen ausgesetzt, die wir als Verlust der Wirksamkeit^[50] (Desaktivierung) feststellen. Die Vorstellung, dass ein einmal gebildetes aktives Zentrum immer wieder als dasselbe Zentrum reaktiviert werden muss, um von Katalyse zu sprechen, mag zwar auf statische Zentren im Grenzfall sehr geringer Umsätze zutreffen, gilt aber nicht für dynamische Zentren, die unter den Bedingungen der Hochleistungskatalyse wahrscheinlich sehr viel öfter anzutreffen sind als die statischen Zentren.

Während die Untersuchung von Halbleitern unter Funktionsbedingungen vielfältig möglich ist, gelingt uns die In-situ-Untersuchung^[21h,^51] von Katalysatoren bisher nur eingeschränkt. Ursprünglich wurden solche Untersuchungen begonnen,^[52] um zu klären, warum Katalysatoren nach Gebrauch sich in ihrer Struktur vom frischen Ausgangszustand unterscheiden.^[53] Sehr bald wurde jedoch erkannt,^[21a,^54] dass diese Methodik weit darüber hinausgehend den Einblick in reagierende Systeme der Katalyse eröffnen kann.

Derartige Untersuchungen verbinden eine Analyse von geometrischer oder elektronischer Struktur mit dem gleichzeitigen Nachweis der katalytischen Wirksamkeit. Daraus folgen erhebliche methodische Herausforderungen bei der Bestimmung struktureller Eigenschaften unter Bedingungen, die

sehr ungünstig für die Funktion der angewandten Untersuchungsmethode sind. Die Multiskalen-Eigenschaften des Verhaltens von Katalysatoren zeigen sich hier sehr deutlich in den Schwierigkeiten der Messung kinetischer Daten, die mit denjenigen in korrekt dimensionierten Laborreaktoren erhalten werden. Somit ist selbst unter In-situ-Bedingungen der Nachweis einer für die Erklärung der praktischen Funktion relevanten Beobachtung oft schwierig zu erbringen. Man sichert derartige Experimente durch Multimethodenansätze^[51d, ^55] ab, in denen komplementäre Eigenschaften beobachtet werden, welche alle zusammen ein homogenes Bild des Reaktionsgeschehens ergeben müssen. Der Autor bevorzugt gegenüber der Vorstellung aus der Literatur, dass unterschiedliche In-situ-Verfahren in ein einzelnes Experiment integriert sind, das Konzept,^[37e, 56] mehrere unabhängige In-situ-Experimente mit kinetischen Reaktorstudien und Ex-situ-Strukturbestimmungen zu verbinden, da ein gemeinsam erreichtes kohärentes Bild der Katalysatorfunktion eine höhere Beweiskraft haben sollte. Derartige Studien sind bis heute selten im Vergleich zu den zahlreichen in der Literatur dokumentierten Ex-situ- oder "Post-mortem"-Studien, bei denen auf den aktiven Zustand zurückgeschlossen werden muss.

Unglücklicherweise wird in der Literatur zwischen "In-situ"- und "In-operando"-Studien^[36a, 51d, 57] unterschieden, wobei die letzteren die Verschärfung erfahren, dass die Analyse unter praktischen Reaktionsbedingungen^[57a, 58] erfolgen muss. Aus der Sicht des Autors wäre allen Interessierten geholfen, wenn man sich auf eine vereinigte Definition derartiger Untersuchungen einigen würde. Diese Definition könnte sein: *In-operando-Untersuchungen bestimmen die geometrische oder*

elektronische Struktur eines Katalysators unter gleichzeitiger dokumentierter Erzeugung des gewünschten Reaktionsprodukts.

Die Gültigkeit dieses Ansatzes soll anhand eines Beispiels erläutert werden. Der Multielement-Oxidkatalysator "M1" ist ein potentes System^[59] für die oxidative Dehydrierung von Alkanen. Allerdings ist nicht die Volumenstruktur die aktive Phase, sondern eine Terminierungsphase,^[60] die sich unter Reaktionsbedingungen bildet. Ein kritisches Element dieser Untersuchung ist die Frage, ob die Terminierungsschicht ein methodisches Artefakt ist oder tatsächlich auch unter Atmosphärendruck die relevante Phase mit einer Zusammensetzung, die sich stark von der Volumenzusammensetzung unterscheidet, darstellt. Die entsprechenden In-situ-Untersuchungen^[61] wurden mit NAP-XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie nahe Umgebungsdruck) bei 25 Pa ausgeführt.

Wie Tabelle 2 zeigt, wurden dabei Selektivitäten für die oxidative Dehydrierung von Ethan und Propan erhalten, die denen in einem Rohrreaktor unter Normaldruck und üblichem Fluss sehr gut entsprechen. Damit kann davon ausgegangen werden, dass in beiden Fällen die aktive Phase dieselbe chemische Konstitution aufweist, da ansonsten die Selektivitäten, die eng mit der Natur der aktiven Zentren in komplexen Reaktionsnetzwerken verbunden sind, stark unterschiedliche Werte angenommen hätten.

3. Katalysewissenschaft, eine Basis

Die Katalysewissenschaft weist heute einen fragmentierten Charakter auf. Katalyse als Wissensgebiet, das von molekularen Konzepten kommend auf rationalem Weg Systeme und Prozesse

bereitstellt, welche für den Chemiker nützliche Reaktionen im Labor oder in der Technik durchführen, ist durch erhebliche Vielfalt aber auch durch Komplexität geprägt. Neben dem geringeren Teil der Forschung, der sich dieser Komplexität stellt, gibt es einen größeren Teil, der sich empirisch phänomenologisch auf die Herstellung von Katalysatoren mit nützlichen Eigenschaften ohne eine experimentell und theoretisch begründete molekulare Basis konzentriert. Der praktische Erfolg, der zweifellos aus dem empirischen Ansatz folgt, ist eine gute Rechtfertigung für dieses Vorgehen. Die enorme Vielfalt von vor allem molekularen Katalysatoren, die gefunden wurden und werden, ist exemplarisch in vielen Ausgaben dieser Zeitschrift belegt. Die heutige chemische Industrie beruht weitgehend auf diesem Ansatz. Sein Erfolg erklärt die Reserviertheit von Anwendern der Katalyse, mit erheblichem Aufwand funktionale Studien experimentell und theoretisch durchzuführen, die über die Herleitung plausibler Erklärungen hinausgehen. Ein "praktischer" Nutzen dieser Studien scheitert meist am Aufwand, den die Überwindung der Komplexität erfordert. Es ist ein Anliegen des vorliegenden Aufsatzes, aufzuzeigen, dass wir jedenfalls über ein Konzept zur Überwindung der "Komplexitätsfalle" verfügen. Die Teilung in "Fundamentalisten" und "Pragmatiker" der Katalyse wird überlagert von einer Teilung der Katalyse in Wissensgebiete, die sich aus der Natur der Katalysatoren ergeben. Man praktiziert erhebliche disziplinäre Unterschiede in der Katalyse mit molekularen Systemen, mit Enzymen und mit festen Grenzflächen.

Wir bemühen uns vielfältig und mit wachsendem Erfolg,^[62] die Fragmentierung zu überwinden. Konferenzserien und

Forschungsverbünde^[63] zeugen davon. Trotzdem bleibt die vereinigende Betrachtung von Konzepten der Katalyse eine enorme Herausforderung. Dies mag daran liegen, dass es immer noch schwierig ist, auf den Wissensgebieten der molekularen und der grenzflächenbestimmten Katalyse ein gleich hohes Wissensniveau zu erreichen; von jeweils einem Wissensgebiet aus wird das andere Gebiet recht cursorisch behandelt. Der vorliegende Aufsatz widmet sich unserem in den vergangenen 3 Jahrzehnten erheblich gewachsenen Verständnis von Eigenschaften heterogener Katalysatoren mit aktiven Grenzflächen. Dieses baut auf ein "Standardmodell" der Grenzflächenkatalyse auf, das aus der Oberflächenphysik und der Theorie entwickelt wurde. Dieses Modell hat erhebliche Lücken im Bezug auf die Übertragung von Wissen auf Hochleistungskatalysatoren. Diese Lücken ergeben sich nach Ansicht des Autors aus der statischen Betrachtung des Katalysators während der Durchführung einer katalytischen Reaktion. Daher stammt eine wesentliche Schwierigkeit der Nutzung der umfassenden molekularen Einsichten in die heterogene Katalyse, die uns das Standardmodell und seine Anwendung heute bereitstellt, für die gezielte Synthese technischer Systeme. Dieser Aufsatz will einen Vorschlag zur Überwindung der Lücken zwischen heterogener Modell- und Hochleistungskatalyse machen. Dazu fließen konzeptionelle Erkenntnisse aus der molekularen Katalyse ein. Der vorliegende Aufsatz will keine Einführung in die Teilgebiete der Katalyse sein, ihre allgemeinen Teile weisen lediglich darauf hin, dass die gesamte Katalyse eine gemeinsame wissenschaftliche Wurzel hat. Dieser Aufsatz will einen Beitrag zur fachgebietsübergreifenden Sicht auf die heterogene Katalyse

geben. Viele kursorische Elemente der Darstellung, die für den Gesamtzusammenhang als notwendig erachtet wurden, sind dem Format dieses Aufsatzes, die keine umfassende Darstellung unseres Wissens sein kann, geschuldet und mögen vom Leser verziehen werden.

4. Heterogene Katalyse ist Systemchemie

Mit dem neuen und noch etwas diffusen Begriff "Systemchemie" bezeichnet man^[64] Anstrengungen, neue Funktionalitäten durch Selbstorganisation zwischen einer ganzen Bibliothek von Bausteinen zu schaffen. Im Gegensatz zur Synthese aus möglichst reinen Ausgangsstoffen benutzt man in der präparativ angelegten Systemchemie Gemische von Reaktanten, die sich unter gegenseitiger Beeinflussung so selbstorganisieren, dass neuartige Funktionen^[65] entstehen. Als Triebkräfte kommen die Minimierung der Gesamtenergie (thermodynamische Bibliotheken) oder dynamische Fluktuationen (kinetische Bibliotheken) sowie katalytische Wirkungen ("catassembler")^[64a] in Frage. In der anorganischen Chemie ist dieses Vorgehen bisher weniger beschrieben. Die Bildung und Erhaltung dynamischer aktiver Zentren in Katalysatoren ist ein Beispiel für derartige Systemchemie. Die Bibliothek wird aus den Reaktanten, Produkten und den Komponenten des Katalysators gebildet. Unter den katalytischen Reaktionsbedingungen entstehen aktive Zentren, sie erzeugen Produkte und vergehen dabei. Sie werden nach den Verfahren, die oben angegeben wurden, neu gebildet oder regeneriert. Es handelt sich also um eine dynamische Bibliothek. Dies ist für molekulare Komplexe als Katalysatoren unmittelbar einsichtig. Zentralatome,

Liganden, Lösungsmittel und Reaktanten bilden eine Bibliothek, die sich nach den Gesetzen der Komplexbildung organisiert.

In heterogenen Systemen mit zunächst anschaulich stabilen Katalysatormaterialien ist dies weniger klar. Das Konzept der Systemchemie gibt aber einen Anhaltspunkt, warum oft die Reaktionsbedingungen so drastisch gewählt werden müssen. Es geht nicht darum, die Aktivierung eines organischen Substrats zu ermöglichen, sondern die Dynamik des Katalysators so einzustellen, dass sich aktive Zentren bilden und dass diese von Reaktanten und Produkten frei gehalten werden, um arbeiten zu können. Nicht die Chemie der Zielreaktion, sondern die Chemie der aktiven Zentren diktiert die Reaktionsbedingungen. Dies erklärt beispielsweise den offenbaren Widerspruch von milden Reaktionsbedingungen der Oxidation von Methan in lebenden Systemen^[66] mit den sehr drastischen Bedingungen, die sich in der heterogenen Katalyse ergeben. Die Verhinderung der Ablagerung von Kohlenstoff auf metallischen^[67] oder der Abbau von Carbonaten und Hydroxiden auf oxidischen Katalysatoren sowie die Erhaltung der reaktiven elektronischen Struktur^[68] bedingen die hohen Temperaturen^[47a, 69] und nicht die Stabilität der C-H-Bindung.^[70]

5. Fallbeispiel: MgO als Katalysator der Methanaktivierung

Die Aktivierung von Methan zu Ethen durch selektive Oxidation (OCM) ist eine "Traumreaktion" zur Versorgung der chemischen Industrie mit Ausgangsstoffen. Es verwundert nicht, dass sehr viele Versuche dazu mittels heterogener Katalyse unternommen wurden. Abbildung 3 zeigt eine Zeitreihe der Publikationen und Patente dazu, sowie eine Zusammenstellung der erfolgreichsten Katalysatoren.^[71] Wir erkennen, dass das

Problem nicht befriedigend gelöst wurde, aber auch, dass die Forschergemeinde das Thema unerledigt weitgehend verlassen hat.

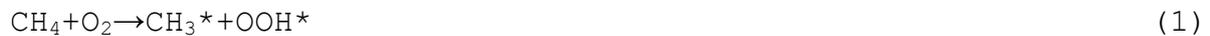
Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass es eine "universelle" Grenze der erreichbaren Leistung zu geben scheint, obgleich die Reaktion nicht thermodynamisch limitiert ist. Weiter fällt auf, dass sehr unterschiedliche Lösungen für die Katalysatorchemie gefunden wurden: saure Oxide, basische Oxide, Gemische, Halogenkomponenten. Die Vermutung liegt nahe, dass die Ursache der "gelben Linie" in Abbildung 3 der Vollumsatz an Sauerstoff darstellt. Somit ist die Reaktionsführung, welche durch die Zwangsbedingungen der Explosivität des Gasgemisches bestimmt ist, für die "universelle" Grenze in Abbildung 3 verantwortlich und nur indirekt die lokale Chemie am aktiven Zentrum durch ihre mangelnde Selektivität.

Die Reaktion wurde mit dem prototypischen Katalysatorsystem Li-MgO sehr gründlich studiert, und es wurde ein allgemein akzeptierter Reaktionsweg^[72] hergeleitet. Dieser Mechanismus wurde jedoch in letzter Zeit kontrovers^[47a, 69b] diskutiert. Ausgangspunkt der Debatte ist die allerdings auch schon früher bekannte Beobachtung, dass MgO alleine^[73] ebenfalls eine beträchtliche Aktivität in der OCM besitzt. Es wurde weiter gezeigt, dass die Li-Komponente aus dem Katalysator ausgetragen wird^[50b, 74] und dabei als Strukturmodifikator^[68a, 75] wirkt. Unabhängig davon soll die grundsätzliche Konzeption des Mechanismus nach Lunsford hier als Leitlinie für die Diskussion dienen. Er postuliert, dass die kritische Reaktion die Aktivierung von Sauerstoff in einen

atomar radikalischen Zustand ($M-O^{\bullet-}$) sei. Diese Spezies kann Methan aktivieren, in Methylradikale überführen und als desaktiviertes $M-OH$ wieder mit Sauerstoff in einer nicht benannten Reaktion in den Ausgangszustand zurückreagieren. Die Anwesenheit von Alkalikomponenten in vielen Katalysatoren der OCM und die hohen Reaktionstemperaturen in der Gegend von 1000 K legen zuerst nahe, dass es Reaktionen von Alkalimetallhydroxiden mit Sauerstoff zu Alkalimetallsuboxiden geben kann, die als Katalysatoren dienen. Leider zeigen Experimente in Matrices^[76] und im Hochtemperaturmassenspektrometer,^[77] dass zumindest für das hier relevante Li solche Reaktionen praktisch nicht ablaufen. So wurden auch bei den relevanten Modellexperimenten mittels EPR-Spektroskopie^[69b] keine Anzeichen für die Anwesenheit von LiO gefunden. Allerdings mag dies bei der Anwesenheit des Reduktionsmittels Methan anders sein. In jedem Fall ist das Vorliegen eines dauerhaften katalytischen Zyklus mit LiO sehr zweifelhaft, auch wenn man die gleichzeitige Anwesenheit von Wasser und CO_2 im Reaktionsgemisch bedenkt. Vernachlässigt man diesen Aspekt, so findet man für MgO durch umfangreiche theoretische Betrachtung,^[23d, 26, 78] dass die Substitution eines Erdalkalimetallatoms durch ein monovalentes Kation im Sinne einer elektronischen Dotierung eine erhebliche Reduktion der Aktivierungsenergie in der OCM bewirkt; dies gilt sowohl für Dotierung der (100)-Terrasse als auch einer Stufenkante.

Behält man die grundlegende Idee des Lunsford-Konzepts bei, dass die Aktivierung von Sauerstoff ein schwieriger Schritt sei, so gibt es dazu nur eine Möglichkeit, wenn die Alkalihypothese ausscheidet. Die notwendigen Elektronen zur Bildung der reduzierten Sauerstoffspezies müssen vom Methan

direkt kommen. Eine Beteiligung von MgO in reiner oder defektierter Form^[69b, 78] als Elektronenlieferant scheidet praktisch aus. Wir lernen damit die Funktionsweise eines Katalysators kennen, die der ursprünglichen Konzeption von Katalyse im Allgemeinen sehr nahe kommt: Ein Katalysator ist ein Stoff, der durch seine Anwesenheit die Reaktion zweier Komponenten bewirkt, die ohne seine Anwesenheit nicht reagieren würden. Das MgO wirkt als "Heiratsvermittler" in der Reaktion (1), ohne für die nötige Aktivierung von Sauerstoff "eigene" Elektronen bereitzustellen.



Diese Aktivierungsreaktion wird für beide Produkte eine Reihe von Folgereaktionen aufweisen, die wir gleich weiter betrachten werden. Zunächst geht es um den Ablauf^[79] dieses ersten Schrittes. Benötigt wird dazu die Adsorption von Methan und von Sauerstoff am MgO. Dies kann für Methan vorteilhaft durch die an der Oberfläche existierenden Ionenpaare $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2<\text{M}->}$ geschehen, die aufgrund der unvollständigen Koordination in der Grenzfläche nicht voll elektrostatisch abgesättigt sind. Sie polarisieren das symmetrische Methan-Molekül und erlauben Adsorption mit einer C-Mg- und einer H-O-Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung würde für ein isoliertes MgO^{*+} -Radikalkation spontan^[47a] zur Bildung des Methylradikals führen. An einer Kristalloberfläche kommt eine gestörte Mg-O-Bindungsbeziehung besonders an Stufenkanten der (100)-Oberfläche vor. Sie reicht aber nicht für eine Dissoziation des Methylradikals, da ein eher ionischer Zustand $\text{Mg}^{2+}(\text{CH}_3)^-$ eine erhebliche Zwischenstabilisierung erbringt.

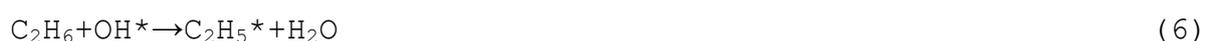
Die katalytische Wirkung der MgO-Stufe besteht nun darin, dass sich an dieses formale Ionenpaar ein Molekül Sauerstoff binden kann, das die negative Ladung übernimmt und somit die Methylspezies freigibt. Es entsteht ein Hyperoxid-Radikalanion. Dieses kann dann das Proton von der MgO-Stufe übernehmen und bei der hohen Reaktionstemperatur von 1000 K ebenfalls in die Gasphase desorbieren, wo Folgereaktionen den Reaktionsweg schwer nachvollziehbar machen. In Gleichungen gefasst bewirkt die Stufenkante des MgO ohne Beteiligung der sie bildenden Atome an der Produktbildung folgendes:

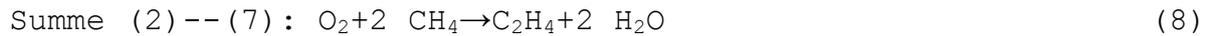


Das in Reaktion (2) auftretende Hyperoxid entspricht der reagierenden Spezies des Mechanismus nach Lunsford.^[72] Der Katalysator^[79] macht es möglich, dass alle nötigen Elementarreaktionen,^[1b] die hinter den Schritten (2)--(4) stehen, zeitlich entkoppelt und mit minimal möglichen Aktivierungsbarrieren ablaufen, da Fluktuationen der Elektronenstruktur bei 1000 K sicherstellen können, dass die jeweils günstigste lokale Elektronenkonfiguration^[47a] entsteht, bevor der Elektronenübertrag erfolgt. Das Hyperoxidradikal oder seine protonierte Form kann durchaus solange an der Oberfläche verweilen bis, wie in Schritt (4) gezeigt, ein weiteres Methanmolekül aktiviert wird, das dann zum schnellen Zerfall des entstehenden Peroxids in OH-Radikale in die Gasphase führen dürfte.

Ein Nachweis zu dieser Hypothese erfolgte mittels EPR-Spektroskopie. Das Hyperoxidradikal konnte auf einem aktivierten MgO nur dann gefunden werden, wenn Methan und Sauerstoff zugegen waren. Würde der Katalysator von sich aus Sauerstoff aktivieren, etwa durch F-Zentren, dann müsste das Hyperoxidradikal auch ohne die Anwesenheit von Methan entstehen. Dieses Experiment,^[80] das in Abbildung 4 dokumentiert ist, stützt weiter die Hypothese, dass für die Aktivierung von Methan keine hohen Reaktionstemperaturen erforderlich sind. Zudem zeigt die Komplexität des Spektrums, dass es mehrere lokale Umgebungen des Hyperoxidradikals geben sollte und somit nicht nur Stufen alleine, sondern auch andere Oberflächenstrukturen reaktiv sind. Allerdings sollten nicht die gleichen Reaktionspfade beschriftet werden, da die Nachbarschaft der adsorbierten Produktspezies so unterschiedlich ist.

Nach dieser heterogen-katalytischen Aktivierung folgt nun der Ablauf eines Netzwerkes von Folgereaktionen, die zur beobachteten Produktverteilung CO_2 , CO , C_2H_4 und C_2H_6 sowie H_2O führen. In Abbildung 5 ist eine sehr einfache mögliche Struktur eines Reaktionsnetzwerks^[2b] gezeigt. Dabei treten weitere Radikale auf, und es ist nicht klar,^[1b] ob alle Reaktionen in der Gasphase oder eventuell unter Wechselwirkung mit der gesamten Oberfläche des MgO erfolgen. Es wird jedoch offensichtlich, wie komplex die Abfolge von Reaktionen ist, die sich in Summenschreibweise [Gl. (8)] so glatt darstellen lässt:





Für die Dehydrierung des zunächst entstehenden Ethans gibt es mehrere Möglichkeiten neben den Reaktionen (6) und (7), die hier nur aus formalen Gründen angegeben werden. Dies erkennt man aus dem Reaktionsnetzwerk von Abbildung 5.

Um die Wirkung des Katalysators als Vermittler der Zielreaktion (8) nachzuweisen, wurden fünf Formen von reinstem MgO hergestellt,^[81] die sich alleine in ihrer geometrischen Struktur unterschieden. Entsprechend der Vorstellung,^[3a, 24b, 82] dass aktive Zentren durch lokale elektronische Verhältnisse wesentlich bestimmt werden, führten die unterschiedlichen geometrischen Verhältnisse zu unterschiedlichen kinetischen Raten der Aktivierung von Methan. Die hier wie sonst auch oft beobachtete Struktursensitivität^[83] einer katalytischen Reaktion ist Ausdruck für die besonderen Bindungsverhältnisse an den aktiven Zentren. Aus dieser Beobachtung schloss man weiter, dass die Terrassen der geometrischen Oberfläche von MgO nicht der Ort der Katalyse sein können, da keine Korrelation ihrer Flächenanteile mit der Aktivität bestand. Dies zeigt, dass Adsorption, die sehr wohl dort möglich ist, und Reaktion nicht miteinander verbunden sein müssen. Adsorption ist zwar eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für katalytische Aktivität. Die aktiven Zentren verbinden sich mit den Oberflächendefekten des MgO, die je nach Herstellungsmethode unterschiedlich häufig sind.

Um diese Defekte weiter zu charakterisieren, wurde die Methode der selektiven Adsorption mit spektroskopischem

Nachweis angewendet. Durch Analyse der Schwingungsspektren von adsorbiertem CO an MgO können feine Details der lokalen geometrischen Struktur beobachtet werden. Nach etwa 30 Jahren detaillierter Analyse^[84] verfügen wir über einen Katalog von Zuordnungen von Schwingungsfrequenzen zu Strukturen und so auch für einen Wert (2147 cm^{-1}) für monoatomare Stufenkanten der (100)-Fläche. Wir folgern diese Zuordnung aus der Beobachtung, dass die Adsorption von CO bei 77 K auf den Terrassenplätzen (2156 cm^{-1}) und Mehrlagenstufen (2170 cm^{-1}), welche schwächer koordinieren, nicht beobachtet wird, wenn man die Probe nicht vor der Adsorption strikt von sehr stabilen^[85] OH-Gruppen befreit. Die festere Bindung von CO an der Einzelstufenlage (Abbildung 6 A) ergibt sich aus seiner zweifachen Koordination (Abbildung 6 B). Durch quantitative Analyse der Intensität der Absorptionsbande kann auf die Menge der Oberflächendefekte, welche diese spezifische CO-Adsorption verursachen, zurückgeschlossen werden. Diese Menge ist eine Eigenschaft jedes Syntheseprodukts von MgO (extrinsisch) und keine Stoffeigenschaft von MgO als Verbindung (intrinsisch). In Abbildung 6 C ist eine HR-TEM-Aufnahme von MgO-Nanokristallen mit atomarer Auflösung gezeigt. Deutlich erkennen wir in der kubischen Struktur die Einzel- und Mehrstufenkanten. Ebenfalls erkennen wir, dass die Einzelstufenkante nicht die häufigste Form der Oberflächendefekte darstellt. Sehr deutlich sehen wir weiter, dass die katalytisch relevanten Zentren sehr wenig oft vertreten sind im Vergleich zu allen Zentren, die an der Oberfläche und im Volumen des nanostrukturierten Teilchens vorkommen. Damit wird die Identifizierung von aktiven Zentren

zu einem Problem einer sehr hohen analytischen Empfindlichkeit; aktive Zentren sind sehr rar!

Mittels Koadsorption von CO und Methan und deren quantitativen Analyse durch Infrarotspektroskopie gelang der Nachweis, dass die monoatomaren Stufenkanten zumindest zu Anfang der katalytischen Reaktion während der ersten 100 Stunden eine wesentliche Rolle für das Reaktionsgeschehen spielen. In Abbildung 6 B ist das IR-Spektrum eines Koadsorptionsexperiments zusammen mit dem Spektrum für reines Methan an MgO gezeigt. CO blockiert selektiv die monoatomaren Stufenkanten bei den hier gewählten Bedingungen und reduziert wesentlich die Adsorption von Methan. Aus der Differenz der Intensitäten der Spektren für adsorbiertes Methan kann man die Menge der Adsorptionsplätze an Stufenkanten bestimmen. Diese wird in einer Struktur-Funktions-Korrelation mit der katalytischen Aktivität verglichen. Ein Vergleich der IR-Spektren von adsorbiertem und freiem Methan erweist die polarisierende Wirkung des MgO. Wir beobachten für die C-H-Streckschwingung eine Rotverschiebung von 14 cm^{-1} und erkennen das Auftreten der symmetrieverbotenen symmetrischen C-H-Streckschwingung bei 2897 cm^{-1} .

Durch die Kombination von gezielter Synthese, Ermittlung einer von makroskopischen Transporthemmungen freien katalytischen Aktivität und der Ermittlung eines spezifischen Oberflächendefekts wurde eine Struktur-Funktions-Korrelation gewonnen, die in Abbildung 7 dargestellt ist. Wir erkennen, dass die katalytische Funktion der OCM nicht der Substanz MgO, sondern einer auf ihr vorkommenden speziellen Defektstruktur zuzuordnen ist. Nur durch Kombination der Information aus

Abbildung 6 B und C können wir die Einzelstufenkante als relevante Struktur identifizieren.

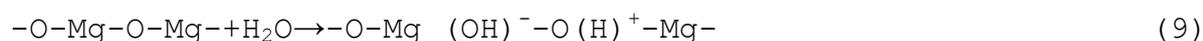
Bemerkenswert ist, dass die Selektivität der Reaktion zu den Kupplungsprodukten den gleichen Gang wie die Aktivität aufweist. Es ist durchaus ungewöhnlich, dass die Selektivität einer Oxidationsreaktion mit steigendem Umsatz zunimmt. Dies kann als starker Hinweis auf den Reaktionsweg nach Gleichungen (2)–(4) gewertet werden. Der Katalysator aktiviert Sauerstoff nicht unabhängig von Methan, sondern ermöglicht den unmittelbaren Übertrag von Elektronen vom Methan zum Sauerstoff.

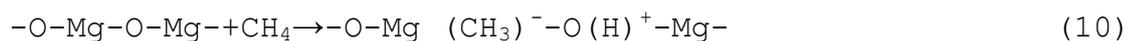
Die Abweichungen von der Korrelation der Probe (HT) nach unten und der Probe (C) nach oben dürfte auf die Existenz rauher Terrassen bei (HT) und besonders glatter Terrassen bei (C) zurückführbar sein. Rauhe Flächen entstehen auch bei der Desaktivierung der Proben. Nach etwa 250 h ist die Reaktion auf niedrigem Niveau stabil, aber wiederum verschieden für jedes System, und weist zudem eine höhere Neigung zur Verbrennung des Methan auf. Durch die Korrosion des Wassers,^[86] das bei der Reaktion entsteht (Abbildung 5), wandeln sich die Proben in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ um, das bei der hohen Reaktionstemperatur wieder zu MgO dehydratisiert. Dadurch werden die (100)-Flächen abgebaut, und es entstehen höher indizierte gestufte^[85, 87] Flächen,^[88] die modellhaft durch (111)-Stufen beschrieben werden können. Solche Stufen sind polar und daher massiv mit OH-Gruppen^[85] abgesättigt. Aus ihrer Topologie, die in Abbildung 6 C gezeigt ist, erkennt man, dass solche Terminierungen exponierte Mg-Zentren enthalten, während deren Umgebung stark durch OH-Gruppen abgeschirmt sein wird. Daraus

kann man schließen, dass die Reaktion an solchen rauhen Flächen einen anderen Verlauf nehmen wird und wir davon ausgehen müssen, dass es unterschiedliche Reaktionswege je nach lokaler Geometrie der Oberfläche geben wird. Dazu passt der Nachweis unterschiedlicher lokaler Umgebungen der Hyperoxidradikale (Abbildung 4). Nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Umstrukturierung des MgO Fremdionen als Verunreinigungen derart an die Oberfläche anreichert, dass nun eine Aktivierung von Sauerstoff mittels Redoxchemie an Mg(X)O-Zentren möglich wird. Trotz gründlicher Suche fanden sich bisher dafür keine positiven Belege.

6. Die Natur eines aktiven Zentrums

Die lang gehegte und chemisch oft nachgewiesene Vorstellung,^[89] dass Oxidoberflächen von dissoziiertem Wasser bedeckt und damit für die Chemisorption anderer Moleküle auf der Oxidoberfläche abgeschirmt sind, wurde für MgO durch In-situ-Spektroskopie klar bestätigt^[90] und theoretisch^[85] in Kombination mit Modellexperimenten^[91] untermauert. Aus diesen Studien schließen wir, dass die reaktiven Zentren von MgO für die Methanaktivierung in Feuchtigkeit blockiert sind. Damit ergibt sich eine weitere Begründung für die erforderliche hohe Reaktionstemperatur, die nichts mit der Stabilität der C-H-Bindung in Methan zu tun hat. Es besteht eine starke Konkurrenz für die dissoziative Adsorption von Methan an einem aktiven Zentrum durch die gleichartige Reaktion von Wasser. Dies wird durch die Gleichungen (9) und (10) formal dargestellt.





Man muss die Reaktionstemperatur so wählen, dass möglichst viele aktive Zentren frei von dissoziiertem Wasser sind, aber niedrig genug, damit das Reaktionswasser nicht unmittelbar die Struktur von MgO in Mg(OH)₂ umwandelt. Dies gelingt nur mangelhaft mit reinem MgO und erklärt damit die notorische Instabilität dieses Katalysators in der OCM. Es wird vermutet, dass diese Erklärung auch für viele andere Oxidsysteme (siehe Abbildung 3) gelten dürfte, vor allem wenn sie auch Alkali- und Erdalkalimetallkomponenten enthalten.

Monoatomare Stufen stellen für Reaktionen, bei denen eine Dissoziation stabiler Moleküle wichtig ist, hervorragende lokale Geometrien dar. Zentren mit zwei freien Koordinationsstellen sind benachbart zu Zentren mit einer freien Koordinationsstelle und weisen einen etwas größeren Abstand über die Diagonale des Stufenprofils auf, als er in den stabileren Terrassenplätzen vorkommt. Dieses Konzept aktiver Zentren^[3a, ^50g, ^92] ist grundlegend in der Katalyse dissoziativer Reaktionen. Es sei betont, dass auch andere Möglichkeiten zur Katalyse dissoziativer Reaktionen existieren, auch auf Oberflächen, die selbst nicht redoxaktiv sind. Eine derartige allgemeine Option^[93] stellt die Dotierung ebener Grenzflächen mit fest in die Matrix gebundenen Fremdatomen dar.

Kehren wir zur Erläuterung noch einmal zum Fallbeispiel MgO zurück. In Abbildung 8 sind wesentliche Strukturen der Reaktionswege über Stufen und isolierte Zentren dargestellt. Man erkennt, dass beide Wege zum gewünschten Zwischenprodukt CH₃* führen. Das isolierte Zentrum hat einen weiteren leichten

Reaktionsweg zu CH_3OO^* , der nach dem Reaktionsnetzwerk (Abbildung 5) leicht zur Überoxidation des Methans führen kann. Somit erklärt sich, dass die günstigere Anfangsaktivität von MgO und auch von analogem CaO ^[26] durch glatte Terrassen und monoatomare (100)-Stufenkanten hervorgerufen wird. Diese sind als aktive Zentren zu instabil in feuchter Reaktionsatmosphäre und werden durch chemische Dynamik des MgO in rauhe hydroxylierte Terminierungen umgewandelt, auf denen nur die gemeinsame Reaktion von O_2 und CH_4 an einem einzelnen Mg-Zentrum möglich ist.

Wir erkennen weiter, dass die Bestimmung der Größe eines aktiven Zentrums problematisch ist. In beiden Reaktionswegen sind unterschiedlich viele, aber mehr als ein einzelnes Atom beteiligt. Nicht berücksichtigt sind dabei langreichweitige Einflüsse wie sie beispielsweise bei der Polarisierung des Methans am Lewis-Säure-Base-Paar Mg-O wirksam sind.

Aus der Möglichkeit einer Fernbeeinflussung eines aktiven Zentrums, die durch ein Modellexperiment^[93] aufgezeigt wurde, konnte ein Konzept zur Promotion^[80c] der Reaktion entwickelt werden. Es ist vorteilhaft (Abbildung 8, (2)), den Sauerstoff an einem dem Adsorptionszentrum für Methan benachbarten Zentrum zu aktivieren, um die Bildung des CH_3OO^* -Radikals zu verhindern. Wenn dies geometrisch auf MgO im stationären Zustand mit allen Reaktanten nicht möglich ist, so sollte ein Fremdatom helfen. Dieses wäre ein redoxaktives Kation^[23d, 26, 30d, 94] wie Fe, Mn oder Co in der MgO-Matrix. Schnell zeigt sich, dass dies problematisch ist, da unter Reaktionsbedingungen die anfangs isolierten Kationen zu Nanopartikeln der Promotoroxide aggregieren, die bei den hohen Reaktionstemperaturen

ausgezeichnete Oxidationskatalysatoren von Methan zu CO_2 darstellen. Dies kann mit folgendem Konzept verhindert werden. Auf der Oberfläche wirkt ein Goldatom als der gesuchte Anker für Sauerstoff, genau so wie in anderen Anwendungen, wo die Grenzlinie von Gold und seinem Träger die Bildung von aktiviertem Sauerstoff^[6, 23d, 26, 30d, 94, 95] begünstigt. Ein einzelnes Goldatom, das durch ein unterhalb der Oberfläche im Volumen eingebautes Übergangsmetallatom (oder einen kleinen Cluster davon) aktiviert^[30d, 93] wird, vermeidet den direkten Kontakt von Redox-Promotor und organischen Molekülen und verhindert dadurch ihre Totaloxidation.

Ganz "nebenbei" erbrachten die Referenzexperimente,^[80c] dass die monoatomaren Stufen wirklich aktive Zentren sind: Die Dotierung von MgO mit Goldatomen alleine ließ dessen Aktivität fast auf null fallen, da sich diese Atome bevorzugt an den Stufenkanten^[96] anlagerten und sie für die Reaktanten unzugänglich machten. Dies ist ein Beispiel für ein synthetisches Konzept in der heterogenen Katalyse. Wenn man die Reaktivität einer dissoziativen Reaktion dämpfen möchte, so kann man dies mit Atomen, die sich bevorzugt an den Stufenkanten anlagern (Gold, Blei, Zinn, Schwefel etwa), durch Zugabe kleinster Mengen steuern. Davon wird unter anderem in der Katalyse selektiver Hydrierungen Gebrauch gemacht.

7. Ein Standardmodell der heterogenen Katalyse

In den vergangenen 100 Jahren hat sich das grundsätzliche Verständnis der Funktion eines heterogenen Katalysators enorm entwickelt. Von Messungen der Zeitgesetze sind wir fortgeschritten bis zu einem quantenchemisch fundierten molekularen Verständnis der Elementarschritte und einer

mikrokinetischen Beschreibung, die bis zur Erklärung der makrokinetischen Beobachtung reicht. Damit haben wir den "Mechanismus" einer katalytischen Reaktion aufgeklärt.^[17] Leider gelingt dies nur für sehr wenige Reaktionen und insbesondere derzeit noch nicht für wichtige Reaktionen, die wir beispielsweise für die Transformation des Energiesystems hin zur Nachhaltigkeit benötigen werden. Obwohl wir also offenbar das grundsätzliche Verständnis in einer quantitativen Form erreicht haben und wir über ein "Standardmodell" der heterogenen Katalyse verfügen,^[22d, 24a, 97] können wir sehr viele Fälle nicht damit behandeln. Unter "Behandeln" verstehen wir dabei die quantitative Aufklärung des Reaktionsweges unter Hochleistungsbedingungen, die Entwicklung einer belastbaren Struktur-Funktions-Beziehung und die Vorhersage der Verbesserungsmöglichkeiten^[41e, 98] mit experimenteller Verifikation. Dies wäre der Stand einer "reifen" Wissenschaft und Technologie, die sich zukünftigen Herausforderungen mit einem Entwurfsansatz stellen kann.

Es wird diskutiert, dass bestimmte Bereiche der homogenen Katalyse diesen Zustand erreicht hätten; ob die beeindruckenden Ergebnisse^[41a, 99] allerdings auf das hier postulierte grundsätzliche Verständnis oder auf empirische Gesetzmäßigkeiten der synthetischen Chemie zurückgehen, soll hier nicht entschieden werden. Im Folgenden sollen vielmehr Ursachen für den immer noch unzureichenden Erkenntnisstand in der heterogenen Katalyse herausgearbeitet werden. Es geht in der vorliegenden Darstellung nicht um die Herleitung des Modells, das in Lehrbüchern^[100] und Originalarbeiten^[97a, 101] nachvollzogen werden kann. Vielmehr soll anhand der

Entwicklung der Konzeption aufgezeigt werden, wie wir das Modell weiter entwickeln können.

Die Wurzeln des Standardmodells gehen auf Vorstellungen von Langmuir und Taylor zurück. Beide studierten typische Modellreaktionen wie die Oxidation von CO und H₂ an Pt oder die Hydrierung von CO an Ni und versuchten, zu einer "Theorie der Katalyse"^[102] zu gelangen. Taylor beobachtete eine enorme Spezifität der katalytischen Wirkung: Kleinste Zusätze anderer Stoffe oder die Vorbehandlung veränderten die Wirkung des "Hydriernickels". Wie in der Fallstudie des MgO beschrieben (Abbildung 6), konnte er aber mit Röntgenstreuung^[51k, 103] als typischer volumenanalytischer Methode keine Unterschiede feststellen. Er schloss daraus, dass die allermeisten Atome in den Katalysatoren die gleiche geometrische Anordnung haben sollten. Dies sollte grundsätzlich auch für die Oberfläche gelten. Da die katalytische Wirkung aber deutlich unterschiedlich war, musste eine kleine Minorität von Atomen, die sich mit seinen analytischen Verfahren nicht erkennen ließen, wesentlich sein. Diese Minorität, die er als "aristokratische Atome"^[104] bezeichnete, führte er als aktive Zentren ein. Dafür entwickelte er die Vorstellung der koordinativen Untersättigung und postulierte, dass Atome an Baufehlern des Kristalls weniger Nachbarn als im Mittel im Kristall haben müssen und somit reaktiv sein sollten. Er stellte ebenfalls fest, dass viel mehr Atome für die Adsorption als für eine Reaktion aktiv sein könnten. Die katalytische Reaktion setzt die Adsorption voraus, welche aber nicht unmittelbar zur Reaktion führen muss. Auch dies konnten wir im Fallbeispiel der Methanaktivierung beobachten. Wie

zutreffend diese Beschreibung aktiver Zentren ist, kann man in Abbildung 6 C erkennen.

Auch in metallischen Systemen gibt es neben translationssymmetrisch geordneten Bereichen Gebiete der Oberfläche, die rau und zerklüftet sind, wie von Taylor vorgeschlagen.^[102] Abbildung 9 verdeutlicht das. Neben dem Modell von Taylor sind hochauflösende aberrationskorrigierte TEM-Bilder von Nanopartikeln aus Kupfer zu sehen, die in der Synthese von Methanol^[56e, 105] aktiv sind.



Defekte im Volumen der Nanopartikel sorgen dafür, dass die Oberfläche defektreich ist. Verspannungen und Fremdatome in den Baufehlern stabilisieren diesen hochenergetischen Zustand von "Methanolkupfer" derart, dass er während der Reaktion auch bei drastischen Bedingungen nicht verloren geht. Dies wurde mittels der Profilanalyse von Neutronenbeugungsexperimenten^[106] unter Reaktionsbedingungen nachgewiesen. Die Streuprofile derartiger defekthaltiger Systeme sind messbar^[107] von denen einer fehlerfreien Probe verschieden^[51k, 103] und können zur quantitativen und zeitlich aufgelösten Verfolgung der Reaktivität von Defekten^[108] Verwendung finden.

Mit diesen Daten wurde eine quantitative Bestätigung^[56e] der Taylor-Hypothese hergeleitet. Ergebnisse sind in Abbildung 10 dargestellt. Es wurde eine Familie von Nanopartikeln aus Kupfer mit gleicher chemischen Häufigkeit in einem Mischkatalysator Cu/ZnO hergestellt.^[105a, 109] Nach gleichartiger Aktivierung ergab sich eine katalytische Wirksamkeit in der

Methanolsynthese, die nur schwach mit der durch N_2O -Adsorption^[110] bestimmten "aktiven Fläche", aber sehr gut mit der Gitterbaufehlerdichte im Volumen der 5–10 nm großen Teilchen korrelierte. Die Terminierung solcher Zwillingslinien und Versetzungslinien an der Oberfläche^[56e] trägt zur Bildung stabiler Stufen bei, die offenbar eine wichtige Voraussetzung für die Wirkung von Kupfer als aktives Zentrum in der Synthese von Methanol aus CO_2 nach Reaktion (11) darstellen.

Die Vorstellung von hochenergetischen Stellen als aktive Zentren für katalytische Reaktionen ist heute allgemein anerkannt. Nun tritt ein konzeptionelles Problem auf. Es gibt viele Formen hochenergetischer Stellen auf einer Grenzfläche: Punkt- und ausgedehnte Eigenbaufehler im Volumen und an der Oberfläche, Verunreinigungen, Segregation und morphologische Defekte aufgrund von Verspannungen im Aktivmaterial oder induziert durch die Unterlage sowie Veränderungen der Elektronenstruktur an den Rändern aktiver Materialien mit und ohne Einfluss einer Unterlage sind nur einige Realisationen von "Defekten". Ihre Gesamtzahl ist klein gegenüber der Gesamtzahl der vorkommenden translationssymmetrisch angeordneten Atome. Da die Defekte in einer Verteilung von Eigenschaften vorliegen (siehe exakte Position der Atome an Defekten in Abbildungen 6 C, 9 und 10 C) ist ihr Nachweis und Klassifizierung eine enorme Herausforderung. Da nicht alle Defektarten reaktiv sind, benötigen wir auch dafür eine Unterscheidung. Die Möglichkeiten der dafür nötigen Analytik stehen uns heute grundsätzlich zur Verfügung, werden aber sehr selten eingesetzt, da der Aufwand für solche Studien, die in dieser Arbeit beispielhaft dargestellt sind, noch sehr groß

ist und einer empirischen Katalysatorsuche nachgeordnet priorisiert werden.

Wir dürfen mitnehmen, dass eine allgemeine quantitative Bestimmung von aktiven Zentren in heterogenen Katalysatoren bis heute problematisch ist. Das war zu Zeiten Taylors so und hat sich nicht grundlegend verbessert, obgleich wir heute die Dimension der Herausforderung durch die verfügbare Analytik und unser Wissen über Elementarreaktionen^[22d, 97a] wesentlich besser einschätzen können. Eine Motivation, auf diesem Weg fortzuschreiten, stellen die Erfolge der Synthese von Modellen hochenergetischer Zentren dar. Diese Studien^[6, 22d, 24a, 111] tragen wesentlich dazu bei, dass sich das Konzept der aktiven Zentren, obgleich selten in einer Reaktion direkt bewiesen, als die Grundlage des Standardmodells etablieren konnte.

Die praktische Schwierigkeit der zweifelsfreien Bestimmung der Anzahl der aktiven Zentren während einer katalytischen Reaktion erklärt auch das Paradoxon, dass wir die wichtigste Eigenschaft eines Katalysators, seine "Aktivität", nicht adäquat angeben können. Zwar lässt sich die Anzahl der pro Zeiteinheit umgesetzten Moleküle unter Berücksichtigung der Transportvorgänge im System gut bestimmen, allerdings nur relativ zu den beobachtbaren Größen Masse, Volumen oder geometrische Oberfläche des eingesetzten Katalysators. Die relevante Bezugsgröße wäre die Zahl der aktiven Zentren im System, aber die kann nicht bestimmt werden. Daher ist das so elegante Konzept der "turnover frequency" (TOF), das uns glauben macht, wir können die spezifische Aktivität eines Systems messen, nur eine Idealisierung mit vielen Fehlermöglichkeiten, die aus den notwendigen Annahmen für ihre

Herleitung stammen. Dies wurde auch vom "Erfinder" dieses Konzeptes M. Boudart in seinen Artikeln^[101d, 112] grundsätzlich angemerkt, ohne ihn jedoch davon abzuhalten, mit "geeigneten" Näherungen von diesem Konzept Gebrauch zu machen.

Da die Annahme der Kenntnis einer TOF sehr oft in Herleitungen der Kinetik von katalytischen Reaktionen, in der Theorie der Kinetik und praktisch beim Vergleich der Wirksamkeit oft sehr unterschiedlicher Katalysatoren eingesetzt wird, werden hier einige Näherungen angegeben. Leider geben bei weitem nicht alle Arbeiten, die TOF-Werte benutzen, ihre Näherung an, was bei Vergleichen absoluter Werte zur Vorsicht mahnen lässt. Eine oft benutzte Näherung für ungeträgerte Metallsysteme ist die Anzahl der Oberflächenatome, die sich aus der geometrischen Oberfläche (TSA für "total surface area") ergibt. Bei geträgerten Metallsystemen wählt man als Bezug für die Abschätzung der Zahl der Oberflächenatome eine Fläche, die durch Chemisorption^[113] oder Elektrooxidation^[114] eines Probemoleküls (oft H₂ oder CO) bestimmt ist (ASA für "active surface area"). In wenigen Fällen verfügen wir über Messungen, bei denen das Probemolekül ein Reaktant ist und man Bedingungen für die Adsorptionsmessung wählen kann, die nahe den Reaktionsbedingungen liegen, ohne diese nachweislich^[61, ^115] auszulösen. Dann spricht man von einer Bestimmung der RSA ("reactive surface area"). Trotz dieser Vielzahl von Methoden und weiterer Verfeinerungen verfügen wir bis heute nur näherungsweise über Verfahren, um eine obere Schranke der Anzahl der aktiven Zentren eines Katalysators zu bestimmen.

Eine seltene Ausnahme von dieser Aussage ist die Bestimmung der Anzahl von aktiven Zentren für die heterogen katalysierte Metathesereaktion



Der Katalysator ist ein hochdisperses MoO_x -System, das in diesem Fall^[116] auf SBA15 dispergiert wurde. Die Reaktion (13) wird dadurch ermöglicht, dass ein vorgebildetes Carben, Mo-CH_2 , in den Reaktionszyklus eingreift. Durch Abfangen des Carbens mit isotopenmarkiertem Ethen kann nun die Anzahl der unter Reaktionsbedingungen vorhandene Carbenmoleküle genau bestimmt werden. Die Anzahl der aktiven Zentren wurden in diesem Fall zu 1.5 % der vorhandenen Mo-Zentren festgestellt. Durch weitere Experimente konnte die Bildung des Carbens über eine vorgelagerte Redoxreaktion von Propen mit den ursprünglich hexavalenten Mo-Zentren in tetravalente Zentren nachgewiesen werden. Die Geometrie des Mo-Carbens ist nicht optimal für die Reaktion geeignet, wie durch Vergleich der in diesem Fall begründeten TOF von 0.15 s^{-1} mit dem molekularen Referenzcarben (TOF: 1.9 s^{-1}) geschlossen wurde. In einer Folgearbeit^[117] wurde durch Kombination von In-situ-NEXAFS mit theoretischer Spektrensimulation gefunden, dass die Anzahl der aktiven Zentren nur so gering ist, da sie geometrisch stark frustriert bezüglich der thermodynamisch stabilen $\text{Mo(O}_4\text{)}$ -Geometrie sind. Diese Analyse dürfte eine der genauesten experimentellen Bestimmungen der Zahl und Natur von aktiven Zentren sein. Sie wurde auch durch das Zusammentreffen mehrerer günstiger Umstände ermöglicht, von denen die geringe erforderliche Reaktionstemperatur wesentlich war. Bis heute ungeklärt ist die Dynamik dieser Zentren in ihrer Bildung und in der

Durchführung der Zielreaktion (13), die offenbar gehindert im Vergleich zur rein molekularen Katalyse abläuft.

8. Quantifizierung des Standardmodells

Trotz der Schwierigkeit bei der Fassung der Anzahl von aktiven Zentren gelingt es, eine quantitative Beschreibung der Kinetik bestimmter heterogener Katalysatoren zu erhalten. Zugrunde liegt das Konzept,^[24a, 92a, 97a, 111b, 118] dass eine heterogene Reaktion nicht ohne Adsorption der Reaktanten funktionieren kann. Also sind Adsorption und ihre Umkehrung Desorption zentrale Prozesse in der Kinetik einer heterogen katalytischen Reaktion. Wir verdanken die quantitative Ausarbeitung dieses Konzeptes I. Langmuir, der in einer ausführlichen Arbeit 1922 eine quantitative Theorie der Katalyse^[119] publizierte, die als "Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus" (LHM) zentrales Element des Standardmodells ist. Hinter dem Doppelnamen verbirgt sich auch die Entdeckung, die bereits in den späten 1920er Jahren bekannt war, dass dieselbe Reaktion (H_2+O_2 über Platin) in unterschiedlichen Druckbereichen zu unterschiedlichen Kinetiken führt und dass der Katalysator ein "Gedächtnis" für seine Vorbehandlung^[120] aufweist. Die viel später als "Drucklücke" und "Materiallücke" benannten Unvollkommenheiten einer universellen mikrokinetischen Analyse^[121] waren lange vor der Aufklärung ihrer Ursachen bereits bekannt: *"However this may be, the surface on which reaction takes place is not the same at normal pressures as that at the low pressures of the Langmuir experiments."*^[120] Es ist bemerkenswert, dass auch Langmuir in seiner Publikation über die Theorie der Katalyse am Schluss bemerkt: *"At low temperatures (300 K to 600 K.) rather erratic*

results are obtained for the reaction velocity with mixtures of hydrogen and oxygen, for the velocity depends upon the previous treatment of the platinum."^[119] Diese Beobachtung hat ihn nicht davon abgehalten, in seiner Herleitung der Theorie der Katalyse von der Konstanz der Zahl der aktiven Zentren und ihrer relativen Unabhängigkeit in ihrer Funktion auszugehen.

Drastische Beispiele für die Instabilität einer Katalysatoroberfläche liefern uns ohne aufwendige Beobachtung der Silberkatalysator für die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd^[122] (BASF-Prozess) und Platin in der Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden^[123] (Ostwald-Prozess). Die tiefgreifende Umgestaltung von massivem Metall bei 523 K Arbeitstemperatur und somit weit unterhalb des Schmelzpunktes wird aus Abbildung 11 deutlich. Die zugrundeliegenden Prozesse sind nicht auf die reagierende Grenzfläche beschränkt, sondern umfassen auch das Volumen der Metalle und setzen dabei teilweise gelöste Substanzen frei. Die Löcher in den Proben stammen von Gaseruptionen, deren Reaktanten durch die Volumenchemie an Korngrenzen transportiert werden.



Die Einbringung von Wasserstoff und Sauerstoff in Metalle nach Gleichungen (14) und (15) erfolgt entweder bei der Synthese (nicht-stöchiometrische Reduktion) oder aus der Aktivierung von Reaktanten. Es sei vermerkt, dass derartige Verbindungen auch in anderen Bereichen der Anwendung von Metallen^[124] sehr wesentlich sind.

Das Standardmodell gibt dem kinetischen Ansatz des LHM eine molekulare Basis, indem es die Frage der Zählung aktiver Zentren normativ löst. Der "Einkristallansatz"^[97a, 127] besagt, dass die Funktion eines aktiven Katalysators qualitativ durch einen Einkristall geeigneten Materials und korrekter Oberflächenorientierung inklusive seiner Stufen und Randatome beschrieben^[24a, 92a] werden kann. Durch die Benutzung des Konzeptes der TOF^[101d] wird die absolute Zahl der Zentren nicht mehr benötigt. Der Einkristall mit seiner translationssymmetrischen Struktur erlaubt die Anwendung des Instrumentariums der Oberflächenphysik vor und nach dem Test^[24a] in einer katalytischen Reaktion. Es können Adsorptions- und Reaktionsexperimente quantitativ beschrieben^[24b, 38] und die Struktursensitivität von Adsorption und Reaktion experimentell und theoretisch untersucht werden. Damit können die Elementarschritte mit beobachtbaren kinetischen Konstanten beschrieben werden.

Ein resultierendes mikrokinetisches Modell beschreibt dann den Verlauf einer katalytischen Reaktion mit einem ab initio theoretisch hergeleiteten Mechanismus^[4a, 16, 128] und quantitativ eindeutig bestimmten kinetischen Konstanten. Für den klassischen Fall der Synthese von Ammoniak^[128] ergaben sich durch die detaillierten Experimente einer Reihe von Gruppen zwar Korrekturen an den ursprünglich bestimmten Daten aus Einkristallmessungen, es zeigte sich aber, dass die entsprechenden Korrekturen kaum einen Einfluss auf das Ergebnis der Simulation hatten,^[129] da sich die Änderungen sehr gut gegenseitig kompensierten. Man mag daraus mitnehmen, wie schwer es ist, Kinetiken und Mechanismen in Übereinstimmung zu bringen; es gibt sehr oft nur mehrdeutige Zusammenhänge,^[4b]

selbst wenn stringente mechanistische Aussagen in einigen Fällen für begrenzte Parameterbereiche^[17] zutreffen. Dieses Vorgehen als gesamthafte Maschinerie wurde erstmals an der Synthese von Ammoniak aus den Elementen durchgeführt. Es beendete die Debatte über den Reaktionsweg dieser für die Menschheit unschätzbar wichtigen Reaktion^[130] und setzt den Schlusspunkt zu sehr langen Bemühungen der physikalischen Chemie^[131] um Verständnis und Aufklärung der Katalyse dieser Reaktion.^[22d]

Eine vereinfachte schematische Beschreibung einer heterogenen Reaktion ist in Abbildung 12 angegeben. Es ist offensichtlich, dass sich der Reaktant zunächst in die Nähe der Oberfläche bewegen muss (nicht im Modell behandelt) und dann darauf adsorbiert wird. Diese meist spontan erfolgende Reaktion (1) aus Abbildung 12 bringt das Molekül in Kontakt mit der Oberfläche unter Ausbildung einer chemischen Bindung (Chemisorption). Der Prozess ist zu unterscheiden von der Adsorption durch dispersive Wechselwirkung, welche als unspezifische oder Physisorption bezeichnet wird. Oft soll das Molekül weiter aktiviert werden, wozu eine stärkere Wechselwirkung mit dem Katalysator erforderlich ist, um die Aktivierungsbarriere (siehe schematisch Abbildung 1 und z.B. Lit. [22d]) zu überwinden. Dazu ändert sich die Lage des Moleküls zur Oberfläche, und es entsteht beispielsweise eine side-on-Wechselwirkung (2) in Abbildung 12. Dieser Prozess benötigt Energie. Weiter können bei starker Bindung Inseln des Reaktanten entstehen, welche die Oberfläche für Adsorption und lateralen Transport^[132] blockieren. Um zur Dissoziation zu gelangen, muss das Molekül auf ein aktives Zentrum (die Stufe in Abbildung 12) treffen.

Dies geschieht durch Oberflächendiffusion.^[2e, 14a, 34b] Am aktiven Zentrum muss Platz für die beiden Produkte der Dissoziation (3) sein. Damit eine Reaktion zum Produkt folgen kann, müssen zwei aktivierte Atome zusammenkommen (4). Dann gibt es grundsätzlich drei Wege der Folgereaktion, von denen im Standardmodell nur Reaktion (A) zu den Produkten (5) vorgesehen ist. Es bilden sich Produkte, welche die Oberfläche durch Desorption verlassen. Im Standardmodell sind weiter die Rückreaktion zu den Edukten und deren Desorption vorgesehen. Damit kann die Lage des chemischen Gleichgewichts eingestellt werden. Das aktive Zentrum und die gesamte Oberfläche sind unverändert und bereit, einen weiteren Reaktionszyklus zu durchlaufen.

Selbst in dieser sehr einfachen Darstellung, die gut für Modellexperimente mit Einkristallen bei geringen Drücken erfüllt ist, erkennt man, dass viele Schritte erforderlich sind. Weiter sehen wir, dass die Moleküle und Atome sich auf der Oberfläche bewegen müssen und daher der verfügbare freie Platz auf der Oberfläche eine entscheidende Größe für die Kinetik der Reaktion ist. Es ist leicht einsichtig, dass die Beteiligung von zwei Reaktanten die Sache erheblich verkompliziert. Die für unser Ziel eines Entwurfes eines Katalysators sehr wesentliche Frage, wie nun die Natur der Oberfläche die Verfügbarkeit von freien Plätzen bei gegebenen Reaktionsbedingungen beeinflusst, werden wir ausführlich behandeln, sobald wir uns mit den Grundlagen des quantitativen Modells etwas mehr vertraut gemacht haben.

Ein klassisches Beispiel für den Ablauf der Prozesse nach dem Schema von Abbildung 12 ist der Zerfall von NO auf einer gestuften Ru(0001)-Oberfläche.



Abbildung 13 zeigt das Kernergebnis. Man erkennt eine monoatomare Stufe in der sehr verlangsamten Reaktion mit NO-Molekülen. Die Dissoziation an der Stufe führt zur Verteilung nach einem Diffusionsgesetz der Stickstoffatome (graue Rechtecke) und zur Nukleation einer Oxidphase entfernt von der Stufe (dunkle Cluster). Die konzeptionelle Ähnlichkeit mit Abbildung 12 und dem Standardmodell ist offensichtlich. Auch den Reaktionsweg (B) aus Abbildung 12 konnte man beobachten: Einige Stufen haben unter den Kantenatomen unmittelbar ein Metallatom sitzen (Typ I), während andere Stufen die Unterlagenatome etwas weiter entfernt haben. Dementsprechend bilden die Sauerstoffatome eine "Oxid"-Reihe auf den Typ-I-Stufen, die dadurch vergiftet sind (bei 200 K), während die Typ-II-Stufen den Sauerstoff nicht adsorbieren und somit aktiv bleiben.

Im Standardmodell unterstellen wir einen stofflich unveränderten Katalysator. In vielen Fällen jedoch kann ein aktiviertes Molekül mit dem Katalysator irreversibel reagieren und ihn dadurch verändern. Die Reaktionswege (B) und (C) in Abbildung 12 deuten an, dass sich eine Ablagerung bilden kann. Oft beginnt solch ein Prozess an hochenergetischen Zentren, wodurch eine geringe Zahl von Ablagerungen (etwa 5 % einer Monolage) bereits die Reaktion vollständig zum Erliegen bringen kann, da die Schritte (3) und (4) aus Abbildung 12 unterbunden werden. Nach Reaktionsweg (C) aus Abbildung 12

kann ein aktiviertes Atom auch in den Festkörper des Katalysators eindringen statt in die Gasphase zu desorbieren. Das Produkt (7) ist ein chemisch wie geometrisch veränderter Katalysator, der die Bedingung, unverändert aus dem Prozess hervorzugehen, nicht erfüllt. Beide Reaktionswege (B) und (C) sind im Standardmodell nicht vorgesehen. Ihre Vernachlässigung ist eine zentrale Ursache für das Auftreten der "Lücken" zwischen Modell- und Hochleistungsexperimenten.

Modellbedingungen werden oftmals so gewählt, dass nur eine minimale Reaktion auftritt und die Readsorption des Produktes ausgeschlossen werden kann. Trotzdem wurde durch die Anwendung der Oberflächenanalyse selbst unter diesen Bedingungen eine Veränderung des Katalysators^[133] durch die Reaktion festgestellt. Bemerkenswerterweise wurde diese Veränderung allerdings meist nicht in die quantitative und theoretische Behandlung überführt. Entweder wurde die Betrachtung nach so kleinen Reaktionsumsätzen abgebrochen, dass der Effekt der Veränderung vernachlässigt werden konnte, oder er wurde als unwesentlich angesehen. Dies folgt aus der Schwierigkeit, die exakte chemische Zusammensetzung und die Koordinaten der Oberflächenatome solch modifizierter Katalysatoren zu bestimmen. Es ist die Sinnggebung hinter Modellexperimenten, eine katalytische Reaktion unter Bedingungen durchzuführen, bei denen die Koordinaten der beteiligten Atome bekannt oder bestimmbar sind, um dadurch einen atomar exakten Einblick in eine Reaktion zu erlangen.

Das quantitative Standardmodell wurde nach dem qualitativen Modell, das in Abbildung 12 skizziert ist, abgeleitet. Dies soll hier nicht nachvollzogen werden, da es

ausführliche Lehrbuchtexte^[100, 133a] und auch vertiefte Publikationen^[134] dazu gibt. Hier soll es um Vereinfachungen gehen, die in der quantitativen Ableitung stecken, um teilweise die Herkunft der Lücken zwischen dem Standardmodell und den experimentellen Ergebnissen dazu sowie der Übertragbarkeit des Modells auf Hochleistungssysteme erkennbar zu machen. Wir nutzen dazu die sehr einfache Modellreaktion



Die erste Vereinfachung ist, dass der Katalysator "cat" aktive Zentren (*) besitzt, die gleichermaßen mit A und B reagieren. Es gibt also nur eine Sorte aktiver Zentren, die sowohl Adsorption wie Reaktion bewirken. Wir haben in der Einleitung den Begriff der "Struktursensitivität"^[132d, 132e, 135] kennengelernt. Dieser widerspricht der "Universalität" aktiver Zentren aus Gleichung (18). Ausnahmen dazu sind Reaktionen, deren Kinetik von der spezifischen Adsorption einer einzigen Komponente (A) abhängt, weil die andere Komponente (B) spontan adsorbiert und leicht aktiviert wird. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist Wasserstoff auf Edelmetalloberflächen. Dann wird die Bildung eines einzigen Produkts nur von den Zentren abhängen, die (A) binden und aktivieren. Dieser Fall tritt bei wichtigen Reaktionen auf, wie bei den Oxidationen von SO₂ und CO und bei der Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak. Formal kinetisch noch einfacher sind Reaktionen, die durch feste Säuren katalysiert werden. Sie gehorchen entweder Gleichung (18) oder sind wie Isomerisierungen etwa formal noch einfacher (A + cat → B + cat). Die wirkliche Reaktionsabfolge und die Natur der aktiven Zentren sind jedoch außerordentlich

komplex^[136] und sollen daher hier nicht weiter besprochen werden.

Nicht zutreffend ist diese Vereinfachung bei vielen selektiven Reaktionen. Entweder verändern die aktiven Zentren ihre chemische Reaktivität während der Reaktion (adaptive Zentren), oder es gibt eine Reihe von Zentren mit unterschiedlicher Funktion, die in einer zusammengesetzten Reaktion zusammenwirken (polyfunktionale Katalyse). Beide Fälle sind grundsätzlich mit komplexeren LHM-Ansätzen zu beschreiben, werden aber selten so behandelt. Die Vereinfachung auf eine Sorte aktiver Zentren ist auch unter Synthetikern von Katalysatoren verbreitet, wenn sie die besonderen Eigenschaften der "Single-Site"-Katalysatoren^[5a,c, 62d, 137] hervorheben. Deren aktive Zentren sind "Universalisten", die in vielen Elementarschritten aktiv sein müssen.

Wir formulieren nun einen LHM für die Reaktion (18) und berücksichtigen dabei nur Reaktionen der Edukte miteinander. Die Zwischenschritte von Adsorption und Aktivierung, die wir mit Abbildung 12 diskutiert haben, erscheinen in den Gleichungen (19) und (20).



In dieser Schreibweise sind die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktionen der Elementarschritte, welche zur

Bildung des Produktes führen, in Gleichungen (19)--(21) angegeben. Die Desorption des Produkts in Schritt (22) wird als irreversibel und kinetisch nicht relevant angenommen. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung des Produkts AB mit dem Katalysator schwächer ist als die der Edukte. Für das CO₂-Molekül aus der CO-Oxidation ist das fast immer gültig, außer wenn Carbonate gebildet werden können.

Problematischer ist die weitere Annahme, dass die aktiven Zentren (*) unverändert aus der Reaktion hervorgehen und dass eventuell notwendige Regenerationsschritte so schnell erfolgen, dass sie kinetisch nicht relevant sind. Im Fallbeispiel Methanaktivierung haben wir gesehen, dass dies zutrifft, und auch in der CO-Oxidation ist das für metallische Katalysatoren meist zutreffend, was aus der Stabilität des Produkts CO₂ folgt.

Eine große und technisch sehr wichtige Klasse von Reaktionen erfüllt diese Bedingung nicht. Es handelt sich um Oxidationsreaktionen. Hier wird aus dem in jedem Fall mehratomigen aktiven Zentrum durch die Reaktion entweder ein Sauerstoffatom entnommen, und/oder es werden Oxidanionen zu Hydroxygruppen durch die Aufnahme eines Protons aus dem Edukt. Die Regeneration des aktiven Zentrums wird als geschwindigkeitsbestimmend angesehen, während die Bildung des Produkts kinetisch nicht entscheidend sein soll. So wird das jedenfalls unter dem Begriff "Mars-van Krevelen-Mechanismus" (MvK) verstanden. Die umgekehrte Annahme, dass die Reoxidation schnell und die Produktbildung langsam^[138] sei, wird ebenfalls unter diesem Akronym verstanden. Diese scheinbaren Widersprüche erklären sich dadurch, dass die

Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Konzentration von Wasser in der Reaktionsmischung gesteuert wird und daher sehr von den genauen Umständen der Messung abhängt, was eine generelle Aussage schwierig^[139] macht. Eine weitere Diskussion dazu findet man in Lit. [140]. Hier sei aber gesagt, dass in der Originalpublikation^[141] der namensgebenden Autoren diese Interpretation nicht enthalten war. Vielmehr erweiterten sie den Mechanismus der Gleichungen (19)--(22) um einen weiteren Teilschritt, den sie mit der Wiederherstellung des aktiven Zentrums (*) begründeten.

Weiter wird im LHM-Ansatz der Gleichungen (19)--(22) verlangt, dass die Stöchiometrie bezüglich aller beteiligten Atome und der ausgetauschten Ladungsäquivalente eingehalten wird. Dies wird in Fällen komplexer Moleküle zu weiteren Reaktionsschritten führen, weshalb die Gleichungen (19)--(22) oftmals keine Elementarschritte darstellen.

Nun formulieren wir für jeden Schritt die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit unter der Annahme, dass diese proportional der Anzahl verfügbarer Zentren ist. Aus Langmuirs Theorie der katalytischen Reaktion^[119] entnehmen wir, dass für jede beteiligte Spezies die Zahl der belegten Plätze auf der Oberfläche sich aus dem Sorptionsgleichgewicht unter Reaktionsbedingungen ergibt. Für die molekulare Adsorption von (A) wäre dies

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}, \quad (23)$$

während wir für die Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls die Form

$$\theta_B = \frac{\sqrt{K_{B_2} p_{B_2}}}{1 + \sqrt{K_{B_2} p_{B_2}}} \quad (24)$$

erhalten. Die Größe θ bezeichnet den Bedeckungsgrad, der Druck (genauer eigentlich das chemische Potential) der Edukte und des Produkts wird mit p bezeichnet. Die Konstante K gibt das Sorptionsgleichgewicht als den Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und der Desorption des betreffenden Stoffes an.

Bei der Gleichsetzung von Druck oder Konzentration in Lösung mit dem chemischen Potential können erhebliche Fehler auftreten. Einen drastischen Fall stellt die Gleichsetzung von Ammoniak mit molekularem Stickstoff als Quelle für atomaren Stickstoff dar. Da auf vielen Oberflächen Ammoniak leicht in Stickstoffatome zerfällt, dagegen molekularer Stickstoff sehr schwer, so ist der wirksame Druck für eine Nitridierungsreaktion^[124a] von Ammoniak oder Distickstoff entsprechend den Unterschieden der Zerfallskonstanten verschieden. Ertl benutzt dafür den Ausdruck "virtueller Druck".^[142] Für den Fall von Fe_4N ^[142] entsprechen 3×10^{-11} bar Ammoniak der gleichen Wirkung wie 3100 bar Distickstoff bei 670 K.

Nun können wir die Reaktionsgeschwindigkeiten für jeden Teilschritt angeben. Dazu benutzen wir als weitere Vereinfachung, dass wir uns nicht für die tatsächliche Anzahl der Zentren, sondern lediglich für die Anzahl der Reaktionen pro Zeiteinheit und aktivem Zentrum (der TOF) interessieren. Diese Vereinfachung ist nicht zwingend, wir können die folgenden Gleichungen auch so formulieren, dass die Gesamtzahl der aktiven Zentren explizit als Parameter erscheint. Dies führt allerdings dann zu den oben beschriebenen Problemen der Absolutbestimmung der aktiven Zentren, welche in vielen

Betrachtungen zu Reaktionskinetiken ignoriert werden. Man verwendet üblicherweise einen geschätzten Wert für diesen Parameter als Bruchteil der Oberflächenatome pro dichtgepackter Metalloberfläche (ca. 10^{15} pro cm^2). Allerdings kann man dies wesentlich präziser gestalten wenn man einen Schätzwert für statische aktive Zentren wie beispielsweise Stufenkanten^[2g, 96, 130a] ansetzt.

Der folgende Satz von Gleichungen verknüpft die Reaktionsgeschwindigkeit für jeden Teilschritt mit der grundsätzlich unabhängig bestimmbaren Bedeckung der relevanten Spezies.

$$r_{19} = k_{19}^+ p_A \theta^* - k_{19}^- \theta_A$$

$$r_{20} = k_{20}^+ p_B \theta^* - k_{20}^- \theta_B$$

$$r_{21} = k_{21}^+ \theta_A \theta_B - k_{21}^- \theta_{AB} \theta^*$$

$$r_{22} = K_{22} \theta_{AB} - K_{22} p_{AB} \theta^* \quad (25)$$

Wir erkennen daraus, dass die Kenntnis der Bedeckungsgrade der beteiligten Reaktanten, welche man aus oberflächenphysikalischen Experimenten bestimmen kann, die kinetische Gleichung lösbar macht. Auf diese Weise können Experimente, welche die Sorption relevanter Spezies mit einer Vielzahl von Methoden und unter vielen möglichen Reaktionsbedingungen bestimmen,^[2e, 3c, 22d, 24a, 143] dazu verwendet werden, die Kinetik zu berechnen. Damit können wir den Reaktionsmechanismus, der die exakte Form des Gleichungssystems (25) bestimmt, bestätigen. Wenn wir den Reaktionsmechanismus zweifelsfrei kennen, können wir alternativ die Hypothese über die Natur der aktiven Zentren

überprüfen. Diese ist über die Spezifität der Adsorption/Desorption in den Zahlenwerten der Bedeckungsgrade enthalten. Ob wir allerdings einen Reaktionsmechanismus aus kinetischen Daten zweifelsfrei erhalten können, wurde bereits mehrfach in Frage gestellt und wird beispielhaft nochmals an der Oxidation von HCl^[50i] diskutiert.

Misst man die Sorptionseigenschaften eines reagierenden Systems über einen Bereich von Bedingungen genau, so stellt man fest, dass die Bedeckungsgrade nicht nur vom chemischen Potential, sondern auch von Änderungen der spezifischen Bindungsfähigkeit des Katalysators mit der Bedeckung abhängt. Dies ist eng mit der Dynamik der Sorption^[34b, 144] verbunden und erfordert besondere Vorsicht bei ihrer Analyse.^[145] Somit ist wiederum wegen dieser Abhängigkeit die Eindeutigkeit der analytischen Bestimmung eines Reaktionsmechanismus aus kinetischen Daten nicht gegeben,^[4b] sobald man nicht nur eine bestimmte Kombination von Druck und Temperatur, sondern einen ganzen Bereich von Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck) betrachtet. Ein illustratives Beispiel dafür ist eine Studie^[146] zum Mechanismus der Methanolsynthese in Gemischen von CO und CO₂. Unter Hochleistungsbedingungen findet die Synthese mit CO₂ als Kohlenstoffquelle [Gl. (11)] statt, während bei 50 K geringerer Temperatur CO zur Quelle [Gl. (12)] wird. Dies führt zu unterschiedlichen Intermediaten und wird durch die Wirkung von Wasser gesteuert. Im Kontext der hier durchgeführten Analyse ist die Methanolsynthese allerdings eine komplexe Reaktion, da mehrere Intermediate in Parallel- und Folgereaktionen eingebunden sind und die Produkte nicht leicht von der Oberfläche desorbieren und somit zu Reaktanten werden.

Sorptionsdaten (Bindungsenergie als Funktion der Bedeckung) lassen sich heute sehr genau^[147] durch die Anwendung der Einkristall-Kalorimetrie erhalten. Hierbei verbindet man die ausgezeichnete Präzision der Bestimmung von Struktur und Bedeckungsgraden an einkristallinen Modellsystemen mit der präzisen Bestimmung von Adsorptionswärmern. Dieses extrem aufwendige Verfahren führt zu hervorragenden Datensätzen,^[6, 30d, 148] die vor allem der Kalibration theoretischer Methoden, aber auch zur Entschlüsselung von Reaktionskinetiken nach dem oben angegebenen Verfahren führen.

Deutlich weniger präzise (in der Ermittlung des Bedeckungsgrades), aber für Hochleistungskatalysatoren anwendbar, ist die Sorptions-Mikrokalorimetrie an Pulverproben. Zwar erfordert die Messung erhebliche Vorsicht und experimentelle Präzision,^[149] aber es lassen sich Daten für kinetische Analysen an einer Vielzahl von Systemen^[150] gewinnen.

In aller Regel verfügen wir jedoch nicht über die notwendigen Beobachtungen,^[21] sondern schätzen die entsprechenden Parameter. Quantenchemische Methoden finden in Kombination mit quantifizierenden Experimenten^[151] eine sehr nützliche Anwendung in der Katalysatorforschung, um die relevanten Parameter für Elementarschrittreaktionen ab initio zu berechnen und damit die Lösung kinetischer Gleichungen auf eine neue Basis^[10c, 152] zu stellen.

Um das Gleichungssystem (25) nun zu lösen, führen wir eine Reihe weiterer Vereinfachungen ein. Wir wissen zunächst, dass die Summe aller Zentren immer eins sein muss. Wir nehmen weiter an, dass das reagierende System im stationären Zustand

ist. Damit werden alle Bedeckungen und Reaktionsgeschwindigkeiten zeitunabhängig. Es gibt also keine chemische Dynamik von Aktivierung und Desaktivierung des Systems. Dies kann man experimentell näherungsweise allerdings mit erheblichem Aufwand sicherstellen. Weiter nehmen wir an, dass sich adsorbierte Spezies nicht gegenseitig behindern oder zu Assoziation neigen (siehe Abbildung 12 (2)). Zudem schließen wir aus, dass sich die aktiven Zentren untereinander oder im Kontakt mit den Reaktanten unterscheiden. Die Oberfläche ist lokal homogen.

Eine erhebliche Vereinfachung ist weiterhin, dass wir keine Angabe über die Ortskoordinate der Reaktionsgeschwindigkeiten in einem Reaktor machen. An allen Stellen des Reaktors reagieren die Edukte mit denselben Geschwindigkeiten zu den gleichen Produkten, da das chemische Potential überall als gleich angenommen wird. Hier kommt nun die chemische Verfahrenstechnik ins Spiel. Man kann Reaktoren so auslegen, dass diese Bedingung erfüllt wird. Derartige "Rührkesselreaktoren" gibt es angenähert. Viel öfters wird allerdings ihre idealisierte Form bei Laborexperimenten als Annahme zugrunde gelegt. Man behilft sich mit der Vereinfachung, dass bei sehr kleinem Umsatz ("differentielle Reaktionsbedingung") dieses Modell anwendbar sei. Dies gilt weiter für Modellexperimente in oberflächenphysikalischen Anordnungen. Versucht man allerdings, in derartigen Experimenten die Drucklücke zu überwinden und damit hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen, so beobachtet man erhebliche Komplikationen sowohl mit der Identifizierung aktiver Oberflächen als auch mit der Gültigkeit der Näherung homogener^[153] Reaktionsgeschwindigkeiten.

In der überwiegenden Mehrzahl aller praktischen Reaktoren und auch der Laborexperimente ist dies nicht erfüllt. Vielmehr treten erhebliche Gradienten des chemischen Potentials^[13b, 154] entlang des typischen Festbettes eines Katalyseexperiments auf. Da sehr viele Reaktionen auch noch mit erheblichen Wärmtönungen verbunden sind, entstehen Gradienten des Energieflusses längs und quer zur Mittelachse des Reaktors, welche das chemische Potential signifikant beeinflussen. Weitere Komplikationen sind Inhomogenitäten des Stofftransports in Längenskalen der Schüttung des Katalysators sowie der Porenstruktur des Materials. Es bedarf erheblicher Experimentierkunst,^[155] um all diese Faktoren auszuschließen und zu kinetischen Daten einer Reaktion zu gelangen, welche frei sind von diesen Einflüssen. Dies gilt dabei sowohl für die Synthese der entsprechenden Proben, die homogen in Struktur und Reaktivität sein müssen, als auch für die Ausführung der kinetischen Experimente selbst. Ist das nicht gegeben und man verwendet derart fehlerbehaftete Daten zur kinetischen Analyse etwa nach Gleichung (25), so werden die erhaltenen Parameter und damit auch die mechanistischen Schlussfolgerungen erheblich fehlerhaft. Daraus resultiert zum guten Teil die enorme "Vielfalt" von in der Literatur beschriebenen "Eigenschaften" einer Reaktion, welche die Nutzung der mühsam erbrachten Beobachtungen für das molekulare Verständnis^[71] sehr erschweren. Die Beispiele^[13a, 156] zeigen aus einer Reihe von Reaktionen, dass man die hier geforderte Qualität der Arbeit in einem integrierten Ansatz sehr wohl erreicht und dann auch zu Aussagen gelangt, die in Übereinstimmung mit den Prinzipien der Chemie stehen und keine "besonderen Eigenschaften" zu ihrer Erklärung erfordern.

Besonders drastisch wird der Einfluss von Gradienten über den Reaktor, wenn die Reaktion sehr schnell und mit großer Wärmetönung verläuft. Partialoxidationen sind Beispiele^[157] solcher Reaktionen. Durch Messung der Profile von Temperatur und Stoffzusammensetzung in neuartigen Profilreaktoren^[51h] oder in Zapfstellenreaktoren werden Daten zugänglich, die es erlauben, aus numerischen Modellen^[67] die wirklichen Bedeckungsgrade und damit Daten für mechanistische Überlegungen zu gewinnen. Solche Daten zeigen, wie weit entfernt reale Reaktorexperimente von den ursprünglich gemachten Annahmen sein können. Die technische Chemie befasst sich sehr ausführlich mit der quantitativen Behandlung dieser Effekte; für die vorliegende Arbeit ist es wichtig zu wissen, dass die Bestimmung der kinetischen Daten eines Katalysators in einer gegebenen Reaktion als Grundlage einer Diskussion molekularer Vorgänge ein aufwendiges Unterfangen ist.

Bisher haben wir unterstellt, dass der Katalysator selbst unverändert bleibt. Das bekannte Beispiel dafür ist der Katalysator für die Ammoniaksynthese. In der Oxidation von CO mit Sauerstoff gilt dies jedoch nicht immer, wie spektakulär durch das nichtlineare Verhalten der Reaktion bei geringen Drücken durch Ertl^[22d, ^158] gezeigt wurde. Auch bei hohen Drücken treten in dieser Reaktion nichtlineare Veränderungen auf, die sich teilweise sogar in periodischen Änderungen der Oxidationsstufe des Katalysators^[159] nachweisen ließen. Solche erheblichen periodischen Strukturänderungen wurden inzwischen bei einer Reihe von Reaktionen^[160] gefunden.

Modellbedingungen werden oftmals so gewählt, dass nur ein minimaler Umsatz auftritt und die Readsorption des Produkts

ausgeschlossen werden kann. Allerdings ist auch diese Annahme nicht immer begründet und beeinflusst die Analyse von Sorptionsdaten wie von Reaktionsdaten, wie beispielhaft in einer sehr sorgfältigen Analyse der Sorption von Distickstoff an einen Ammoniakkatalysator (ein chemisch "harmloser" Fall würde man meinen) gezeigt^[4a, 96, 161] wurde.

Trotz der "Modellbedingungen" wurde durch die Anwendung der Oberflächenanalyse selbst unter diesen Bedingungen eine Veränderung des Katalysators nach oder während der Reaktion festgestellt. Ein zentrales Konzept dabei ist die adsorbatinduzierte Restrukturierung.^[133b,c, 162] Durch Bestimmung der Oberflächenstruktur vor und während oder nach der Reaktion kann festgestellt werden, dass die Struktur^[121, 162a, 163] erheblich verändert wurde. Dies hat erhebliche Konsequenzen auf die Adsorptionsfähigkeit (Haftkoeffizient, Geometrie der Adsorptionszentren) und somit auf die Katalyse. Dieses in der Oberflächenphysik der Katalyse fest verankerte Konzept begründet, wie oben bereits dargestellt, die Notwendigkeit der In-situ-Strukturuntersuchung. Die oben eingeführte Näherung, dass der Katalysator in seinem aktiven Zustand dem Ausgangszustand, den man oft gut kennt, strukturell entspricht, ist in sehr vielen Fällen unzutreffend.

9. Fallbeispiel Dehydrierung von Ethylbenzol über Eisenoxid

Die Dehydrierung von Ethylbenzol (EB) zu Styrol (St) ist eine großtechnische Reaktion zur Gewinnung eines Monomeren für die Polymersynthese. Sie findet technisch über promotierten Eisenoxiden bei hohen Temperaturen (873 K) und unter Zugabe eines etwa 10-fachen Überschusses an Wasserdampf statt. Es

handelt sich um eine endotherme Reaktion ($\Delta H_{f298} = +123 \text{ kJ mol}^{-1}$).



Die Aufklärung der Rolle des Katalysators^[164] zeigte, dass die aktive Phase ein ternäres Eisen-Kaliumoxid (KFeO_2) ist, die allerdings unter Reaktionsbedingungen metastabil ist und sich in einer komplexen Reaktionsfolge, die durch Promotoren beeinflusst werden kann, in Fe_3O_4 und KOH zersetzt. Parallel dazu leidet die Reaktion unter der Ablagerung von Kohlenstoff,^[165] der aus der Polymerisation des Produkts stammt. Diese Reaktion wird begrenzt durch on-line-Vergasung des Kohlenstoffs mit Wasserdampf, welche durch den Kaliumpromotor unterstützt wird.

Um diese komplexe Verknüpfung aus Dynamiken der Katalysatorchemie, der Chemie unerwünschter Deponate und der eigentlichen Zielreaktion zu entschlüsseln und eine Antwort auf die Frage zu finden, warum eine "organische" Reaktion bei so extremen Bedingungen durchgeführt werden muss, wurde ein umfangreiche Kampagne^[166] zur Herstellung und Verwendung von planaren Modellkatalysatoren durchgeführt. Dünne Filme von einkristallinen Modelloxiden wurden hergestellt und strukturell charakterisiert.^[167] Mit diesen Proben konnten die oben skizzierten Experimente zur Bestimmung der Adsorptionsparameter von Edukt (EB) und Produkt (St) durchgeführt werden, ohne die experimentellen Probleme durch Transportlimitierungen zu haben. Mit diesen Daten konnte eine Abschätzung der tatsächlichen Bedeckung unter Reaktionsbedingungen vorgenommen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Daten zeigen sehr deutlich, warum das gefundene ternäre Oxid der überlegene Katalysator ist: Das Kalium ist nicht nur ein Promotor, sondern ein essentieller Kokatalysator, der neben vielfältigen anderen Funktionen vor allem auch für die Desorption des Produkts und somit für die Verfügbarkeit der aktiven Zentren sorgt. Gleichzeitig existiert auf der $KFeO_2$ -Oberfläche ein deutlicher und gewünschter Überschuss an Edukt über das Produkt und minimiert dadurch nicht nur die unerwünschte Polymerisation, sondern verbessert auch die Reaktionsgeschwindigkeit, da die Wahrscheinlichkeit des Kontaktes von Edukt und aktivem Zentrum ansteigt.

Entsprechend dem oben skizzierten Vorgehens wäre es nun wichtig, die Kinetik der Reaktion an den Modellsystemen experimentell bei relevanten Bedingungen (Atmosphärendruck, 900 K, Wasserdampfüberschuss) zu messen. Dies stellte sich als eine komplexe Herausforderung dar, die erst nach erheblichen methodischen Entwicklungen^[166a,h, 168] gelöst werden konnte. In Abbildung 14 sind wesentliche Ergebnisse dargestellt. Zunächst musste ein Mikroreaktor^[169] aus Materialien gebaut werden, der den Bedingungen der Reaktion widerstehen konnte und der einen Transfer der Modellprobe in die Reaktionsatmosphäre möglich machte. Um die Transportlimitierungen auszuschalten, wurde ein Spaltreaktor gewählt, der mittels einer Laserheizung auf die erforderliche Temperatur gebracht werden konnte. Danach musste die Anordnung in eine Ultrahochvakuum(UHV)-Anlage integriert werden, um die nötige Strukturanalyse durchführen zu können und die Proben in der erforderlichen Qualität herzustellen. Abbildung 14 A zeigt schematisch die Konstruktion des Mikroreaktors.

Sehr schnell zeigte es sich,^[166g] dass einkristalline Oberflächen keine Reaktivität in der Zielreaktion aufwiesen. Wir beobachteten^[166d] eine Induktionsperiode, nach der die Aktivität stark anwuchs. Die Analyse der Proben nach der Reaktion zeigte sehr deutlich, dass die einkristalline Ordnung verloren ging und sich aus den dünnen Schichten Oxidinseln auf einem mit Kohlenstoff bedeckten Metallsubstrat (Pt, Ru) gebildet hatten. Abbildung 14 B gibt durch die LEED-Bilder einen Eindruck^[166a] von der massiven Restrukturierung: Nach Reaktion erkennt man nur die schwachen Reflexe des Metallsubstrats.

Die Fe_3O_4 -Phase erwies sich als völlig inaktiv, obgleich sie in Realproben nach Reaktion die vorherrschende Phase darstellt; sie ist ein Desaktivierungsprodukt. Die Fe_2O_3 -Phase ist dagegen sehr aktiv, wie man in Abbildung 12 C erkennen kann. Die beobachteten Anfangsgeschwindigkeiten der Zielreaktion^[170] sind etwa 1000-mal höher, als man sie an technischen Proben unter stationären Bedingungen misst. Die Modellreaktion zeigt uns in durchaus unerwarteter Weise, dass technische Katalysatoren in typischen Rohrreaktoren noch erhebliche Potentiale bezüglich ihrer Wirksamkeit aufweisen können, auch ohne die Basisphase Eisenoxid zu verlassen. Der Grund dürfte in der Instabilität der aktiven Phase unter dem in einem Rohrreaktor vorherrschenden lokalen chemischen Potential (zu reduzierend) liegen. Die Messung aus Abbildung 12 C(1) zeigt, dass die Phase nicht stabil ist und sich in einen wenig aktiven, aber stabilen Dauerzustand umwandelt; dieser wurde in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Gruppen^[171] als eine vollständig mit Kohlenstoff bedeckte Oxidphase identifiziert. Daraus kann gefolgert werden, dass

die Kohlenstoffablagerung zu einem Umbau des Katalysators führt, der nach einer kurzen hochaktiven Phase auch unter 10-fachem Wasserüberschuss aus Kohlenstoff besteht. Die in der Praxis beobachtete Instabilität des Betriebes von Reaktoren wird somit als ein Hin- und Herspringen des Katalysators zwischen einem oxidischen hochaktiven und einem kohlenstoffhaltigen niedrig aktiven Zustand erklärbar.

Das Produkt Wasserstoff steuert den Redoxzustand des Katalysators, und der Wasserzusatz wirkt diesem entgegen. Er tut dies durch Verringerung des chemischen Potentials von Wasserstoff und indem er als Quelle von Sauerstoff durch katalytische Wasserspaltung wirkt. Dieser Sauerstoff, der in geringen Mengen entsteht, verbrennt nicht das Produkt ST, sondern vergast den abgelagerten Kohlenstoff. Die hohe Reaktionstemperatur wird in diesem Bild einmal durch die Aktivierung der Festkörperreaktion für die In-situ-Bildung der metastabilen Eisen-Kaliumphase sowie durch die erforderliche hohe Reaktionstemperatur für die Wasserspaltung und die Kohlenstoffvergasung begründet. In der endothermen Zielreaktion ist sie nicht begründet.

Aus diesem Bild entwickelte sich eine erhebliche Folgechemie,^[37c, 172] die aktive Zentren für die oxidative Dehydrierung von EB zu ST auf nanostrukturiertem^[173] Kohlenstoff einführte. Durch Minimierung der Transporthemmung von Stoff und Energie (nicht-poröse Katalysatoren,^[171] Wärmeleitung von Graphit) konnte eine sehr stabile Wirkung^[172a] und eine hohe Selektivität der Reaktion auch in Anwesenheit von leicht zu dosierenden großen Mengen an Sauerstoff erzielt werden. Bei dieser Reaktionsführung kann auf die Zugabe des

Wassers verzichtet werden, und die Reaktionstemperatur kann um 300 K abgesenkt werden.

Setzt man dem Reaktionsgemisch aus EB und Wasser (1:10) eine kleine Menge Sauerstoff zu (1:10:0.5), dann beobachtet man eine sehr stabile hohe Aktivität^[174] (Abbildung 14 C(2)), die durch An- und Abstellen des Sauerstoffs als reversibel erkannt wurde. Der Zusatz wurde nach Gleichung (26) so dimensioniert, dass der entstehende Wasserstoff verbrannt werden sollte und damit einer Reduktion des Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 vorgebeugt wurde. Dadurch wurde die Bildung von Kohlenstoff vollständig unterdrückt. Die Ursachen dafür liegen in der Defektstruktur der Oxide begründet und sind noch nicht völlig^[175] aufgeklärt. Aus Abbildung 14 D erkennt man, dass sich dieser Befund von einem Modellsystem quantitativ an einem polykristallinen Realsystem (als Pulverpressling) nachvollziehen^[174] lässt.

Weiterhin konnte gezeigt werden,^[170b] dass die Zugabe von Kalium zum Eisenoxid die gleiche stabilisierende Wirkung wie die Zugabe von Sauerstoff hat; der Katalysator ist wesentlich stabiler gegen Reduktion. Allerdings ist die Kaliumphase nicht stabil gegen Hydrolyse und verliert daher mit der Zeit ihre Wirkung, wie auch in Realsystemen^[164b,c] beobachtet wurde. Die Modelluntersuchungen zeigen, dass die Wirkung des Kalium durch den Zusatz des "Kokatalysators" Sauerstoff, der den schädlichen Wasserstoff vernichtet, nachgebaut und damit die Destabilisierung des Katalysators vermieden werden kann. Die Umsetzung dieser Modellergebnisse in die Praxis ist allerdings sehr anspruchsvoll, da die oben erwähnten Transportprozesse in realen großen Reaktoren die Dosierung des Sauerstoffs in

Mengen, welche eine Verbrennung der organischen Spezies sicher ausschließen, derzeit nicht lösbar ist. Man müsste eine völlig neue Entwicklung der Reaktionsführung beginnen und sicher auch den Katalysator etwa durch Zugabe von Sauerstoffspeicherfunktionen robust gegen lokale Schwankungen im Sauerstoff-Partialdruck machen. Eine Alternative wäre eine Realisierung mit kohlenstoffbasierten Katalysatoren,^[37b, 176] deren spezifische Aktivität^[173] zu verbessern wäre.

Die Fülle der gewonnenen qualitativen und quantitativen Einsichten wurde dazu genutzt, um ein auf experimentellen Beobachtungen basiertes mikrokinetisches Modell^[177] der Reaktion zu entwerfen. Im Gegensatz zu früheren Versuchen, die dem oben skizzierten Ansatz mit einem aktiven Zentrum unspezifizierter Natur folgten, wurde in dieser Arbeit ein Modell des Katalysators benutzt, das aktive Zentren sowohl auf oxidischer Basis wie auf Kohlenstoffbasis enthält. Die Bildung dieser Zentren wurde explizit in das Modell mit aufgenommen. Eine Bestätigung der konzeptionellen Richtigkeit des Modells wurde abgeleitet, indem man einen durch instationäre Reaktionsführung erzwungenen Wechsel der Katalysatorzustände von oxidisch auf kohlenstoffbasiert quantitativ mit dem abgeleiteten Modell beschreiben konnte.

Das Beispiel zeigt, dass durch die Ausführung von Modellexperimenten auch in komplizierten technischen Reaktionen wichtige grundsätzliche Einsichten gewonnen werden können, welche außer dem Gewinn an Erkenntnis eine rationale Grundlage für fundamentale Neuentwicklungen bilden können. Diese könnte motiviert sein durch die Erkenntnis, dass die derzeitigen Katalysatoren in Leistung und Lebensdauer weit

hinter den grundsätzlichen Möglichkeiten zurückbleiben. Allerdings ist eine derartige grundständige Entwicklung mit enormen Aufwendungen verbunden.

10. Katalysatoren sind nicht statisch

Wenn wir wieder zu unseren grundsätzlichen Betrachtungen zurückkehren, so stellen wir fest, dass die Erkenntnis dynamischer Vorgänge in Katalysatoren zwar analytisch gesichert,^[21a, 178] aber meist nicht in die allgemeine quantitative und theoretische Behandlung überführt wurde. Die prominente Ausnahme, die allerdings meist als solche angesehen wird, ist die Behandlung der Dynamik^[21i, 158b] der CO-Oxidation unter den speziellen Bedingungen periodisch oszillierender Reaktionsführung. Entweder werden die Betrachtungen nach so kleinen Reaktionsumsätzen abgebrochen, dass der Effekt der Veränderung vernachlässigt werden konnte, oder die Dynamik wurde als unwesentlich angesehen. Wiederum eine prominente Ausnahme^[11a, 21a,f,g,j, 179] zu dieser Feststellung sind die Katalysatoren der Partialoxidation, die sich unter den Bedingungen ihres Einsatzes massiv verändern,^[140c] und die sogar reversibel den Reaktanten Sauerstoff aus ihrer Volumenstruktur oder aus der Oberfläche^[180] zur Verfügung stellen können.

Eine Ursache für den geringen Niederschlag dynamischer Effekte in der kinetischen Behandlung der heterogenen Katalyse ist, dass die theoretische und quantitative Behandlung solcher Veränderungen eine exakte Beschreibung der atomaren Struktur des sich verändernden Katalysators voraussetzt. Diese Randbedingung schränkt mehr noch als die technischen Schwierigkeiten den Übergang von Modell- zu

Hochleistungsbedingungen in der atomar präzisen Katalysatorforschung ein. Allerdings erhält man, wenn man dies vollzieht, sehr präzise und auf einfache Sachverhalte zurückführbare Analysen auch zunächst komplex erscheinender Beobachtungen.^[6, 14c, 30d, 83a,b, 144, 181] Es ist ein unschätzbare Vorteil dieser Arbeiten, die phänomenologische Vielfalt von Erklärungsansätzen wie "besondere Oberflächenzustände" oder "Fernsteuerung der Reaktivität"^[182] stark zu vereinfachen.

Meist akzeptiert man die Näherung, die Strukturveränderungen zu vernachlässigen oder die Untersuchungen der Reaktivität soweit zu begrenzen, dass keine Veränderung zumindest der Struktur des Katalysatorvolumens eintritt. Dies sei nicht verwechselt mit der sehr wohl bedachten adsorptionsinduzierten Restrukturierung^[133a] von Metallkatalysatoren. Die Durchführung modellkatalytischer Studien unter möglichst realitätsnahen Bedingungen unter Ausschaltung der chemischen Dynamik^[183] ist sehr gut mit dem Gewinn an quantitativen Einsichten in Oberflächenprozesse zu rechtfertigen. Man sollte aber derartige Studien nicht unmittelbar kritiklos auf die Katalyse mit erheblichen Umsätzen und mit Hochleistungskatalysatoren übertragen.

Somit entsteht eine Lücke in der Übertragung von Wissen aus Modellexperimenten in die Analyse oder gar Fortentwicklung von Katalysatoren mit hohen Leistungen. Solche Systeme entsprechen so wenig den Randbedingungen der Modellkatalyse und ihrer theoretischen Analyse im Rahmen des LHM-Ansatzes, dass mit wenigen Ausnahmen wie derjenigen der Ammoniaksynthese^[2f] keine allgemeine Relevanz der Modellergebnisse erwartet werden kann. Um diese Lücke zu

schließen, wurden zwei Strategien entwickelt. Ein Ansatz nutzt die klassische Oberflächenphysik und erweitert die Analysemethoden auf eine Anwendbarkeit unter relativ hohen Drücken von einigen mbar bis einige 100 mbar. Methoden der Rasterkraftmikroskopie, die Summenfrequenzspektroskopie und NAP-XPS werden dafür eingesetzt.^[24a] Man verwendete Modellkatalysatoren in der Form von Einkristallen und entwickelte Experimente, welche es gestatten, diese bei vergleichsweise hohen Drücken (200 mbar; "ambient pressure") zu untersuchen. Dabei beobachtete man erhebliche Strukturveränderungen^[163a, 184] der Modellsysteme. Über die Interpretation gab es Differenzen.^[185] In einem bekannten Fall der CO-Oxidation bei hohen Drücken^[163a, 184c] über Pt-Kristallen konnte gezeigt werden, dass die Veränderungen nicht auf den Druck der Reaktanten,^[153a] sondern auf die Einschleppung geringer Verunreinigungen von etwa Wasser mit den Reaktionsgasen zurückführbar war. Allerdings war die Beobachtung der Wirkung von Spurengasen bedeutsam, weil man dadurch erkennt, dass die Stabilität einer reagierenden Oberfläche von vielen Einflüssen gesteuert wird, die oft nicht einfach zu kontrollieren sind. Damit ergibt sich eine weitere Unsicherheit, wenn man Strukturanalysen unter idealen reinen Bedingungen auf weniger gut definierte Umgebungen etwa während einer Reaktion bei erheblichem Umsatz übertragen möchte. NAP-XPS hat sich von einer Kuriosität^[186] inzwischen zu einer vielfach eingesetzten Methode^[187] entwickelt, die an zahlreichen Strahlungsquellen in der Welt und als Laborexperiment^[188] eingesetzt wird.

Der andere Ansatz besteht darin, die Reaktivität des Modellsystems derjenigen eines praktischen

Hochleistungskatalysators anzupassen. Dazu mussten enorme Herausforderungen gelöst werden, um auf wohldefinierten Modelloberflächen typischer Katalysatorträger wie den Oxiden des Si und des Al, die als Isolatoren nicht einfach oberflächenphysikalisch zu studieren sind, in wohldefinierter Weise Nanostrukturen der relevanten Aktivkomponente aufzubringen. Diese können entweder Metalle oder selbst Oxide sein. Dieser Ansatz war sehr fruchtbar für das Verständnis der Oberflächenphysik und Reaktivität "komplexer" Systeme wie Pd/Al₂O₃,^[6, 181c, 189] Au auf verschiedenen Trägern,^[14c, 25a, 31b, 190] oder trägerfixierten Vanadiumoxiden.^[162c, 191] Man konnte katalytische Reaktionen wie die Oxidation von Methanol oder die Hydrierung von Alkinen unter Bedingungen beobachten, die eine Analyse der Struktur der Aktivkomponente zuließen. Dies war möglich, weil die Nanostrukturierung eine Steigerung der Reaktivität gegenüber makroskopischen Kristallen derselben Substanz ermöglichte. Die Realisierung von Modellsystemen als dünne Träger eines Oxidfilms auf einem darunterliegenden einkristallinen Metallträger mit einer Aktivkomponente als Nanostrukturen mit sehr enger Verteilung der morphologischen Eigenschaften^[27a, 181b] ermöglicht die Anwendung von Rastersonden-Methoden zur Direktabbildung und gleichzeitig den Einsatz von Schwingungs- und Elektronenspektroskopie zur Analyse der chemischen Struktur. Die experimentelle und theoretische Nutzung der Erkenntnisse aus diesem Ansatz entwickelt sich derzeit^[6, 30d] erheblich weiter.

11. Eine kritische Bestandsaufnahme: Dynamiken in Katalysatoren

Die Bedeutung des Standardmodells für die Entwicklung der Erkenntnis über den Ablauf heterogen katalytischer Prozesse^[22d, 24a, 192] kann nicht überschätzt werden. Es vermittelt als Kernaussage, dass die Bruttoreaktionsgleichung einer katalytischen Reaktion durch eine Serie von Teilschritten bestehend aus Adsorption, Reaktion und Desorption beschrieben wird. Jeder Teilschritt wird durch eine Reihe von Elementarprozessen mit Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion sowie durch Bedeckungsgrade charakterisiert. Die Spezifität der Chemie zwischen Katalysator und Reaktant kommt im Bedeckungsgrad zum Ausdruck. Der Bedeckungsgrad kennzeichnet die Oberflächenchemie einer Reihe von Katalysatoren bei gegebenem chemischem Potential. Die Veränderung von metallischen Katalysatoren durch die Reaktion jenseits der Zustände "bedeckt" oder "nicht bedeckt" mit jeweils unterschiedlichen Oberflächenstrukturen^[21i, ^158b] wird im Standardmodell ausgeschlossen. Daher benötigt man auch keine Reaktionsschritte für die Wiederherstellung eines aktiven Zentrums nach der katalytischen Reaktion. Diese Theorie kann sich somit auf die Abläufe der gewünschten Transformation der Edukte unter Verwendung der Theorie des Übergangszustands als Kopplung von Elementarreaktionen konzentrieren und kann dabei die genauere Chemie des Katalysators außer Acht lassen, da sie in den Zahlenwerten von Sorption und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kodiert ist.

Führt man derartige Berechnungen für relevante Reaktionen durch, so erkennt man schnell, dass sich eine erhebliche

Komplexität aus den vielen nötigen Elementarschritten ergibt. Die Gleichungen (25) stellen eine sehr einfache Modellsituation dar. In der Praxis kann man bei weitem nicht alle notwendigen Parameter unabhängig bestimmen. Man schätzt sie ab oder ermittelt kritische Werte durch theoretische Berechnungen. Nur in seltenen Fällen kann man experimentelle Messungen einsetzen. Ein kinetisches Modell einer Reaktion kann somit einen Reaktionsmechanismus plausibel machen, aber ihn nicht identifizieren. Dies gilt noch nicht einmal für das Reaktionsnetzwerk, also für die Abfolge von Bruttoreaktionsgleichungen, die möglich sind, um von einer Kombination von Edukten zu Produkten zu gelangen. Das Beispiel der Aktivierung von Disauerstoff als eine sehr einfache Reaktion, das in Abbildung 2 skizziert ist, macht dies anschaulich. Das scheinbar einfache Beispiel der Dimerisierung von Methan zu Ethen und Wasserstoff (siehe Abbildung 1 und Fallstudie MgO) ist ein drastisches Beispiel für die Komplexität^[2b] des dahinter verborgenen Reaktionsnetzwerks. Auch das Beispiel der Bildung von Methanol aus CO₂ und Wasserstoff birgt eine erhebliche Komplexität, wenn man nach dem angegebenen Verfahren alle möglichen Reaktionswege^[193] mit einem theoretisch berechneten Modell des Katalysators (hier Cu/ZrO₂) behandelt.

In dieser Situation ist es nur zu verständlich, die komplexe Lage nicht noch weiter durch die Aufgabe des Konzepts eines starren aktiven Zentrums, das nur besetzt oder unbesetzt sein soll, weiter zu erschweren. Diese Annahme^[187a] ist aber nur für Grenzfälle sehr geringer Umsätze und einfacher Reaktionen, die zu thermodynamisch robusten Produkten führen, zulässig. Wenn man das lokale chemische Potential am Ort des

aktiven Zentrums soweit erhöht, dass sich erhebliche Umsatzgeschwindigkeiten ergeben, so treten graduell weitere Reaktionsmöglichkeiten zwischen Reaktanten und dem aktiven Zentrum hinzu, wie sie in Abbildung 12 B,C angedeutet sind. Dadurch verändert sich der Katalysator während des Umsatzes zumindest oberflächlich, wodurch sich ein eigener Regenerationsschritt mit entsprechenden Elementarreaktionen ergibt, um die man das kinetische Modell zu erweitern hat. Problematischer für das Standardmodell ist der Fall, wenn sich der Katalysator tiefgreifend verändert und aus der Vorläuferphase, die man anfänglich im Reaktor hat, eine neue aktive Phase entsteht. Diese kann nur unter dem gegebenen chemischen Potential der Reaktion stabil sein und eine eigene Oberflächenstruktur besitzen, die sich nicht aus der Struktur des Vorläufers ableiten lässt. Die Identifikation wird sehr erschwert, wenn die aktivierte Phase unter anderen Potentialverhältnissen als bei der Reaktion (wie bei Raumtemperatur an Luft) metastabil ist oder das Volumen des Vorläufers zersetzt. Solche tiefgreifenden Veränderungen treten entweder für die Struktur der aktiven Phase^[194] auf oder sie gelten auch für die chemische Zusammensetzung.^[45b, 51j, 61, 195] Dabei unterscheiden wir die Fälle, in denen sich Verbindungen zwischen Reaktanten und Katalysatorvorläufer bilden (z. B. Hydride bei Reduktionen mit Metallen)^[196] oder dass sich der Katalysator zersetzt und eine flüchtige Komponente entweder hinzugefügt^[51f, 197] oder dauerhaft entfernt^[195a, 198] wird (gilt für Oxide, Nitride). Oftmals zerfallen dadurch komplexe Oxide in thermodynamisch stabile einfache binäre Oxide, was einen Katalysator irreversibel zerstört. Solche Prozesse werden sehr prominent^[199] in verunreinigten komplexen Oxidphasen^[200] in der

Partialoxidation, während phasenreine Materialien wesentlich stabiler^[201] gegen derartige Komplikationen sind.

In Abbildung 15 werden die vielfältigen Einflüsse zusammengefasst, welche auf die im Standardmodell für die Katalysatorchemie zentrale Größe "Bedeckungsgrad" einwirken. Aus dem Standardmodell ergibt sich, dass das chemische Potential und der Haftkoeffizient die kontrollierenden Größen sind. Beide unterliegen jedoch einer Reihe von Einflüssen, die im Standardmodell bewusst als konstant oder unwesentlich vereinfacht werden. Das chemische Potential wird außer von den makroskopischen Variablen Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Reaktionsmischung (die sich im Standardmodell als Grenzfall kleiner Reaktionsumsätze nicht ändert) auch vom Reaktionsumsatz und den Transporteigenschaften des Systems für Stoffe und Energie bestimmt. Es gilt dann ein "lokales" chemisches Potential, und die Unabhängigkeit der Kinetik vom Reaktionsort ("mean field approximation") ist aufgehoben.

Ganz zentral werden Haftkoeffizient und lokales chemisches Potential von den Phänomenen der Katalysatordynamik beeinflusst, die im Standardmodell pauschal ausgeschlossen werden. Die in Abbildung 15 angegebenen Einflüsse "Oberflächenstruktur" und "molekulare Dynamik" können durch eine Adaption des Standardmodells auf geeignete Werte des chemischen Potentials korrigiert werden. Die in Abbildung 15 gelb eingefärbten Effekte widersprechen jedoch den Vereinfachungen des Standardmodells und des LHM und werden somit nicht berücksichtigt. Diese Einflüsse erzeugen Rückkopplungen von Struktur und katalytischer Reaktivität auf

das lokale Potential. Damit widersprechen sie der Annahme des Einkristallansatzes, die davon ausgeht, dass sich Katalysatoren grundsätzlich unabhängig von ihrer Reaktionsumgebung und in der Form von Modellen so untersuchen lassen, dass relevante Parameter für die Elementarschritte einer kinetischen Beschreibung gewonnen werden. Leider ist dies im allgemeinen Fall unzutreffend, wie nun ausführlich dargelegt ist, woraus sich die bisherige begrenzte Durchschlagskraft einer konzeptionell bestimmten Vorhersage katalytischer Wirksamkeit ergibt. Dieser Mangel bedeutet in keiner Weise, dass es keine allgemeine physikalisch fundierte Konzeption der heterogenen Katalyse gäbe; das Standardmodell ist lediglich noch nicht allgemein genug ausgebaut.

Nach dem oben Gesagten müsste also die Beschreibung einer heterogenen Reaktion in ihr Reaktionsnetzwerk auch die Reaktionen des Katalysators mit den Reaktanten jenseits der Adsorption und Aktivierung mit aufnehmen. Dadurch potenziert sich die Komplexität der Aufgabe, und man scheint bisher gezwungen, die hier dargestellten Vereinfachungen zu machen. Allerdings verbaut man sich dadurch auch die Möglichkeiten, Aussagen über die Materialchemie des Katalysators aus kinetischen Beobachtungen zu folgern. Die Annahmen über die Stofflichkeit aktiver Zentren sind durchwegs rein spekulativ und nicht durch Beobachtungen zu begründen. Hierin liegt eine zentrale Schwäche, da es im Modell der Reaktion keine Beschreibung der Dynamik des Katalysators im chemischen Potential der Reaktanten gibt. Wir kennen die chemische Dynamik eines Katalysators im Allgemeinen weder auf der Ebene des aktiven Zentrums noch auf der Ebene der aktiven Phase. Leider fehlen uns vielfach die materialchemischen

Beobachtungen dazu, sodass wir im Gegensatz zu den Reaktionswegen der Edukte und Produkte, die wir aus der Molekülchemie gut abschätzen können, noch nicht einmal gute Abschätzungen über diese Chemie machen können.

Die Aufgabe wird weiter dadurch erschwert, dass das lokale chemische Potential ausschlaggebend ist und nicht das Potential der Reaktanten am Reaktoreingang. Dieses unterliegt Gradienten in einem Reaktor durch den Fortschritt der Reaktion (makroskopisch), durch Transporteinflüsse auf Skalen von Randschichten bewegter Stoffströme, Partikeln und Poren (mesoskopisch) und durch die Verteilung der aktiven Zentren in der aktiven Phase (mikroskopisch). Eine ähnliche Hierarchie ergibt sich für den Transport der Reaktionsenergie. Beide Hierarchien, die wir in Abbildung 1 eingeführt haben, bestimmen das lokale Potential.

Leider ist auch dies noch nicht komplex genug, weil die Antwort eines Festkörpers auf das lokale chemische Potential durch die Festkörperkinetik bestimmt wird. Diese ist von den Dimensionen des reagierenden Partikels (Größe, Form, Stofftransportmechanismus) abhängig und begründet die Nanochemie^[27c, 37p, 48, 202] in der heterogenen Katalyse. Die Defektchemie, die wir manchmal mit "Promotoren" steuern, oft aber durch die SyntheseprozEDUREN meist unbewusst einstellen,^[203] begründet die molekulare Dimension der Reaktion eines Katalysators auf seine Umgebung. In Halbleitern als Katalysatoren^[204] kommen weiter größenabhängige Veränderungen der elektronischen Struktur durch Effekte der Randschichten hinzu, deren Reichweite oft mit der Größe der Partikel vergleichbar ist und somit zu erheblichen Veränderungen der

elektronischen Verhältnisse im Vergleich zu einer makroskopischen Probe führen. Damit bestimmen Morphologie, Träger-Metall-Wechselwirkungen und die Realstruktur der aktiven Phase die Antwort des Katalysators auf die Ausbildung des lokalen Potentials unter Reaktionsbedingungen. Jede Abweichung der hier angenommenen zeitlichen Konstanz der Ströme von Stoff und Energie verkompliziert das Problem weiter.

Die Komplexität der steuernden Faktoren auf das Geschehen in einem Reaktor ist in Abbildung 16 zusammengefasst. Zentral in Abbildung 16 ist der (blau eingefärbte) Kreis von Prozessen, der die Entstehung und Wirkung aktiver Zentren beschreibt. Grün eingefärbt sind die makroskopischen Variablen, die im Standardmodell und in der technischen Chemie zentral behandelt werden. Sie bestimmen die makroskopische Wirkung eines "Black-Box"-Reaktors, in dem die gewünschte Umsetzung abläuft. Die Materialchemie, welche den Vorkatalysator in aktive Zentren überführt und sie auch wieder regeneriert (der "blaue Kreis" in Abbildung 16), wird in der klassischen physikalischen Katalysatorforschung, die sich ganz auf die Chemie der Umsetzung der Reaktanten fixiert, nicht betrachtet und führt zu den "Lücken" dieser Wissenschaft. Komplex wird das Geschehen dadurch, dass die verschiedenen Schritte dieses Reaktionszyklus des Katalysators durch unterschiedliche Einflussfaktoren kontrolliert werden.

Diese Faktoren sind selbst nicht statische Parameter, sondern dynamische Prozesse (gelb in Abbildung 16 angelegt). Das bedeutet, dass sie zeitlich fluktuierend zu behandeln sind. Eine Einflussgröße auf die Materialchemie ist damit

jeweils als eine um einen statischen Mittelwert schwankende Größe zu definieren. Untereinander sind diese Dynamiken miteinander verkoppelt, da sie von einer Mischung externer Größen und der Produktivität des Katalysators gemeinsam kontrolliert werden.

Am besten aus der physikalischen Katalysatorforschung bereits bekannt ist die molekulare Dynamik,^[2e, 11b, 130a, 178a] welche die Bildung und Wechselwirkungen adsorbierter und aktivierter Reaktanten auf der Oberfläche sowie die Dynamik der Moleküle in der Reaktantenphase^[13b] beschreibt. Hierher gehört auch das Gebiet der nichtlinearen Dynamik katalytischer Reaktionen,^[21i, ^205] das uns einen anschaulichen Eindruck über die Macht der Rückkopplungen auf das Reaktionsgeschehen verschafft. Neu ist hier, dass diese Dynamik der Reaktanten bei der Adsorption nicht durch die Struktur des Vorkatalysators gegeben ist, sondern sich mit den chemischen Veränderungen am Katalysator ändert und somit eine Funktion des Umsatzes und der Qualität^[2e, 24b] des Vorkatalysators wird. Typische Beispiele sind die vielfältigen Effekte, welche die Reaktantentemperatur auf ihre Reaktivität ausübt und die Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten von Bedeckungsgraden (die eigentlich im LHM ausgeschlossen sind).

Das Konzept einer Bindungsdynamik, welche mittels Fluktuation ein aktives Zentrum in ein reaktives Zentrum umwandelt, ist aus der molekularen Chemie und aus der homogenen Katalyse sehr wohl bekannt: "Ligandenaustauschprozess" und "Tautomerie"^[206] sind die entsprechenden Begriffe, die in der Chemie gut eingeführt sind. Neu ist hier, dass auch diese Prozesse, die in der

molekularen Chemie durch das Reaktionssystem definiert sind, in einer heterogenen Reaktion ebenfalls von Materialchemie und dem Umsatz gesteuert werden. Ein Beispiel dieser Dynamik könnte nach Gleichung (27) die Fluktuation einer Metall-Sauerstoff-Doppelbindung in eine Radikalstruktur mit Einfachbindung und einem reduzierten Metallzentrum sein.



Solch ein Prozess könnte einfach erklären, wie Metallzentren als adaptive Redoxzentren reaktionsträge Substrate aktivieren, aber das an sie gebundene Produkt nicht weiter aktivieren. In der molekularen Chemie der Sauerstoffaktivierung werden derartige Prozesse diskutiert^[207] und konnten in molekularen Komplexen auch nachgewiesen werden.

Die morphologische Dynamik, welche die Realstruktur des Katalysators in der Synthese und unter Reaktionsbedingungen bestimmt, ist aus der Festkörperchemie und den Studien zur Bildung von Festkörpern aus fluiden Vorläufern^[39c, 208] bestens bekannt. Hier liegt der Einfluss der Nanochemie auf die Katalyse^[48] zugrunde. Diese Dynamik, welche die Ausbildung eines Festkörpers als Schwankung um eine translationssymmetrische Idealstruktur beschreibt, wird vor allem durch die Präparationsrezeptur^[195b, 209] des Vorkatalysators bestimmt. Sie ist die wissenschaftliche Bezeichnung für die "schwarze Kunst" der Katalysatorsynthese, stellt aber eine Abfolge vollständig verstehbarer^[109a, 195a, 209f, 210] kinetisch kontrollierter chemischer Prozesse dar. Die Steuerung von Morphologie und Defekten durch Variation der Syntheseparameter stellt ein weites und nur teilweise beherrschtes^[5c, ^118c, ^211] Gebiet der Katalysatorforschung dar.

Mit am wenigsten bekannt ist die chemische Dynamik. In dieser Dimension schwanken die chemische Zusammensetzung und die Oberflächenstruktur eines Katalysators gemeinsam um den Mittelwert einer Basisstruktur, ohne diesen einzunehmen. Diese wäre die thermodynamisch stabile Struktur (wie sie oft in der Theorie angenommen wird). Prozesse der Segregation oder Deposition, des Oberflächenschmelzens, der Einlagerung von Atomen unter die Oberfläche und der Lösung von Atomen im Volumen der Basisphase bewirken diese Dynamik. Diese Bildung von oberflächennahen sub-stöchiometrischen Verbindungen wird in der Regel^[212] nicht im Vakuum beobachtet und kann oft nicht mit den Methoden der Oberflächenspektroskopie identifiziert werden. Daher wurde sie oftmals als "Schmutzeffekt" schlechter Experimente (die es sehr wohl gibt) in Misskredit gebracht. Dennoch ist sie eine der zentralen Mechanismen, die aktive Phasen ausbilden.

Die aktiven Phasen zerfallen oft, wenn das chemische Potential sich dem Standardpotential nähert, und hinterlassen dann nur eine geänderte Realstruktur des Vorkatalysators: sie sind quasi "unsichtbar" für die Analyse, die nicht unter Reaktionsbedingungen ausgeführt wird. In der folgenden Tabelle 4 sind eine Reihe entsprechender Beobachtungen aus unserer Arbeit aufgeführt.

Ein Beispiel für die essentielle Bedeutung der chemischen Dynamik ist die Wirkung von Pd als Hydrierkatalysator in der organischen Synthese. Die katalytische Wirkung geht dabei nicht vom Metall alleine, sondern von einer Hydrid-Subverbindung^[189a,b] aus, deren genaue Stöchiometrie^[225] die

Reaktivität bestimmt. Ohne die Bildung der Hydridphase ist Pd^[181c] als Hydrierkatalysator nicht wirksam.

Bemerkenswert ist, dass man relevante Katalysatoren auch durch die Verhinderung der chemischen Dynamik gewinnen kann. Als Beispiel dienen verschiedene intermetallische Verbindungen,^[226] die durch ihre stabile Struktur die Einlagerung von Reaktanten^[218] in ihre Struktur und die Folgen für die geometrische und elektronische Struktur unterbinden. Diese Materialklasse ist daher prädestiniert für eine theoriegestützte Entwicklung von Katalysatoren, die bisher noch kaum in der Lage ist, chemische Dynamik mit zu berücksichtigen.

Ein Grenzfall, in dem die chemische Dynamik strikt auf die reagierende Oberfläche beschränkt bleibt, stellt die starke Bindung eines Reaktionsprodukts an den Katalysator dar, die zur Selbstvergiftung führen kann. Dieser Fall einer "Autoinhibierung" tritt dann auf, wenn ganze Moleküle der Reaktanten und nicht-atomare Fragmente an der Reaktion mit dem Katalysator beteiligt sind. Dies kann zu komplexen kinetischen Erscheinungen wie den bekannten Geschwindigkeitssoszillationen^[21i] und zu "Kompensationseffekten"^[227] führen.

In Abbildung 16 ist weiter dargestellt, wie die dynamischen Phänomene untereinander durch Kontrollparameter rückgekoppelt sind. Dadurch wird es erforderlich, katalytische Phänomene unter Reaktionsbedingungen zu studieren und diese in einem weiten Bereich von Reaktionsparametern wie von strukturellen Parametern der Katalysatoren (Defektstruktur, Morphologie, Nanostruktur, Größenverteilung als Beispiele) zu

betrachten, da davon auszugehen ist, dass unterschiedliche kontrollierende Einflüsse auf das beobachtete katalytische Verhalten bei unterschiedlicher Wahl der Ausgangsbedingungen wirken. Ein instruktives Beispiel dafür ist die Variation der Aktivierungsbarriere für die Oxidation von Propan über einem Mischoxidkatalysator.^[228] Diese "scheinbare" Konstante verändert ihren Wert um einen Faktor 2, wenn man das Verhältnis von Wasser zu Sauerstoff bei konstantem Propangehalt verändert. Wir vermuten, dass Wechsel im kritischen Schritt^[228b] der Reaktionsfolge eintreten, weil der Katalysator seine Oberflächenchemie mit dem chemischen Potential der Reaktanten verändert.

Die vier Steuerungsgrößen aus den Ecken der Abbildung 16 beschreiben die lokalen geometrischen und elektronischen Verhältnisse am Ort des aktiven Zentrums sowie seine Beeinflussung durch den Transport von Stoffen und Energie. Im Standardmodell sind diese Einflussgrößen während der Reaktion und an jedem betrachteten Ort des Katalysators als konstant gesetzt und werden daher nicht explizit kinetisch behandelt. Damit sind die Folgen der gegenseitigen Rückkopplung und deren Wirkungen auf die Dynamiken im Standardmodell ausgeblendet, woraus sich die "Materiallücke" und die "Komplexitätslücke" sowie ein Teil der "Drucklücke" ergeben. Baut man diese Rückkopplungen zumindest teilweise mit ein, so entsteht ein Weg, wie man das Standardmodell weiterentwickeln kann, um die "Lücken" zu schließen. Eine bloße Adaption der numerischen Konstanten in einem konventionellen Standardmodell wird möglicherweise zwar eine Verbesserung der Beschreibung von Betriebszuständen eines betrachteten Einzelfalls ergeben, aber man wird keine wirklich nützliche Vorhersagekraft einer

Theorie der Katalyse für Wirksamkeiten und einzusetzende Materialien erhalten können.

Wir erkennen, dass nicht nur die strukturelle Komplexität eines Vorkatalysators im Vergleich zu einem Einkristall der Phase des Vorkatalysators, die in der Ableitung des Standardmodells als Begründung für die Wahl makroskopischer Einkristallflächen angegeben^[97a, 127] wurde, sondern eine ganze Reihe von Dynamiken auf unterschiedlichen Skalen von Zeit und Raum die Beschreibung eines arbeitenden Katalysators enorm erschweren. Diese Erkenntnis ist prinzipiell nicht neu und wurde in einem Übersichtsartikel von Ertl^[97a] bereits formuliert. Neu ist die Einsicht, wie drastisch dieses Zusammenspiel von Dynamiken einen Katalysator in Abhängigkeit der Reaktionsumgebung verändert. Die im Artikel von Ertl zu Recht geforderte "genaue Erforschung der aktiven Zentren" stößt experimentell und konzeptionell an ihre Grenzen, wenn man sich auf Zustände von Katalysatoren bezieht, in denen sie signifikante Leistungen in Netzwerken von Reaktionen (nicht CO-Oxidation und nicht Ammoniaksynthese) erbringen. Dann werden Oberflächen "flexibel", wie Somorjai es formuliert.^[133b] Modellsysteme^[111b, ^192] versagen ihren Dienst als Proben, in denen die Koordinaten der Atome bekannt sind, weil sie entweder nicht solche Leistungen erreichen oder weil sie sich während der Reaktion in unerwünscht komplexe Systeme umwandeln, wie uns das Fallbeispiel der Styrolsynthese durch Dehydrierung zeigt. Hätte man allerdings nicht die Vereinfachungen des Standardmodells sowohl für die Analyse des Phänomens "heterogene Katalyse" (die "Langmuir-Periode")^[111b] als auch für die Stoffbeschreibung eines Katalysators^[38, 92b, 229] angewendet, so wäre die Forschung zur heterogenen Katalyse

heute noch im Stadium der schwarzen Magie und des Verfahrens von Versuch und Irrtum gefangen.

Kehren wir noch einmal zu den Arten der Dynamik zurück, welche die Funktion eines Katalysators bestimmen. Sie wirken auf unterschiedlichen Skalen von Raum und Zeit und ergänzen das Bild des "Multiskalenphänomens Katalyse", das in Abbildung 1 eingeführt wurde, entsprechend der Abbildung 17. Mit aufgenommen in Abbildung 17 ist die Ladungsträgerdynamik, eine universelle Eigenschaft von Festkörpern, die in Form der Halbleitereigenschaften vieler aktiver Phasen eine wichtige und durchaus noch nicht voll verstandene Wirkung^[80c, ^204b] ausübt, da sie direkt auf die Bedeckungsgrade reagierender Oberflächen einwirkt. In Metallen gibt es einen analogen zentralen Einfluss der lokalen Elektronenstruktur und ihrer Dynamik. Hier ist die Behandlung bereits fortgeschritten, was vor allem der Entwicklung der Theorie, aber auch den Experimenten der Ultrakurzzeitphysik zu verdanken ist. Die statischen Eigenschaften der lokalen Elektronenstruktur sind mit dem Begriff "d-Band-Modell" plakativ,^[230] aber unvollständig beschrieben, die dynamischen Eigenschaften in der Katalyse sind derzeit noch wenig konkret absehbar. In der molekularen Katalyse hat sich eine ähnliche Entwicklung^[231] verbreitet, heute gibt es zahlreiche fruchtbare Interaktionen zwischen Theorie und Experiment in diesem Bereich die vor allem von den hochgenauen theoretischen Methoden, aber auch von der Einsicht in die Notwendigkeit der Behandlung der chemischen Komplexität profitieren.

Die Eigenschaften der Ladungsträgerdynamik werden in vielfacher Weise von den übrigen Steuergrößen der

Katalysatorfunktion beeinflusst. Die "Elektronenstruktur" eines reagierenden Katalysators kann deshalb kaum als eine vom Reaktionsgeschehen unabhängige konstante Materialgröße angesehen werden; sie wirkt stark verbindend^[51i, ^204a] zwischen den unterschiedlichen Einflussfaktoren. Dies zeigt sich weiter in der Entwicklung, welche die Theorie im Grenzbereich zwischen heterogener und homogener Katalyse nimmt: Dort spricht man von der Dynamik von "Ultrananokatalysatoren"^[232] und meint damit Systeme, bei denen alle Atome von Reaktant und Katalysator^[233] gleichermaßen eine Einheit in der Betrachtung der Reaktion bilden; dies wurde auch für größere Partikel in der Hydrierkatalyse mit dem Begriff "Fernwirkung"^[234] eingeführt. Hierher gehört ebenfalls die "Fernpromotierung" von Gold durch "Subsurface"-Promotoren in MgO (siehe Fallbeispiel OCM und Lit. [93]).

Abbildung 17 verdeutlicht, wie groß die Herausforderung der Beschreibung von Einflussfaktoren und damit für den Entwurf von Katalysatoren ist. Viele Dimensionen in Raum und Zeit bedürfen der Analyse, wozu eine Vielzahl von Methoden erforderlich ist, die selten in einer Hand vereint sind. Abbildung 17 veranschaulicht so die Notwendigkeit zur Zusammenarbeit in der Katalyseforschung, wenn man dem notwendigen Niveau von Erkenntnis als Grundlage für Vorhersagen über Funktion und Stabilität eines Systems gerecht werden will. Dies gilt für die erforderlichen Kombinationen von Experimenten, aber auch für die Modellierung der Kinetik^[2a] und für die Theorie^[11a, ^13b, ^152b, ^235] der chemischen Reaktionen. Betrachten wir größere organische Moleküle als Reaktanten, so stellt sich für die Erklärung der Chemo- und Regioselektivität die Frage nach der dynamischen Wechselwirkung zwischen

Reaktant und Katalysatoroberfläche. Diese wird von vielfältigen, individuell schwachen, aber dadurch schwer fassbaren Wechselwirkungen bestimmt, die sich in den experimentellen Möglichkeiten der Reaktionsoptimierung durch Lösungsmittel, Additive und Bedingungen ausdrücken. Moderne Theorie^[236] kann derartige komplexe und auch schwache Wechselwirkungen so genau (derzeit allerdings nur statisch) beschreiben, dass man hoffen kann, auch hier eine Brücke zwischen Experiment und Theorie zu schlagen und zu Vorhersagen der Reaktivität solch "großer Systeme" zu gelangen.

12. Das vereinigende Konzept der Katalyse

Nehmen wir an, dass wir nun überzeugt sind, dass die Einschränkungen des Langmuir'schen Katalysatorbegriffs und des Standardmodells die wesentliche Eigenschaft der dynamischen Steuerung der Katalysatorfunktion ausschließen. Dann können wir die Frage nach einer gemeinsamen Definition der katalytischen Funktion von molekularen und grenzflächenbestimmten Systemen neu stellen. Die Synthese von heterogenen Katalysatoren erbringt nach dem Schema der Abbildung 16 nicht das aktive Funktionsmaterial, sondern das Vormaterial, aus dem sich unter Beteiligung der Reaktanten und der Reaktionsbedingungen eine aktive Phase bildet. Diese entspricht in der molekularen Chemie einer Lösung von Zentralionen und Liganden. Im heterogenen Fall hat das Vormaterial die Aufgabe, die Komponenten der aktiven Phase verfügbar zu machen und diese in ihrer Nanostruktur so zu stabilisieren, dass sie mit geringem Aufwand von Aktivierungsenergie die dynamischen Eigenschaften aufweist, welche aktive Zentren hervorbringen. Gleichzeitig sorgt das

zur Matrix gewordene Vormaterial dafür, dass diese Dynamik nicht zu einer Zersetzung der aktiven Phase in einen statischen thermodynamisch stabilen Zustand neigt.

Ein Defizit der Katalyseforschung besteht darin, dass wir von diesen Reaktionen und ihren Steuerungsmechanismen zu wenig wissen. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass aktive Phasen meist dünne Schichten oder Nanostrukturen darstellen, die unter den Bedingungen der üblichen instrumentellen Analytik schwer darstellbar sind. Zudem interessieren sich wenige Forscher für die Reaktivität von Nanostrukturen unter den Bedingungen eines katalytischen Prozesses. Die hier besonders relevante Gruppe der sub-stöchiometrischen Verbindungen ist jenseits struktureller Fakten wenig in ihrer Bildungskinetik und Reaktivität studiert. Weiter entstehen aktive Phasen durch Segregation und Restrukturierung, oftmals induziert durch Chemisorption oder die Lösung von Reaktanten im Katalysator. Derartige Prozesse spielen in anderen Gebieten der Materialforschung eine große Rolle und sind dort auch gut bekannt,^[124a, 208d, 237] aber es fehlt an der Übertragung auf die Strukturen und Reaktionsbedingungen von Katalysatoren. Ein Beispiel dafür ist die Defektchemie in oxidischen Materialien, die grundlegend sehr gut untersucht ist. In Elektrokatalysatoren und in oxidischen Chemokatalysatoren^[238] dürfte sie eine beherrschende Rolle spielen, sie lässt sich aber unter Reaktionsbedingungen nur schwer studieren, weshalb trotz eindringlicher Appelle^[239] der Brückenschlag dieser Gebiete bis heute nicht sehr vorangekommen ist.

Aus der aktiven Phase bilden sich durch dynamische Prozesse aktive Zentren. Diese sind in der Regel nicht

statisch vorhanden, sondern entstehen durch Fluktuationen von Struktur und chemischen Bindungen in der aktiven Phase. Sie sind seltene Ereignisse auf der Zeitskala molekularer Dynamik (Femto- bis Pikosekunden). Daraus erklärt sich, dass sie als hochenergetische Zustände überhaupt existieren. Wir dürfen vermuten, dass in vielen Fällen die beobachteten Reaktionstemperaturen dafür verantwortlich sind, solche seltenen Ereignisse möglich zu machen. Es ist dabei sowohl möglich, dass die Bildung der aktiven Zentren diese hohe mittlere kinetische Energie des Systems verlangt, als auch dass die Regeneration des Zentrums nach erfolgter Wunschreaktion dies erfordert und somit die Dynamik eines Adsorbatkomplexes energetisch bestimmend wird.

Man kann darüber spekulieren, ob andere Formen der Energiezufuhr in ein katalytisches System wie Photoaktivierung,^[240] die Ausbildung elektrischer Felder in der Elektrokatalyse^[159b, 241] oder die Stimulation durch Radikale aus der Plasmakatalyse^[242] Verfahren sind, die häufiger oder mit geringerem Energieaufwand derartige aktive Zentren erzeugen können. Sehr viel häufiger wurde die Wirkung nicht-thermischer Energie, direkt oder durch den Katalysator induziert, auf die Molekülstruktur von Reaktanten^[243] als eine Hauptwirkung von Katalysatoren untersucht. Die wieder aktuelle Diskussion um Confinement-Effekte^[244] sei dafür ein Beispiel. Dabei wird allerdings ein statischer Katalysator vorausgesetzt. Der sich ausbildenden Komplexität einer Verknüpfung derartiger Effekte mit der strukturellen Dynamik aktiver Phasen soll hier nicht weiter nachgegangen werden.

Nicht richtig ist demnach die verbreitete Vorstellung, dass aktive Zentren im Allgemeinen nur als hochenergetische Stellen in einer aktiven Oberflächenphase durch die Katalysatorsynthese vorgebildet sind. Vielmehr ermöglicht die Synthese des Katalysators durch die Ausbildung der Defekt- und Nanostruktur die Reaktion des Katalysators mit seinen Reaktanten und damit die Ausbildung der aktiven Phase und endlich die Dynamik zur Bildung aktiver Zentren. In heterogenen Katalysatoren mit einer geometrisch schwer zu definierenden Struktur des aktiven Zentrums^[232, 245] (wie viele Atome sind daran zu welcher Zeit beteiligt?) findet man oft die Kombination von struktureller Vorgabe durch die Synthese (mittlere Zusammensetzung, Teilchenform, Orientierung der Oberfläche, Stufen) mit einer dynamischen Komponente (Segregation, Oberflächenschmelzen, Überkriechen von Trägeroxiden auf Metalle, Bildung von Sub-Verbindungen), welche durch die Reaktionsbedingungen eingebracht wird.

Der allgemeine heterogene Katalysator ist als eine Mischung von statischen Strukturen und dynamischen Komponenten, die zusammen das aktive Zentrum ergeben, zu verstehen. Damit sind die Synthese der Vorstufen und deren chemische Eigenschaften gleichermaßen bedeutsam wie die Dynamik der aktiven Phase. Dies gilt nicht nur für Massivkatalysatoren, sondern auch für Kombinationskatalysatoren aus einer "Trägerphase" und einer "Aktivmasse". Diese nach der Synthese sehr einsichtige Zweiteilung der Struktur des Katalysators ist funktional kaum haltbar, da der Träger meist sehr viel mehr bewirkt als nur eine geometrische "Tragefunktion" auszuüben, was im Begriff^[27c, 29a, 246] "non-innocent support" in Anlehnung an den

wohlbekanntem Begriff^[247] "non-innocent ligand" sehr treffend zum Ausdruck kommt.

Umgekehrt zeigt die bisherige Diskussion, dass ein Massivkatalysator wie die Systeme zur Synthese von Ammoniak und Methanol, aber auch der bekannte M1-Multielementoxidkatalysator,^[23a, 201, 209f, 210b, 248] ebenfalls nicht homogen in ihrer Funktion sind, sondern nach Art einer "Selbstträgerung" eine aktive Oberflächenphase entwickeln, in der sich die Prozesse abspielen, welche zu aktiven Zentren führen.

In Abbildung 18 werden prototypische Strukturen metallischer Katalysatoren in elektronenmikroskopischer Darstellung aufgezeigt. So klar man in diesen Bildern wesentliche Strukturelemente sehen kann, so wenig sollen diese Bilder aber dazu verführen zu glauben, dass wir aktive Zentren sehen können. Wir wissen weder, ob diese Strukturen wirklich Reaktionen ausführen, noch kennen wir deren exakte Gestalt unter den Bedingungen der Elektronenmikroskopie und leider auch noch nicht unter den Bedingungen katalytischer Reaktion. Die Bilder spornen dazu an, die Elektronenmikroskopie so weiterzuentwickeln, dass wir derartige Abbildungen unter chemisch definierten Bedingungen erhalten und somit die Methode der "chemischen Elektronenmikroskopie" verfügbar haben.

Wir entwerfen nun das Bild von Katalysatoren als meist metallische Zentralatome, die in Ligandensphären eingebunden sind,^[246, 249] welche durch molekular-dynamische Prozesse Austauschreaktionen durchführen. Für Säure-Base-Katalysatoren^[250] und metallfreie Katalysatoren^[251] gilt

sinngemäß das Gleiche für die folgenden Aussagen. Für den wichtigen Spezialfall^[211a, 252] mikro- und mesoporöser Säure-Base-Katalysatoren (Zeolithe z.B.)^[253] gilt dies ebenso, wenn man bedenkt, dass die aktive Schicht dort die Wandungen der Porensysteme darstellt. Wir beginnen dies an den Versuchen^[254] zu erkennen, diese Schicht abzuwickeln und als planere Modelle einer detaillierten Untersuchung zugänglich zu machen. Allerdings ist in diesen Systemen nicht eine massive Matrix für die Stabilität der aktiven Phase zuständig, vielmehr sorgt die kunstvolle Strukturierung der aktiven Phase^[255] selbst für die Stabilität. Die chemische Dynamik solcher Systeme sei mit den Worten "Wasserdampf-Behandlungen" und "Chemie der Porenmünder" angerissen. In diese Klasse der matrixfreien strukturstabilisierten aktiven Phasen gehören weiterhin die aktuell viel studierten Metall-organischen Gitter mit offenen Netzwerkstrukturen (MOFs).^[256] Die Gruppe der Lewis-Säure-Base-Katalysatoren^[94] ist hier ebenfalls inbegriffen.

Die Liganden (Gegenionen) sind entweder als solche vorhanden oder bilden sich aus Reaktanten und den Katalysatorstufen (typisch OH). Die Beweglichkeit molekularer Systeme in Lösung mit einstellbarem chemischen Potential und Komplexbildungsgleichgewicht erlaubt die Prozesse chemischer Dynamik und führt natürlicherweise zu Kreisläufen von Werden und Vergehen aktiver Zentren als "aktivierten Komplexen". Dieser Lösung entspricht im heterogenen Fall eine Terminierungsschicht an Festkörpern von etwa 1 nm Dicke, die in ihren Eigenschaften durch die feste Trägerphase bestimmt ist. Die Terminierungsschicht bildet sich während der Aktivierungsphase des Katalysators und folgt in ihren Eigenschaften dem chemischen Potential der Reaktanten.

Erlauben wir nun in dieser Terminierungsschicht die grundsätzlich gleichen Prozesse von Ligandenaustausch und Redoxreaktionen wie in molekularen Systemen, so erkennen wir, dass es keinen wesentlichen Unterschied von molekularer und heterogener Katalyse gibt, da die eigentlichen Reaktionen gar nicht so "heterogen" sind, wie uns das Standardmodell vorgibt. Molekulares oder dissoziiertes Wasser kommt sehr oft in heterogenen Reaktionen vor und kann die Rolle eines Lösungsmittels übernehmen, ebenso wie Schmelzen der gesamten oder von Teilen (z.B. Hauptgruppenoxiden) der aktiven Phase oder von Additiven, die als "Promotoren" zugesetzt werden. "Supported liquid phases" oder "supported ionic liquids" sind dann keine Kuriositäten mehr, sondern die übliche Operationsform eines Katalysators. Allerdings unterscheidet die Dicke dieser Schichten die Systeme; hier meinen wir vor allem Schichtdicken im monomolekularen Bereich, und nicht optisch beobachtbare Schichten. Diese Schichten unterscheiden sich von ihren gedacht trägerfreien Varianten dadurch, dass die Unterlage durch direkte lokale Bindung und kollektiv durch Raumladungszonen die elektronische Struktur der Schicht moduliert. Die Kombination aus Träger und Schicht wird somit einzigartig, um die gewünschte katalytische Wirkung zu erzielen.

Diese Vorstellung verlangt in der heterogenen Katalyse die Aufgabe der Vorstellung einer rigiden Struktur von aktiven Oberflächen, die durch translationssymmetrische Atomanordnungen, welche wir unter nicht-reaktiven Bedingungen vielfach beobachten können, in ihrem aktiven Zustand beschrieben werden. Wir geben das Konzept der Analyse einer aktiven Struktur durch ihre Isolierung in eine nicht-reaktive

Umgebung und einer nachfolgenden genauen physikochemischen Untersuchung auf. Dafür müssen wir fordern, dass wir ohne die Verwendung von Modellen die geometrische und elektronische Struktur der Terminierungsschichten so gut analysieren können, dass wir strukturelle und funktionale Vorstellungen von aktiven Zentren entwickeln können. Dies ist nicht ohne eine Mitwirkung der Theorie möglich, die sich aber so entwickeln muss, dass sie strukturelle Vorschläge aus funktionalen Daten und spektroskopischen Befunden treffen kann und nicht wie bisher diese Eigenschaften ausgehend von einer vorgegebenen Struktur entwickelt.

Modelluntersuchungen erhalten in diesem Konzept eine neue Funktion. Sie schränken durch Hypothesenbildung und den experimentellen Ausschluss von Möglichkeiten den Suchraum für aktive Zentren ein. Man kann Modelle hypothetischer aktiver Zentren entwerfen^[30d, 83a, 192] und deren stöchiometrische Reaktivität^[257] sowie die Reaktivität entsprechender Nanostrukturen in Reaktionsbedingungen studieren. Damit kann man zwar nicht die katalytische Reaktion nachbilden, aber man kann die stöchiometrischen Teilschritte und wesentliche Elemente der Materialchemie der aktiven Phase definieren und als Randbedingungen für die In-situ-Untersuchung verfügbar machen. Beispiele für dieses Vorgehen finden sich in der Zusammenarbeit von chemischer Physik und anorganischer Chemie^[27a, 46, 80c, 258] zur Realisierung von Katalysatoren, die durch Konstruktion von Modellsystemen geleitet wurden. Siehe dazu auch das Fallbeispiel von MgO in der Methanaktivierung. Von enormer Bedeutung sind dabei kombinierte theoretische und experimentelle Untersuchungen an Systemen realistischer Komplexität,^[6, 30d, 191a, 236, 259] die uns reaktive und

spektroskopische Eigenschaften aufzeigen, welche in der Untersuchung von reagierenden Systemen als Landmarken dienen. Ein Beispiel dazu sei der Nachweis der passiven Terminierung von Metalloxiden mit M=O-Gruppen,^[162c, 191b, 260] die erst bei Defektierung chemische Reaktionen zulassen. Eine vergleichbare Rolle spielen theoretische^[13c, 261] und experimentelle Untersuchungen an isolierten Clustern^[47a, 194b, 262] und ihrer Reaktivität; sie geben vielfältige Hinweise auf mögliche Reaktionen von Strukturen, die man als aktive Zentren vermuten möchte, und sie geben weiter Hinweise auf den Ladungszustand derartiger Systeme.

Wir benötigen einen modellfreien analytischen Zugang zu den atomaren Details aktiver Oberflächen unter Reaktionsbedingungen.^[13b, 24a, 33b, 51l, 51m, 108b, 125, 187a, 187b, 204b, 227, 263] Die dafür notwendigen Methoden stehen uns heute als Kombination von In-situ-Analyseverfahren zur Verfügung. Tabelle 5 zeigt einige der heute gebräuchlichen Verfahren und ihre Einsatzgrenzen.

Die natürlicherweise kursorische Bewertung der Aussagekraft verschiedener Methoden zeigt schnell, dass die sehr leistungsfähigen Verfahren zur Analyse von geometrischen und elektronischen Strukturen in der Regel nicht empfindlich auf die Terminierungsschicht und ihre Dynamik sind. Die sehr oberflächenempfindlichen Verfahren der Nutzung von chemischen Reaktionen und Adsorptionen mit Probemolekülen sind nur sehr bedingt geeignet, um Strukturen zu definieren; hier kann die Theorie durch Rekonstruktion der geometrischen Struktur, die in Übereinstimmung mit beobachteten Schwingungsfrequenzen steht, sehr hilfreich sein. Umgekehrt sind die Methoden, die

stark in der Bestimmung von Strukturen sind, meist nur wenig empfindlich, um die relevante Terminierungsschicht zu beschreiben. Allerdings können diese Verfahren den Übergang der Terminierung in unerwünschte Volumenstrukturen und vor allem auch die Voraussetzungen zu deren Bildung durch Bestimmung der Trägerstrukturen gut verfolgen. Fügt man nun thermochemische Verfahren und kinetisch zeitaufgelöste Verfahren (in der Dimension der Wechselfähigkeit des chemischen Potentials der Reaktanten, also Millisekunden bis Sekunden) hinzu, so entsteht ein Bild mit Szenarien der Bildung und Dynamik der Terminierungsschicht. Die Fallbeispiele dieser Arbeit illustrieren dies. Somit wird das Wort "Kombination", das oben verwendet wurde, für die Leistungsfähigkeit der analytischen Arsenale, die uns heute zumindest prinzipiell zur Verfügung stehen, sehr bedeutsam. Nicht eine einzige Methode ist die Königsmethode, sondern nur die Kombination von Methoden mit unterschiedlichen Stärken in ihrer In-situ-Fähigkeit und Struktursensitivität für die Terminierungsschicht können die Aufgabe lösen. Diese bleibt immer mit der Analyse der Reaktion, also der Kinetik verbunden. Wir suchen somit nicht das "heroische" Einzelexperiment, das die ultimative Einsicht bringt, sondern die Zusammenschau vieler unter genau definierten Bedingungen ausgeführter und kritisch analysierter Einzelexperimente, die heute alle möglich sind. Darauf bezieht sich die Aussage, dass wir heute in der Lage^[51j, 56b, 156e,h, 160b, 213, 264] sind, modellfrei einem arbeitenden Katalysator "auf die Finger zu sehen".

Es ist weder fahrlässig noch unwissend, wenn wir bei den ursprünglichen Vereinfachungen des Standardmodells und seinen Folgen zunächst verharren. Für manche Zwecke ist das ein

völlig adäquater Zugang zur Katalyse. Will man allerdings das grundsätzliche Wesen des Phänomens Katalyse erforschen oder gar das Wunschbild des "Designs" von Katalysatoren verfolgen, dann genügt dieses Herangehen nicht, und man muss sich mit der Rücknahme der dargestellten und im Standardmodell nützlichen Vereinfachungen befassen. Leider wird dies nicht im wünschenswerten Maße vorangetrieben, weshalb der Fortschritt jenseits häufiger Ankündigungen^[5c, 7b,c, 37k, 265] überschaubar bleibt und immer wieder der Eindruck entsteht, dass die empirische Katalysforschung doch die besseren Ergebnisse bringt, wenn man nach dem Verhältnis von Aufwand zu Ertrag bewertet. Wir können konstatieren, dass dies nicht eine Erscheinung der heutigen Zeit ist. Eine ganz ähnliche Feststellung findet sich in verschiedenen Beiträgen und in der Einleitung von G. M. Schwab zu einem *Handbuch der Katalyse*^[266] das bereits 1941 erschien.

13. Wie kommt die Materialforschung zur Katalyse?

Eine Fundamentalkritik an der wissensorientierten Katalysforschung ist ihre Schwäche in der Umsetzung funktionaler Einsichten in neue Katalysatoren. Die praktischen Fortschritte in der heterogenen Katalyse werden zu einem guten Teil durch die Verfahrenstechnik erbracht, die sich mit den makroskopischen Dimensionen der Verknüpfung der Kette vom Katalysator zum Reaktor und zu den Reaktanten nach den Abbildungen 1 und 16 befassen. Dafür ist das molekulare Geschehen weitgehend unerheblich. Dieses verstehen wir im Allgemeinen nur auf einem sehr begrenzten Niveau chemischer Komplexität und sind bisher kaum in der Lage, dem praktischen Katalysforscher belastbare Hilfestellungen in der

Erschließung der materialwissenschaftlichen Dimension der Katalyse zu geben. Diese befasst sich mit der Frage, wie ein optimaler Katalysator in seiner Zusammensetzung, strukturell und in seiner Reaktionsdynamik auszulegen ist. Insbesondere der letzte Punkt ist wenig erforscht, da man meist von der Vorstellung einer strukturellen Rigidität ausgeht, deren enge Grenzen wir nun ausführlich beschrieben haben. Zudem sind die molekularen Prozesse von Aktivierung und Desaktivierung nur in Ausnahmen^[50b,f,j, 54a, 264a, 267] verstanden und können somit selten konzeptionell behandelt werden.

Diese Analyse wird in ihrer Aussage nicht verändert, wenn man die zahlreichen akademischen Berichte zur Auffindung neuer und spektakulärer Katalysatoren hinzunimmt. Die Synthese komplexer nansotrukturierter^[268] Materialien hat uns eine Vielzahl von möglichen aktiven Materialien^[211a, 244a, 269] beschert. Ihre Funktion ist aber meist nicht gut aufgeklärt, sie sind selten das Resultat einer vorausgehenden funktionalen Überlegung, und die Nachhaltigkeit ihrer Wirkung unter realistischen Umsetzungsbedingungen^[244a] ist nur selten Gegenstand der Untersuchung. Wir verfügen somit über einen reichen Vorrat an möglicherweise interessanten Verbindungen, der die synthetische Phantasie zur Konstruktion maßgeschneiderter Systeme beflügeln kann. Leider fehlen uns effiziente Methoden, diese außerhalb aufwendiger Zyklen von Synthese und Funktionsanalyse nach ihrer tatsächlichen Wirksamkeit zu sortieren. Damit könnte man aus der Menge diejenigen Systeme auswählen, deren genaue funktionale Charakterisierung zu konzeptionellen und theoretisch untermauerten Erkenntnissen über ihren Einsatz jenseits der stofflich wie strukturell begrenzten Optionen der technischen

Katalysatorsynthese^[5c, 118c, 211b, 270] hinausführt. Leider wird der Aufwand dazu meist gescheut, vor allem auch, weil einzelne Versuche dazu^[209g] keine einfachen Erfolge erwarten lassen.

Wir sehen uns mit der Aufgabe betraut, einen Weg zum katalytischen Material zu entwerfen, der von der gewünschten Funktion ausgeht. Hier kommt die physikalisch-chemisch orientierte Katalyseforschung zum Einsatz. Sie vermag unter Nutzung der Erkenntnisse des Standardmodells eine Konzeption zu entwickeln, wie mittels einer Kombination von Theorie und Modellexperimenten^[30d] ein wissenschaftlicher Ansatz zu neuen Systemen entsteht. Leider wurden auf diesem Weg viele verfrühte Versprechungen gemacht, welche die Komplexität dieser Herausforderung deutlich unterschätzten. Insbesondere wurde sehr selten die Gültigkeit des Ansatzes dadurch nachgewiesen, dass man mithilfe von In-situ-Analyseverfahren die beobachtete Funktion eines gefundenen Katalysators auf die ursprüngliche Konzeption^[5c, 80c] zurückgeführt hat. Nur dann ist die katalytische Wirkung eine Bestätigung der Gültigkeit der physikalisch-chemischen Konzeption.

Dies hat zu den mehrfach angesprochenen Vorbehalten geführt. Der Autor vertritt die Auffassung, dass es in den Fällen, in denen empirische Forschung zu keiner wesentlichen Verbesserung einer katalytischen Reaktion mehr beitragen kann, unumgänglich ist, nach dem Schema des wissenschaftlichen Ansatzes zu verfahren. Würde man diese Entscheidung relativ früh in der Entwicklungsgeschichte einer chemischen Reaktion treffen und das Verfahren häufiger einsetzen, so dürfte sich der erhebliche Aufwand pro Fall schnell reduzieren. Als Vorbild kann dabei die Entwicklung des Ammoniakkatalysators^[271]

dienen. In seiner Geschichte vereinen sich die empirischen Forschungsansätze der frühen Zeit^[131] mit den wissenschaftsbasierten Ansätzen,^[24a, 97a, 127, 130] die heute möglich sind, und führen zu der Vorhersage,^[272] dass auch dieses System noch erhebliches Verbesserungspotential hat, wenn man von traditionellen Reaktionsführungen und Aktivmaterialien abgeht. Das erreichte Verständnis sagt allerdings auch vorher, dass auf den heute verfolgten Wegen das Optimum der Reaktionsführung erreicht ist.

Das Schema des wissenschaftsbasierten Ansatzes ist grob in Abbildung 19 aufgeführt. Im Zentrum steht die meist schwer zu ermittelnde kritische Elementarreaktion, welche man zu steuern wünscht. Für Reaktionen, die nur zu beschleunigen sind, wird diese Reaktion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ("rds") in der Nomenklatur nach Boudart.^[101c] Leider gibt es keine Abkürzungen für den Weg durch alle Arbeitspakete. Sobald man mehr als einen Zyklus durchlaufen hat und sich das Wissen um die Reaktion stabilisiert, kann man in den synthetischen Teilaufgaben parallele Synthese- und Testmethoden sinnvoll einsetzen,^[273] da deren Resultate nicht mehr für alle Proben, sondern nur in Stichproben funktional zu analysieren sind, um sicher zu sein, dass man sich im Rahmen der kritischen Elementarreaktion bewegt.

Allerdings ist der allgemeine Fall einer Reaktion mit Selektivitätsproblemen wie beispielsweise die Wasserspaltung, die selektive Hydrierung von CO/CO₂ zu Oxygenaten oder eng verteilten Kohlenwasserstoffgemischen oder gar die Selektivoxidation kleiner Kohlenwasserstoffe^[59c] eine noch deutlich größere Herausforderung als die Ammoniaksynthese. Die

Zeit ist reif,^[42a, 97b] solche Herausforderungen in geeignet organisierten Projekten anzugehen. Die Fortschritte, welche die homogene Katalyse in der planvollen Durchführung vieler Reaktionen zumindest im Labor gemacht hat, sollte Ansporn sein, um derartiges auch in der heterogenen Katalyse zu erreichen. Die bisherige Abhandlung zeigt uns, dass dies nicht grundsätzlich unmöglich und auch in seiner Komplexität eine heute annehmbare Herausforderung ist.

Nun ist dieser Appell weder originell noch erstmalig. Die zahlreichen Anstrengungen, die beispielsweise in der Aktivierung von Methan unternommen wurden,^[47a, 95b, 274] mögen dafür Beispiel sein. Allerdings fehlt der große Erfolg bis heute. Offenbar wird in der Umsetzung des Ansatzes der wissenschaftsbasierten Katalyse-Entwicklung immer noch nicht die richtige Strategie getroffen.

Viele historische und aktuelle Berichte geben Zeugnis von der Fähigkeit eines heterogenen Katalysators, sich den Reaktionsbedingungen anzupassen. Wir sprechen von chemischer Dynamik^[232, 246, 275] oder der "flexiblen"^[133b] Oberfläche und stellen fest, dass die quantitative Bestimmung aktiver Zentren eine enorme Herausforderung ist. Ohne diese können wir aber schwerlich eine quantitative und vorhersagefähige Theorie der heterogenen Katalyse formulieren. In dieser Lage phänomenologischer Komplexität der heterogenen Katalyse^[52a, 276] half nur eine rigorose Vereinfachung, um aus dem empirisch-quantitativen Ansatz des LHM eine experimentell und verifizierbare Theorie der Katalyse zu entwickeln.

Aus diesem Modell kann ein theoretisch hinterlegbarer Zusammenhang zu den Materialeigenschaften abgeleitet^{[3a, 11, 82,}

^{265e, 277]} werden, die ein Katalysator auf der molekularen Skala erfüllen muss. Damit existiert eine Grundlage für einen Entwurf eines Katalysators, ^[7c, 14e, 23d, 82, 278] wenn man die kinetischen Details einer Reaktion als Funktion der Reaktionsbedingungen kennt.

Um die Erkenntnisse über den Verlauf von katalytischen Reaktionen für die Auffindung und Optimierung der Materialchemie der Katalysatoren zu nutzen, verfolgen wir das folgende Konzept, dessen physikalische Herleitung wiederum aus Lehrbüchern^[100] entnommen werden kann.

Dabei ignorieren wir zunächst die dynamische Natur der Katalysatoren, indem wir die Auffindung eines prinzipiell geeigneten Materials für die Durchführung der Reaktion von der Maximierung der aktiven Zentrenzahl pro Oberfläche trennen. Dazu teilen wir, wie in Abbildung 19 angedeutet, die Materialwahl und die Aktivierung in Arbeitsschritte, die allerdings praktisch eng miteinander verbunden sind, was durch die Auswertung der funktionalen Analyse der Materialsynthese erreicht werden kann. Systematische Erkenntnisse über die Bildungsweise und Reaktionsgeschwindigkeiten aktiver Zentren sind uns nicht zugänglich. In zahlreichen Fällen tritt dieses Problem nicht zu Tage, weil die kritische Reaktion die Aktivierung eines kleinen Moleküls an einer Stufe oder einem anderen statischen hochenergetischen Zentrum (siehe etwa Abbildungen 7, 8, 12, 16 und 18) ist. Die Aktivierung von Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasser sind typische solche Reaktionen. Sie erfolgen an Zentren, die sich nach der Katalysatoraktivierung als statische Defekte bilden. Sehr anders ist dies für Zentren, die Assoziationsreaktionen

vermitteln und komplexere Moleküle entgegen dem Reaktionsweg hin zu thermodynamisch stabilen Produkten aufbauen. Hier wissen wir nur wenig, was die empirische oder gar theoriegestützte Materialchemie sehr erschwert. Ein typisches Gebiet ist die selektive Oxidation von Alkanen. Hier kann man bis heute nur Regeln der praktischen Erfahrung nutzen, und wir betreiben dieses Arbeitsgebiet auf der Grundlage^[279] von "7 Säulen der Oxidationskatalyse".

Abbildung 20 illustriert die Herausforderung, die sich mit der Analyse funktionsstarker Oxidationskatalysatoren^[280] stellt. Schon die chemische Zusammensetzung ist sehr stark vom chemischen Potential der Umgebung abhängig und variiert weit mehr, als es die durchaus variable Zusammensetzung der Elementarzelle^[281] der Oxidstruktur zulässt: Es muss sich also um chemisch induzierte Segregation^[282] handeln. Neben der starken Te-Segregation bildet sich weiter unter Anwesenheit von Wasserdampf eine Vanadiumphase, die aus V^{5+} -Spezies besteht. Ihre Anwesenheit ist direkt mit der Zielreaktion^[61, 282b] verknüpft. Bemerkenswerterweise ändert sich während der Bildung dieser Phase nichts an der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche. Die Konstanz des Vorkommens von V^{4+} mit derjenigen des Nb^{5+} deutet an, dass die Volumenstruktur in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus In-situ-Röntgenstrukturmessungen^[201, 283] vollständig stabil bleibt und die chemische Dynamik in diesem System ausschließlich auf die oberste Terminierungsschicht^[60b] begrenzt ist. Im Hochleistungssystem VPO^[204b, 222, 284] (Vanadylpyrophosphat) ist dies nicht der Fall, hier ist die Bildung der aktiven Phase^[199a, 285] mit komplexen Veränderungen der Volumenstruktur^[286] verbunden. Diese Komplexität hat es lange

verhindert zu erkennen, dass trotz der formal ausschließlich vierwertigen Vanadiumspezies,^[51d, 287] welche in den VPO-Strukturen vorkommen, die aktive Phase unter Reaktionsbedingungen bei 1000 mbar Druck aus V^{5+} besteht,^[194a, 288] das sich durch die chemische Dynamik der Aktivierung in heißen Reaktionsgasen bildet. Hier liegt zudem eine besonders schwierige Form der Drucklücke vor, da diese Erkenntnis auch nicht bei 10 mbar Reaktionsdruck der In-situ-Analyse mittels oberflächenanalytischer Verfahren^[187c, 194a, 289] erzielbar war. Korrekt wurde allerdings bei diesen Experimenten die Beteiligung der V=O-Bindung an den aktiven Zentren identifiziert, was in Übereinstimmung mit früheren Studien^[290] steht. Hochdruckverfahren mittels Raman-Spektroskopie^[291] erwiesen sich als nicht oberflächenempfindlich genug, um die aktive Phase zu detektieren, deren Dicke nur etwa 1 % der Wellenlänge des eingesetzten Lichtes beträgt. Mittels EXAFS^[288] und chemischen Sonden^[292] wurde allerdings ebenfalls die fünfwertige Form von Vanadium als relevant für die Katalyse identifiziert.

Nachdem wir uns davon überzeugt haben, dass viele relevante Katalysatoren noch schwierig für einen wissensbasierten Ansatz auf der Grundlage gegenwärtigen Wissens sind, betrachten wir einen einfacheren Fall. Wir studieren die selektive Hydrierung von $C\equiv C$ - (Alkine) zu $C=C$ - Bindungen (Olefine) über Metallkatalysatoren. Aus Gleichung (25) und deren Interpretation wissen wir, dass die wesentliche Größe für die Reaktionsgeschwindigkeit der Bedeckungsgrad an Reaktanten ist. Wenn atomarer Wasserstoff häufig in Nähe von adsorbierten Alkinen auftritt, wird sich eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit^[293] einstellen. Da Alkine wesentlich

fester an Metalle gebunden sind als Alkene,^[294] kann man davon ausgehen, dass eine endliche Chance besteht, dass das Alken desorbiert, bevor es von weiterem Wasserstoff zum Alkan hydriert wird. Dazu gibt es einen etablierten Reaktionsmechanismus^[10a] und Modellexperimente.^[147, 181c, 295] Die Reaktionen (28) und (29)



wurden weiterhin intensiv theoretisch studiert^[178b, 296] und dienen als Fallbeispiel für eine wissensbasierte Erarbeitung von Vorschlägen für neue Katalysatoren. In einem theoretischen Ansatz wurde eine Methode vorgestellt,^[297] mit der man für die gegebene Reaktion der selektiven Hydrierung von Acetylen einen Nicht-Edelmetallkatalysator auffinden kann. Üblicherweise wird die Reaktion (28) selektiv benötigt, um Ethylenströme von Verunreinigungen durch Acetylen zu befreien. Dies wird mit Pd-Ag-Legierungen^[189b, 296, 298] bewerkstelligt. Das Problem ist die Vermeidung der Totalhydrierung (29), welche das Edukt für die Zielreaktion der Polymerisation vernichtet. Mithilfe eines unten erläuterten Modells wurde nun eine Reihe von Legierungen mit Basismetallen vorgeschlagen, die sehr effektiv die selektive Hydrierung bewerkstelligen. Die Datenlage ist sehr überzeugend.^[297] Allerdings wurden die Produkte der Synthese der Katalysatoren nicht darauf analysiert, ob die vorhergesagte Elektronenstruktur der Legierung tatsächlich den beobachteten Effekt verursachte. Es gibt eine Reihe von Erklärungen für die Messungen, von denen die vorgestellte Theorie^[297] nur eine ist. Alternativen beruhen auf

morphologischen Variationen^[162a] des Basismetalls durch Träger-Wechselwirkungen, auf selektiver Vergiftung von Stufen auf dem Basismetall, auf Reaktionen einer Legierungskomponente mit dem Träger oder auf einer selektiven Überkappung des Basismetalls mit der Legierungskomponente. Da diese Alternativen nicht ausgeschlossen werden können, ist die Beweiskraft des Experimentes für die Theorie nicht zwingend.

Diese Reserviertheit folgt aus den Erfahrungen mit dem anderen Ansatz, der sich an das Vorgehen des wissensbasierten Vorgehens aus Abbildung 17 anlehnt. Das Standardmodell und die spezifischen Modellexperimente, die zum oben skizzierten theoretischen Ansatz führten, sagen vorher, dass die gewünschte Reaktion (28) nur unter zwei Bedingungen funktionieren sollte: Einmal darf das aktive Zentrum nicht aus Pd-Terrassen,^[294] sondern am besten nur aus isolierten Pd-Atomen bestehen, um die Dissoziation der Kohlenwasserstoffe zu verhindern und die Wirkung des Wasserstoffes zu minimieren, wodurch die Desorption des Zielproduktes optimiert wird ("site isolation").^[14c] Zum anderen muss die Bildung von Subsurface-Wasserstoff verhindert werden, da diese aktivierte Form von Wasserstoff mit Pd einen sehr aktiven^[299] und für diese Reaktion unselektiven^[196, 218] Hydrierkatalysator^[181c] darstellt. In dieser Arbeit findet sich ein klassischer Nachweis der Gültigkeit des LHM für Hydrierung.

Mit diesem Konzept wurden intermetallische Verbindungen^[300] als Katalysatoren entwickelt. Die Strichphasen PdGa und Pd₂Ga erfüllen beide das Ziel, keinen Wasserstoff in ihr Gitter aufzunehmen,^[301] und weisen weiterhin Terminierungen^[300d, 302] mit Strukturen auf, welche die Pd-Atome

ganz oder weitgehend voneinander isolieren, indem sie Motive von Käfigen von Ga um Pd ausbilden. Die dazu nötigen starken kovalenten Bindungsanteile verschieben weiterhin das d-Band des Palladiums zu erheblich tieferen Energien und bewirken so eine Modifikation^[303] der elektronischen Struktur. Das Konzept ist sowohl konzeptionell wie auch in einer Realisation mit geträgerten Nanopartikeln erfolgreich, und es entstehen stabile und wirksame Katalysatoren.^[225, 226b]

Bei der oben geforderten Kontrolle des ursächlichen Zusammenhangs von Katalysatorerfolg und Konzept stellte sich heraus, dass dies für Einkristalle und reine Proben, die von Oberflächenoxiden befreit und getempert wurden,^[304] in der Tat nachvollziehbar war.^[225, 226c, 303, 305] Nanostrukturierte Realkatalysatoren und ungetemperte zerkleinerte Massivproben zeigten jedoch einen anderen Wirkmechanismus: Dort wurde die Bildung einer Pd-Nanostruktur, die durch Ga₂O₃-Nanopartikel vor Sintern geschützt war, beobachtet,^[226b, 306] solange es um Acetylenhydrierung ging. Die hohe Selektivität kam durch Pd-C-Subsurface-Verbindungen^[196, 225, 299a] zustande. Diese können auch reine Pd-Nanopartikel hochselektiv machen, wenn man durch eine geeignete Struktur der Pd-Ausgangsphase für einen leichten Einbau von Kohlenstoff und für deren Stabilisierung durch Trägerung auf Nanokohlenstoff^[264f] sorgt. Auf Nanokohlenstoff lassen sich allerdings auch korrekt arbeitende Pd₂Ga-Nanopartikel^[307] mit stabiler intermetallischer Struktur herstellen und nutzen.^[225, 308] Will man komplexere Alkine hydrieren, so funktioniert das Konzept nicht gut,^[56c,d] weil einerseits die komplexierende Wirkung der Substrate die Oberfläche korrodiert, und andererseits die Reaktivität der ungestörten intermetallischen Verbindung nicht ausreicht, um

schwerer hydrierbare Substrate effektiver im Vergleich zu oberflächenmodifizierten Pd-Systemen (Lindlar-Katalyse) ^[56d, 309] zu bearbeiten.

In Abbildung 21 sind einige Schlaglichter dieser Entwicklung ^[300a] aufgezeigt. Mittels In-situ-Röntgenbeugung kann die Bildung von PdH und nach Reaktion auch von PdC_x an reinen Pd-Nanopartikeln auf Nanokohlenstoff-Träger ^[310] nachgewiesen werden. Das Konzept der Modifikation von Pd-Oberflächen durch Bildung einer intermetallischen Verbindung kann an Einkristallen wie an polykristallinen Systemen durch die Bestimmung der Bindungsenergie des CO-Probemoleküls studiert werden. Die Abbildung 21 B zeigt nicht nur, wie drastisch sich die Adsorptionseigenschaften (Bedeckungsgrade) verschieben, wenn man Pd-Metall in eine intermetallische Verbindung überführt, sie zeigt auch das Konzept der "site isolation", allerdings nur, wenn eine Oberflächenterminierung durch Tempern eingestellt wird, ^[304] bei der Pd tatsächlich von Ga umgeben wird. Die Verschiebung des d-Bandes von Pd durch Bildung der intermetallischen Verbindung kann mittels Elektronenspektroskopie leicht nachgewiesen werden, ebenso wie die Stabilität gegen Wasserstoff. ^[299a] Mittels Elektronenmikroskopie wird gezeigt, dass die Nanoteilchen homogen und gleichartig zusammengesetzt sind. Ihre Struktur entspricht der Volumenphase, und sie sind durch intensive Wechselwirkung mit Graphenschichten so fest an den Kohlenstoff gebunden, dass sie sich auch unter Hydrierbedingungen nicht ablösen.

Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass auch bei scheinbar übersichtlichen Reaktionen nicht davon ausgegangen

werden kann, dass der Nachweis der Funktion eines Konzepts an einem Modellsystem automatisch auf andere Systeme übertragbar ist. Im Einzelnen können wir folgende Lehren aus dem Beispiel ziehen. Diese ergeben sich in sehr ähnlicher Form auch aus anderen Bereichen der Nanokatalyse^[27c, 311] mit Metallen.

1. Das Modellexperiment eines Vergleichs von Pd-Nanopartikel mit dem Pd-Einkristall hat die Bedeutung der Strukturierung ein und desselben Materials für die Katalyse gezeigt.
2. Die Vorstellung, dass Katalyse nur durch Oberflächenprozesse bestimmt wird, muss korrigiert werden: Subsurface-Bereiche des Katalysators können von entscheidender Bedeutung sein, wenn sie bei kritischen chemischen Schwellenpotentialen in das Reaktionsgeschehen mit einbezogen werden.
3. Der LHM des Standardmodells konnte bei einer komplexen Reaktion jenseits von Ammoniaksynthese und CO-Oxidation angewendet werden. Er stellt eine solide Grundlage für die Konzeption heterogen katalytischer Reaktionen dar.
4. Modellexperimente, die mit ihren Ergebnissen zu physikalisch belastbaren Konzepten führen, können zur Planung neuer synthetischer Ansätze herangezogen werden, die durch empirische Versuchsplanung wahrscheinlich nicht entstanden wären.
5. Die Wahl eines komplexen Stoffes wie einer intermetallischen Verbindung kann eine bestimmte katalytische Anwendung erheblich vereinfachen. Man kann bei

guter Kenntnis der Stoffeigenschaften ein katalytisches Konzept passgenau umsetzen.

6. Katalysatoren sind selten "universell": nur auf einer abstrakten Ebene gibt es in erster Näherung die Übertragung von Lösungen von einer Reaktion auf eine andere.

Damit lohnt es sich, noch etwas bei der Konzeption von Materialien für die Katalyse zu verweilen, weil wir dadurch dem Ideal des "Katalysatordesigns" doch etwas näher kommen können. Aus dem Standardmodell können wir ableiten, dass der wesentliche Bedeckungsgrad an Reaktanten vom Materialfluss und der Temperatur (d.h. dem lokalen chemischen Potential in einem Reaktor, siehe Abbildungen 15 und 16) sowie von einer Materialkonstante, die wir Haftkoeffizient nennen, bestimmt wird. Diese Haftkoeffizienten enthalten die Details der chemischen Wechselwirkung zwischen Reaktant und Katalysator. Darin sind die hier interessierenden Details der chemischen Bindungen nur implizit enthalten, weil die Herleitung dieses Koeffizienten aus der kinetischen Gastheorie^[100] von korpuskularen Wechselwirkungen und nicht von expliziten chemischen Bindungen ausgeht. Schreibt man den Haftkoeffizienten als Arrheniusform auf:

$$S = S_0^s e^{\frac{-\Delta E_{\text{akt}}}{kT}} \quad (30)$$

so können wir am Wert der Aktivierungsenergie erkennen, welche Art von Adsorption eines Reaktanten wir vor uns haben: Es kann sich um schwach aktivierte (0–20 kJ mol⁻¹) molekulare oder um stark aktivierte (40–200 kJ mol⁻¹) dissoziative Adsorption handeln.

Die hier interessierende Bedeckung ergibt sich dann zu

$$\theta(t) = 1 - e^{-FS_0(T)t} \quad (31)$$

Dabei ist F der Fluss des Reaktanten an die Oberfläche des Katalysators und t die Zeit. Um diese zu eliminieren, benutzen wir wieder die Näherung des stationären Zustands, und wir erkennen dass der Haftkoeffizient und seine Temperaturabhängigkeit die Bedeckung bestimmen. Das lokale chemische Potential und die chemische Natur des Reaktanten sind in den Parametern des Haftkoeffizienten eingebaut.

In vielen Fällen^[263b] ist es günstig, wenn der Bedeckungsgrad unterschiedlicher Reaktanten etwa gleich und gering ist. Dann besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass sich die Reaktanten an einem seltenen aktiven Zentrum treffen können. Sind die Reaktanten chemisch nicht allzu verschieden, so kann eine einzelne aktive Phase diese Bedingung erfüllen, wenn die Parameter chemische Zusammensetzung, Druck und Temperatur richtig gewählt werden, und man erhält einen hochaktiven Katalysator. Sind die Reaktanten allerdings sehr verschieden, oder sind Kaskaden von Folgereaktionen zur Produktbildung erforderlich, so wird es deutlich schwerer, ein geeignetes Material auszuwählen. Man stellt sich dann "multifunktionale" Katalysatoren mit etwa einer Redoxfunktion und einer Säurefunktion vor. Im Gegensatz zu einem homogenen System, in dem Multifunktionalität schwer in einem einzelnen aktiven Komplex zu realisieren sind, bereitet dies an Oberflächen weniger Probleme, da chemisch sehr verschiedene Gruppen nebeneinander koexistieren können, ohne sich durch Ausbildung gerichteter Bindungen gegenseitig zu beeinflussen.

Wählen wir einen mittleren Fall, bei dem zwei Reaktanten nicht allzu verschieden sind. Dann nehmen wir an, dass wir

über einen Deskriptor verfügen, der eine Familie von möglichen Materialien quantitativ beschreibbar macht. Ein solcher Deskriptor kann die Stärke der Wechselwirkung zwischen aktiver Phase und einem aktivierten Reaktanten sein. Es könnte sich beispielsweise um Metalle und Hydrierungen handeln, dann wäre ein Deskriptor die Bindungsstärke von Wasserstoffatomen an die aktive Phase. Alternativ könnten wir die Bindungsstärke des zu hydrierenden Moleküls als Deskriptor verwenden. Wir führen nun als weitere Näherung ein, dass die Reaktion nur einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hat und dass zu diesem Schritt eine bekannte Spezies gehört. Dies ist für eine Hydrierung oft gegeben, für Oxidationsreaktionen stimmt diese Annahme nicht, wenn wir Dehydrierung und Sauerstoffübertragung als Teilschritte^[152a, 228b, 312] benötigen. Wenn wir nun annehmen, dass alle betrachteten aktiven Materialien, die Reaktion nach dem gleichen Mechanismus durchführen (oft schwer nachweisbar), dann können wir eine allgemeine Beziehung in der physikalischen Chemie zwischen der (thermodynamischen) Stärke einer Bindung zwischen Katalysator und Reaktant und der Höhe der Energiebarriere (Kinetik), welche für den Ablauf der Reaktion überwunden werden muss, ausnutzen. Diese Beziehung^[3a, 313] besagt, dass die Barriere und die Bindungsenergie miteinander korreliert sind. Die zugehörige schematische Darstellung ist in Abbildung 22 gezeigt.

Damit haben wir nun ein Rüstzeug, um Materialien für Reaktionen mit bekanntem Mechanismus (zumindest mit bekanntem geschwindigkeitsbestimmendem Schritt) auszuwählen. Die Gleichungen (30) und (31) sowie die Diskussion über die Dynamik des Katalysators zeigen aber auch, dass diese Auswahl keine Konstante ist, sondern von den Reaktionsbedingungen

abhängt. Es ist daher eigentlich nicht sinnvoll, die Suche nach Materialien unabhängig von der Suche nach Reaktionsbedingungen zu betreiben. Daher rührt die zyklische Arbeitsweise des wissensbasierten Ansatzes aus Abbildung 19, und wir postulieren, dass es unzureichend ist, eine Reihe von Materialien unter gleichartigen Testbedingungen zu vergleichen. Nur die Vergrößerung unsers Suchrasters auf große Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten (logarithmische Skala in Abbildung 22) erlaubt es in einem ersten Anlauf, diese wesentlichen Faktoren wieder in eine Konstante zusammenzufassen.

Nützlich wird dieser qualitative Ansatz, der in der Literatur als "Sabatier-Prinzip"^[82, 313a, 314] bekannt ist, erst, wenn wir numerische Werte für den Deskriptor erhalten. Die Messung von E_A oder E_{Rea} ist grundsätzlich durch Kalorimetrie an Realsystemen oder für wohldefinierte Elementarschritte auch an Modellsystemen^[148a] möglich. Dies ist aber so aufwendig,^[147, 149--150, 150e, 151] dass es vorgezogen wird, empirische Suchen nach Materialien zu gestalten.

Hier hat die Theorie einen neuartigen und alternativen Ansatz ermöglicht. Basierend auf dem enormen Fortschritt der Theorie molekularer Prozesse in der Katalyse^[3a, 9a, 11, 278c, 315] sind wir nun mit Abstrichen bei der Präzision in der Lage, die Zahlenwerte für eine Durchmusterung von Bibliotheken von Verbindungen und einer ganzen Anzahl von relevanten Reaktionen zu berechnen. Damit können wir Vorhersagen für Materialien, deren günstige Oberflächenstruktur und die maximal erreichbare Reaktionsgeschwindigkeit treffen. Das wurde für den Testfall der Ammoniaksynthese sehr ausführlich exerziert,^[101b, 130a, 316]

bis hin zum Vorschlag neuer binärer Metallverbindungen^[3a, 265e, 277b] mit erheblicher katalytischer Leistung. Dies wurde ermöglicht, weil die Details der dissoziativen Adsorption von Stickstoff auf dem Katalysator theoretisch^[96, 112b, 317] wie experimentell^[22d, 92b, 130b, 229, 318] sehr genau verstanden sind und somit die Details des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes klar sind. Die Arbeiten am Ammoniaksystem sind soweit fortgeschritten, dass inzwischen Vorhersagen aus der Theorie vorliegen, wie weit denn diese Reaktion noch entwickelt werden könnte.^[272] Dies mutet derzeit utopisch an, wenn man die Geschichte der realen Entwicklung^[130b, 131, 271a] dieser Reaktion dagegensetzt. In der theoretischen Arbeit wird allerdings ein sehr wertvoller Hinweis auf die Methode gegeben, mit der man solche durchbruchsartigen Verbesserungen erreichen könnte.

Dazu betrachten wir noch einmal Abbildung 22. Es zeigt sich, dass sehr viele relevante Adsorbate, die als Reaktanten in Frage kommen, eine etwa lineare Abhängigkeit ihrer Bildungsenergie von der Stellung des Elements im Periodensystem aufweisen. Dies ist kein Zufall,^[82] sondern erklärt sich mit dem Bindungsmechanismus^[101b, 319] von molekularen Fragmenten^[320] über C-, O- und N-Atome: An diesen Bindungen sind in den katalytisch besonders relevanten Nebengruppenelementen die d-Elektronen (das d-Band) wesentlich beteiligt. Der regelmäßige Gang der Lage des Schwerpunkts oder der oberen Bandkante des d-Bandes^[230a] mit der Stellung im Periodensystem (Auffüllung der d-Schale) erklärt den Gang der Wechselwirkungsenergien. Verfeinert man diese grobe Analyse mit den Einflüssen von Legierungsbildung,^[7c, 178b, 277c, 278f, 297, 300c, 315c, 321] von Stufen auf der Oberfläche^[24a, 96, 132c] und von Spannungen in der Elementarzelle^[322] des metallischen

Katalysators, so fügt sich eine Vielzahl von Systemen in den monotonen Gang ein. Untersucht man diese "Skalenbeziehung" für eine Reihe von katalytisch relevanten Fragmenten über eine größere Anzahl von Elementen und Strukturen katalytischer Oberflächen, so stellt man fest,^[14e, 82] dass die Skalenbeziehungen sehr ähnliche Verläufe haben und die genaue Struktur der Adsorbate keinen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse hat. Damit entsteht "Universalität" in der Katalyse, da ein und dieselbe Skalenbeziehung für mehrere Strukturen gilt. Verbessert man allerdings die energetische "Auflösung" dieser Relationen, so findet man, dass sie zu Gruppen zusammenfallen. Wasserstoff fällt alleine oder als Bindungsatom eines Fragmentes stark aus der universellen Beziehung heraus und begründet eine eigene Skalenbeziehung. Somit wird die Aufgabe einer Vorhersagbarkeit von Katalysatoren für Reaktionsnetzwerke auf die Lösung linearer Gleichungen mit Parametern reduziert,^[320, ^323] die man nicht misst, sondern die man aus den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen für Adsorption und Übergangszustände errechnet. Die Zahlenwerte kann man in Datenbanken ablegen und zu immer neuen Kombinationen von Fragmenten und Materialien kombinieren.^[324] Es resultieren Kurven oder "Vulkanplots"^[9a, 277b] welche etwa die Form der Kurven in Abbildung 22 unten ergeben: Die Minimumkurve, die man findet, begrenzt die möglichen Leistungen von Katalysatoren aus der betrachteten Bibliothek.

Will man diese Leistung verbessern, so folgt aus dieser Theorie,^[272] dass man die Gültigkeit der Skalenbeziehungen zu durchbrechen hat. Nur wenn es gelingt, die Aktivierung und Reaktion von Reaktanten voneinander und von den lokalen elektronischen Eigenschaften des Katalysators zu entkoppeln,

besteht die Möglichkeit, innerhalb der Gültigkeit der betrachteten Bibliothek einen Durchbruch zu finden. Dies kann praktisch dadurch gelingen, dass man Eigenschaften von Katalysatoren modifiziert, die in den Modellen, welche den Skalenbeziehungen zugrunde liegen, nicht betrachtet werden. Solche sind etwa die Dimensionalität der aktiven Phase (genaue Struktur, Volumen, Cluster, dünne Schichten), die räumliche Morphologie des Systems, (Zustandsselektivität, Confinement-Effekte), die Dynamik der Bildung aktiver Zentren (statische aktive Zentren sind Standard), die Reaktorumgebung, in der die Aktivmassen eingesetzt werden, oder die oben genannten nicht-thermischen Energiequellen. Diese Möglichkeiten ergeben sich aus der Betrachtung der Abbildung 16, welche die Rückkopplungen des Gesamtsystems "Katalyseprozess" auf die aktiven Zentren beschreibt.

Die Methodik der Skalenbeziehungen wurde auf diverse komplexe Systeme angewendet, auch auf das Problem der Hydrierung von Acetylen.^[296] Es ergaben sich eine Vielzahl von Anregungen^[297] für neue Systeme -- auch die intermetallischen Phasen aus dem obigen Beispiel --, und dies, bevor die Experimente beschrieben waren. Ebenfalls wurde von diesem Ansatz die Erkenntnis unabhängig von Experimenten reproduziert, dass die Selektivität dieser Reaktion durch die Bildung von Pd-Subsurface-Kohlenstoffverbindungen wesentlich^[196, 325] gesteuert wird. Man ging sogar so weit, die selektive Hydrierleistung mit dem monetären Wert des Katalysators zu korrelieren^[297] und eine Vorhersage der Kosten-Wirkungs-Relation zu wagen.

Eine ähnliche und sehr befruchtende Analyse hat die Elektrokatalyse^[14e, 44a, 278c, 326] erfahren. Unter der Annahme, dass die Katalysatoren metallischer Natur sind, wurden sehr konkrete und überprüfbare Vorhersagen für die Zusammensetzung und Struktur von Elektroreduktionskatalysatoren (ORR) für Sauerstoff (siehe Abbildung 2) gemacht, die einen experimentellen Wiederhall^[322a, 327] finden. Auch die Entwicklung von Elektrokatalysatoren zur Wasserstoffentwicklung^[278f] wurde mit diesem Verfahren in einer Bibliothek von über 700 Systemen untersucht. Bemerkenswert ist in dieser Arbeit, dass die theoretische Analyse auch die Stabilität der Phasen gegen Zersetzung mit einschloss. Es wurde eine "unerwartete" Vorhersage eines wirksamen Materials getroffen (eine Pt-Verbindung) und experimentell verifiziert. Die Oxidationsreaktion von Sauerstoff (OER) wurde an Oxiden^[44, 328] studiert und mechanistisch mit der Wasserspaltung in der Natur^[44b] verglichen. Als Ergebnis findet man eine Begründung, warum es unter den vielen vorgeschlagenen Systemen keinen besseren Katalysator als RuO₂ geben kann, obgleich dieser noch mit erheblicher Überspannung gegenüber dem thermodynamisch minimal notwendigen Energiebedarf für die Reaktion arbeitet. Leider fehlen in diesen Arbeiten Hinweise zur Nanostrukturierung und zur Stabilität^[195d, 329] der Systeme, Eigenschaften, die experimentell^[51j, 329a] erhebliche Herausforderungen darstellen.

Der theoretische Entwurf eines Katalysators erfordert zu seiner Verifikation die Synthese des fraglichen Materials sowie dessen Gestaltung auf mesoskopischen und makroskopischen Skalen. Dieses Material bedürfte weiter einer funktionellen Charakterisierung zum Nachweis, dass die theoretisch

getroffenen Annahmen über aktive Zentren auch tatsächlich realisiert wurden. Dies wurde ansatzweise mehrfach^[7c, 265e, 278a, 278f] beschrieben. Allerdings stellten sich Nebeneffekte der katalytischen Reaktivität ein, welche die Stabilität des neuen Katalysators negativ beeinflussten und somit keine technische Realisierung ermöglichten.

Es bestehen nun Vorbehalte, diesen Weg des theoretisch gestützten Entwurfes eines Katalysators zunächst mit der derzeit möglichen geringen chemischen Präzision^[14e, 82] zu gehen. Betrachtet man die Skalen der entsprechenden Abbildungen in der Literatur, so erkennt man schnell, dass es auch nicht der Anspruch dieser Theorie ist, eine punktgenaue Vorhersage eines guten Katalysators zu machen: Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden auf groben logarithmischen Skalen über viele Dekaden von Aktivität angegeben, während wir praktisch um die Wirkung eines Katalysators maximal innerhalb einer Dekade, meist innerhalb eines Faktors 2 ringen. Damit wird diese Theorie der Skalenbeziehungen zu einem ordnenden Prinzip, das uns Bereiche auf der Skala von Deskriptoren in Abbildung 22 (etwa in der Mitte) mit stofflichen Vorschlägen anreichert, in denen wir erfolgversprechend nach Lösungen suchen können. Derzeit gilt dies nur für sehr grobe strukturelle Unterschiede, kaum für Größeneffekte und sicher nicht für komplexe Verbindungen als Katalysatorphasen. Der Autor vertritt die Auffassung, dass alle Methoden, welche die Abkehr von empirischen Entwicklungsmethoden ermöglichen, dann für die Fortentwicklung der Katalysewissenschaft sinnvoll sind, wenn wir aus den beobachteten theoretischen oder experimentellen Defiziten lernen. Es gibt kein grundsätzliches Hindernis, das eine graduelle Präzisierung der Methode

verhindert. Insbesondere ist es hilfreich, mithilfe begründeter Aussagen aus Modellen Optionen auszuschließen, die definitiv nicht zielführend sein können. Der Maßstab für eine theoriegestützte Katalysatorforschung sollte nicht ein unmittelbarer technisch nutzbarer Erfolg oder gar eine Zeitersparnis gegenüber einem rein empirischen Weg sein, sondern die Summe von physikalisch begründeten konzeptionellen und methodischen Einsichten, die auf diesem Weg erbracht werden können. Der Wert dieser Erkenntnisse ergibt sich, wenn man sie in einem wissenschaftlichen Ansatz etwa nach Abbildung 19 nutzt. Die Zeitersparnis ergibt sich erst, wenn wir dieses Konzept auf mehrere Probleme anwenden, da wir die wissenschaftlichen Einsichten ("warum ist etwas beobachtet worden") immer wieder und auch in anderen Kontexten verwenden können, was in empirischen Synthese-Test-Strategien nicht möglich ist, da wir dort keine Kausalitäten der Ergebnisse kennen.

Daher ist der erfolgversprechende Weg, um die Katalyse von der Empirie hin zu einer Entwurfswissenschaft zu entwickeln, die Schließung der Kenntnislücken, die wir noch haben. Eine leider immer wieder praktizierte Ignorierung ihrer Existenz durch den Aufbau nicht physikalisch begründeter "Konzepte", die vielfach vehement verteidigt werden, trägt nicht zur Schließung dieser Lücken bei. Die Methode eines ästhetisch-künstlerischen Entwurfes von aktiven Zentren kann hier eine Bereicherung der Kreativität sein, ist aber kein Ersatz für den auf chemisch korrekten Modellen der Reaktion beruhenden gezielten Entwurf, unabhängig von Materialklassen und strukturellen Vorgaben.^[5a,b, 265g] Wir kennen den Weg und verfügen über die physikalischen Grundlagen, aber wir sind

durch die Komplexität von Kinetik und Stoffchemie der heterogenen Katalysatoren immer wieder versucht, eine wissenschaftliche Abkürzung zu nehmen. Daraus resultiert ein Geflecht von Vereinfachungen, welche die Umsetzung der gewonnenen Erkenntnisse in praktische Katalyse eher erschweren als unterstützen.

Der bisher diskutierte Theorieansatz wählt unter vereinfachten Annahmen über Struktur und Morphologie und unter Vernachlässigung des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf den Katalysator Stoffe nach ihrer Funktion aus. In der Abbildung 22 entspricht dies einer Beschreibung entlang der Abszisse. Um mittels Theorie zur Materialwissenschaft der Katalyse beizutragen, kann man auch den orthogonalen Weg gehen und entlang der Ordinate von Abbildung 22 arbeiten. Dann erhalten wir präzise und detailreiche Informationen über den prognostizierten Ablauf des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und über die strukturellen Details des Katalysators unter Reaktionsbedingungen. Daraus lernen wir viel über die Gestaltung und Dynamik eines vorgegebenen Katalysators. Dazu benötigt man einen aufwendigen theoretischen Apparat, der mit hinreichender "chemischer" Genauigkeit quantenchemische Rechnungen an ausreichend komplexen Modellen zulässt. Darüber hinaus wird eine Beschreibung thermodynamischer Zustandsfunktionen unter Bedingungen von endlichen Temperaturen und Druck benötigt, um Phasendiagramme des Katalysators als Funktion des chemischen Potentials der Reaktanten konstruieren zu können. Diese Theorie^[9a, 11b, 152b, 235, 330] setzt konzeptionell den Gedanken der Einheit von Katalysator und Reaktion um, wie er mit den Abbildungen 12, 16 und 17 beschrieben wurde.

Der Weg, mithilfe der Theorie schrittweise das systemische Verhalten eines Katalysators zu entschlüsseln, scheint derzeit sehr vielversprechend^[2g, 13c, 47a, 94, 331] zu sein. Dieser Ansatz wurde unter anderem an der Hydrierkatalyse über Edelmetallen mit großer Nähe zur chemischen Realität^[10a,b, 14b,c, 265c, 296, 313b, 332] praktiziert. Für die Methanolsynthese wurde ein Reaktionsnetzwerk umfänglich durchgerechnet.^[146] In diesen Fällen wurden allerdings starre Annahmen über die Natur des Katalysators gemacht. Für die Selektivoxidation von Propan^[152a] wurde ein Reaktionsnetzwerk basierend auf einem qualitativen Vorschlag^[312] quantifiziert. Dieses beschreibt als Funktion des Redoxzustandes von angenommenen aktiven Zentren die Verzweigung der Selektivität in Partial- und Totaloxidation. Damit wird für die Suche nach den Prinzipien der Selektivitätssteuerung ein quantitativer und experimentell beobachtbarer^[333] Deskriptor (der Bedeckungsgrad an Peroxo-Spezies) bereitgestellt, der theoretisch begründet ist. Die daraus absehbare Entwicklung zeigt, wie die Wissensgebiete der molekularen und Festkörperkatalyse sich gegenseitig befruchten können, insbesondere wenn sie durch eine Brücke aus der Theorie konzeptionell verbunden werden.

Ein weiteres allgemein instruktives Beispiel des Erfolges dieses Theorieansatzes ist die Untersuchung der CO-Oxidation über Ru. Ausgehend von umfangreichen experimentellen Untersuchungen^[334] wurde eine umfassende theoretische Analyse^[10c, 11a, 278b, 335] der Reaktion vorgenommen. Ein herausragendes Ergebnis für die Materialchemie ist, dass die höchste Reaktivität des Systems dann erreicht wird, wenn die Oberfläche keine stabile einzelne Struktur ausbildet, sondern wenn der Katalysator energetisch gleichwertig zwischen Oxid

und Metall vorliegt. Dieser Zustand kann als Oberflächenoxid und/oder als Defektzustand in einem Oxidfilm^[156b, 264b] interpretiert werden. Dies erklärt einen Teil der widersprüchlichen Ansichten^[334d] zur Natur der aktiven Phase, die kinetischen Oszillationen in dieser Reaktion.^[336] Weiter erklärt dieses Ergebnis den Befund, dass in der Oxidation von Methanol über Ru-Systemen der aktivste Zustand ein Oberflächenoxid ist, das sich entweder ausgehend vom Metall oder vom Oxid jeweils durch chemische Dynamik unter stationären Zuständen^[220, 337] einstellt.

Ein weiteres Beispiel der Möglichkeiten der Theorie,^[9b, 11b] komplexe experimentelle Befunde so nachvollziehbar zu machen, dass Erkenntnisse in diesem Fall über den dynamischen Zustand von Katalysatoren gewonnen werden können, ist das System Silber/Sauerstoff, das in der Katalyse zur Epoxidation von Ethylen und zur Partialoxidation von Methanol unter verschiedenen Bedingungen eingesetzt wird. Alleine dass die Reaktionen (32) und (33)



zu zwei strukturell sehr verschiedenen Produkten führen, deutet sehr darauf hin, dass Silber in der Lage ist, unterschiedliche reaktive Formen von aktivem Sauerstoff zu bilden, und das unter Bedingungen, unter denen ein Metall-Oxid-Phasenübergang wegen der Instabilität von Silberoxiden nicht in Frage kommt. Experimentell wurde das System sehr ausführlich^[126b, 179j,k, 187e, 338] studiert. Einige wesentliche Befunde sind in Abbildung 23 zusammengefasst.

Unter Bedingungen von Hochvakuumstudien bildet das System eine Reihe von Rekonstruktionsphasen aus, die stark wechselwirkenden atomaren Sauerstoff, der durch Dissoziation aus molekularem Sauerstoff unterhalb Raumtemperatur hervorgeht, mit ionischem Silber darstellen. Als Grenze bildet sich bei Temperaturen bis ca. 473 K eine Silberoxid-Oberflächenphase aus. Oberhalb dieser Temperatur existieren schwächer gebundene Formen von atomarem Sauerstoff und Sauerstoff, der unter der Oberfläche gelöst ist. Oberhalb 773 K segregiert dieser zu einer Form von stark gebundenem Sauerstoff, der in der Oberfläche lokalisiert ist. Die Volumenphase kann sehr viel Sauerstoff aufnehmen und wirkt bei hohen Temperaturen sogar als Membran für die Abtrennung von Sauerstoff aus Luft. Die Existenz von Sauerstoff, der im Volumen des Metalls gelöst ist, wurde vielfach bewiesen^[179k, 340] und geht auch aus der Diffusion von Tiefensauerstoff im Experiment (C) der Abbildung 23 hervor, wo nach Abreicherung der Subsurface-Region neuer Sauerstoff aus dem Volumen hervortritt und ein zweites Desorptionsmaximum verursacht. Sehr klar geht aus den Messungen der Abbildung 23 und aus allen Literaturstudien die Existenz einer Vielzahl von Sauerstoffspezies hervor. Sie lassen sich in nukleophile und elektrophile Formen einteilen. Nukleophile Formen sind stabil, bewirken die Adsorption von organischen Substraten und dehydrieren Kohlenwasserstoffe. Elektrophile Spezies entstehen nur durch die Wechselwirkung mit Subsurface-Spezies, sind wenig stabil, neigen zur Diffusion in das Volumen und bewirken Sauerstoffübertragung auf organische aktivierte Substrate wie Olefine oder Alkoxide. Je dichter die Oberfläche mit Adsorbaten bedeckt ist, desto elektrophiler ist der Charakter

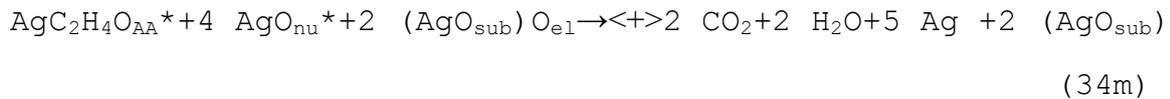
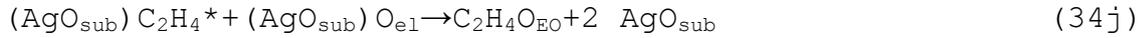
der Adsorbate. Besonders effektiv in der Bildung sehr elektrophiler Spezies ist die Kombination einer Subsurface-Lage von Sauerstoff mit adsorbiertem Sauerstoff unmittelbar darüber (siehe Abbildung 23 A).

Die Theorie zu diesem System konnte ein Phasendiagramm des Systems Sauerstoff--Silber für katalyserelevante Bedingungen erstellen, das die wesentlichen Trends der Strukturentwicklung quantitativ^[341] wiederfindet. Problematisch ist für die Theorie die Darstellung der Volumenspezies, die für viele Zustände des Systems als energetisch ungünstig gegenüber Segregation identifiziert wurde. Dies deckt sich mit Beobachtung, dass nur unter dynamischen Sauerstoffangeboten und ausreichenden Temperaturen sowie mit der Verwendung von nanostrukturierten Proben diese Zustände entstehen. Sie sind metastabil gegen Segregation, wenn man sie bei Normalbedingungen isolieren will. Der Zustand der Abbildung 23 A,d wurde theoretisch allerdings als energetisch äquivalent mit einem Zustand etwa der Abbildung 23 A,b gefunden. Rekonstruktionen und Defektbildungen durch Adsorbatphasen von Sauerstoff auf Silber wurden später in hervorragender Übereinstimmung mit experimentellen Befunden von der Theorie^[339] reproduziert. Es wurde weiter gezeigt dass Subsurface-Sauerstoff den Prozess der Defektbildung als Ausgangspunkt einer Umstrukturierung sogar befördern kann. Dies deckt sich mit frühen^[342] experimentellen Befunden. In einem sehr frühen theoretischen Ansatz wurde die Bildung elektrophiler Spezies durch Wechselwirkung von Oberflächensauerstoff mit Subsurface-Sauerstoff als wesentlich für die Selektivität der Bildung von Ethylenoxid gefunden.^[343] Dies ist bemerkenswert, da dieser Vorschlag vor dem experimentell sicheren Nachweis von

elektrophilem Sauerstoff^[344] und der Dynamik der Silberoberfläche getroffen wurde. Die Anwesenheit von adsorbiertem Sauerstoff erleichtert die Defektbildung im Metall, ermöglicht eine erhebliche Strukturdynamik und führt zu Umstrukturierungen der Oberfläche bei milden Temperaturen. Diese wiederum hat Auswirkungen auf die Bildung^[339] der nukleophilen und elektrophilen Adsorbatphasen.

Wir nutzen nun dieses Beispiel, um anzudeuten, wie man eine mikrokinetische Beschreibung der Ethenoxidation gestalten sollte, um die Bildung und den Zerfall der aktiven Phase mit in das Reaktionsgeschehen aufzunehmen. Diese Forderung ergibt sich aus der Bedeutung der chemischen Dynamik für die Bildung des Katalysators, die in diesem Fall sehr offensichtlich ist. Wir konnten direkt beobachten, wie sich die aktive Phase für die Selektivoxidation langsam bildet,^[216] während die aktive Phase für die Verbrennung von Ethen unmittelbar beim Kontakt der Reaktanten mit dem Silber entsteht. Die Reaktionsschritte (34) sind für einen stationären Zustand nach Aktivierung des Systems ausgelegt.





Der Reaktionsschritt (m) im System (34) ist keine Elementarreaktion, sondern fasst ein Reaktionsnetzwerk zusammen, dessen genaue Gestalt wir noch nicht kennen. Wir benötigen analog zum Schema in Abbildung 23 die folgenden Spezies: freies Silber (Ag), O_2 dissoziierendes Silber (Ag_{step}), die Sauerstoffarten molekular adsorbiert (AgO_2^*), atomar nucleophil (AgO_{nu}^*), atomar elektrophil ($(\text{AgO}_{\text{sub}})\text{O}_{\text{e1}}$), im Volumen gelösten Sauerstoff (O_{dis}), atomaren Sauerstoff unterhalb der Oberfläche (AgO_{sub}) und das Oberflächenoxid ($\text{AgO}_{\text{p}4 \times 4}$). Neben adsorbiertem Ethen entstehen Ethenoxid ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{\text{EO}}$) und als unerwünschtes Primärprodukt Acetaldehyd ($\text{AgC}_2\text{H}_4\text{O}_{\text{AA}}^*$).

Die Reaktionsschritte beschreiben zuerst die Adsorption von Sauerstoff an Silber (34a)+(34b), dann die Bildung der verschiedenen atomaren Spezies (34c)-(34e), die Umwandlung der aktiven Phasen in rekonstruiertes Silber und in gelösten Sauerstoff (34f)-(34h), die Adsorption und primäre Oxidation des Ethen (34i)-(34k) und die Folgeverbrennung des Acetaldehyds (34l)+(34m). Um die Reaktion mit diesem Modell zu beschreiben und Aufschluss über die kinetischen Barrieren zu bekommen, müssten wir die kinetischen Konstanten aller 13

Schritte kennen oder theoretisch berechnen können. Dies wurde bis heute weder experimentell noch theoretisch in vollständiger Form durchgeführt. Man kann ermessen, wieviel quantitative Arbeit selbst in dieser sehr gut studierten Reaktion noch zu tun bleibt, um überhaupt in die Lage zu kommen, mit einem Modell in die Diskussion der Reaktion^[345] einzusteigen. Dieses Modell könnte dazu dienen, die strittigen Geometrien der Adsorbate zu studieren, aber auch um Vorhersagen über mögliche Reaktionsbedingungen und, bei geeigneter Erweiterung, über die Wirkung von Promotoren zu machen.

Das Rekonstruktionsverhalten kann weiterhin durch Legierungsbildung gesteuert werden. Das System Ag-Cu wurde experimentell als deutlich selektiver in der Ethylenoxidation beschrieben^[345] als reines Silber. Dies wurde einer Legierungsbildung zugeschrieben. In einer umfangreichen theoretischen Studie^[217] wurde in Übereinstimmung mit dazu durchgeführten In-situ -Photoemissionsmessungen gezeigt, dass es sich nicht um eine Legierung, sondern um die Bildung einer dünnen Oberflächenphase von CuO auf rekonstruiertem Silber handelt. Die genaue Struktur und Morphologie des Silbers wurde dabei als empfindlich gegen das chemische Potential des Sauerstoffs gefunden, und ein entsprechendes Zustandsdiagramm konnte erstellt werden. Daraus gehen nun mehrere Vorschläge für aktive Strukturen hervor. Derartige Vorschläge^[346] wurden ebenfalls auf theoretischer Basis, allerdings ohne Berücksichtigung des Oxidationszustands von Cu und der strukturellen Dynamik von Silber gemacht.

Parallel zum Fortschritt in der Theorie wird sich auch die Synthesechemie von Katalysatoren weiterentwickeln^[145] müssen. Heute beobachten wir die Verfeinerung und analytische Untermauerung konventioneller Syntheseverfahren, die vor allem wichtige Fortschritte in der Homogenität und Skalierbarkeit katalytischer Materialien mit einer erheblichen Abweichung vom thermodynamisch stabilen System und damit gute Katalysatoreigenschaften^[109, 209a,c,h, 347] ermöglichen. Daneben gibt es eine starke Aktivität in der Synthese neuartiger Stoffe,^[268d, 348] deren potentielle Eignung für die Katalyse untersucht wird. Dieses sehr kreative Verfahren ist allerdings wenig vereinbar mit einem planvollen Vorgehen, wie es beispielsweise durch die Theorie motiviert wird, bei dem man von einem vorgegebenen Eigenschaftsprofil^[244a, 278a, 322a, 327a, 349] ausgeht.

Die hohe Spezifität ihrer Wirkung, die an Defekte der Volumenstruktur gebunden ist, stellt besondere Anforderungen an die Synthese heterogener Katalysatoren im Allgemeinen. Es reicht nicht aus, nur eine bestimmte Phase herzustellen und deren katalytische Wirkung zu prüfen, vielmehr muss für jede Phase auch noch die geeignete Oberflächenstruktur gefunden werden. Diese durch die Empfindlichkeit der katalytischen Reaktion auf die lokale elektronische Struktur gegebene Spezifität der wirksamen Katalysatorstruktur^[121] wird oft unterbewertet und führt dazu, die Synthese von Katalysatoren als eine "magische" Aufgabe zu betrachten, weil die geläufigen Analyseverfahren oftmals nicht fein genug zwischen den lokalen Oberflächenstrukturen unterscheiden und somit keinen strukturellen "Unterschied" zwischen chemisch formal gleichen Substanzen erkennen lassen.

Es sei hier angemerkt, dass vielfältige Ansätze zur Suche von Katalysatoren mittels kombinatorischer Synthese,^[273a, ^350] welche die chemische Zusammensetzung als einzige Variable nutzt, nicht mit Sicherheit die erwarteten Resultate erbringen. Auf diesem Weg^[351] wird weder in jedem Fall strukturelle Phasenreinheit^[352] noch eine einheitliche und optimierte Oberflächenstruktur erhalten. Insbesondere bei kombinatorischen Optimierungen in fortgeschrittenen Generationen^[265a, 353] können Fehler auftauchen, weil die Annahme, dass die katalytische Wirkung ausschließlich von der Kationenzusammensetzung der Kontaktmasse abhängt, nicht korrekt ist. Dies schmälert nicht den Wert von Hochdurchsatzverfahren für beispielsweise die effiziente Ermittlung kinetischer Parameterräume^[228a] eines Systems oder die Materialentwicklung in vorgegebenen Parameterbereichen.^[211a, 354]

Das Ziel künftiger Planungen von Synthesestrategien sollte es sein, von den Eigenschaften der gewünschten aktiven Zentren auszugehen. Wir haben in diesem Aufsatz festgestellt, dass es dafür grundsätzlich zwei Herangehensweisen gibt. Man kann statische Zentren oder dynamische Zentren zum Einsatz bringen. Bei Katalysereaktionen, in denen eine schwer aktivierbare Komponente (O_2 , H_2 , N_2 , CO_2 , H_2O) in dissoziierter Form mit einer reaktiveren Struktur zu einem thermodynamisch nicht bevorzugten Produkt umgesetzt werden soll, ist es denkbar, als synthetischen Ansatz die Kombination aus beiden Zentren als "Bifunktionalität" anzustreben. Zur Unterstützung der Konzeption solcher, in der Praxis bereits häufig und nicht selten unerkannt dargestellter Systeme, sind die Merkmale der beiden Zentrenarten in Tabelle 6 zusammengefasst. Aus ihr

ergibt sich, dass ein erhebliches Gewicht auf die Kinetik der einzelnen Herstellungsschritte^[109a, 210a] zu legen ist.

Insbesondere die Kontrolle des chemischen Potentials der Umgebung bei thermischen Verfahrensschritten wie Trocknen, Kalzinieren und Anlassen sind kritisch, allerdings werden sie vor allem in akademischen Synthesen meist wenig analysiert und kontrolliert.

Eine planvolle Synthese benötigt daher die Grundzusammensetzung einer Matrixphase, die dann zunächst phasenrein und homogen herzustellen ist. Bei komplexen Verbindungen lauern da erhebliche Herausforderungen,^[355] die allerdings lösbar sind, wie das Beispiel der Synthese mikro- und mesoporöser Systeme^[62c, 211a, 256a, 356] nachdrücklich beweist. Darüber hinaus hat man die chemische Dynamik des Materials bei den geplanten Reaktionsbedingungen zu planen und einzustellen. Weiter benötigt man eine Nanostrukturierung, die einmal die Kinetik der Aktivierung ermöglicht, die zudem stationäre aktive Zentren durch die Oberflächenstrukturierung vorsieht ("Aufrauen" alleine reicht da vielleicht nicht) und die ein Konzept zur Stabilisierung der aktiven Phase unter Reaktionsbedingungen vorsieht, ohne deren Dynamik abzuschalten (Reduzierung der Oberfläche reicht da auch nicht). Derzeit gibt es noch wenige^[117, 209f, 209h] derartig konzipierte Studien. Damit eröffnet sich hier ein Feld für die Entwicklung der anorganischen Chemie,^[357] um gleichzeitig mehrere Eigenschaften eines Materials, die aus unterschiedlichen Dimensionen^[48, 511, 358] stammen, zielgerichtet zur Verfügung stellen zu können.

14. Zusammenfassung

Die Bestandsaufnahme zum aktuellen Zustand der Wissenschaft der heterogenen Katalyse zeigt, dass wir mit dem Standardmodell über ein tragfähiges und allgemeingültiges Konzept verfügen. Ermöglicht durch Experimente, die qualitativ wegweisend und quantitativ rigoros ausgeführt wurden, konnte sich eine quantenchemische Behandlung atomarer Aspekte der Katalyse entwickeln, die im Entwicklungsstand der physikochemischen Theorie der Katalyse ebenbürtig ist. Man zögert etwas mit dem Attribut "Theorie", weil ein wichtiges Kennzeichen dieses Reifegrades einer Wissenschaft, ihre Fähigkeit zur Vorhersage von Phänomenen, konkret zur wissenschaftsgestützten Entwicklung von Katalysatoren und Prozessen noch nicht gegeben ist.

Der Autor ersucht den Leser um Nachsicht für die Vereinfachungen und Vergrößerungen in vielen Punkten. Es sollte keine Gesamtübersicht über das Feld geliefert werden. Vielmehr sollte der Leser sensibilisiert werden dafür, dass eine höhere Komplexität der Betrachtung heterogen katalytischer Prozesse, als sie nach dem Standardmodell zugelassen wird, erforderlich ist, um dieses Modell fortzuentwickeln. Solch eine Entwicklung ist konzeptionell nötig, um einerseits zu einer echten Theorie der Katalyse zu gelangen und andererseits auch die Spaltung der Katalyse in Disziplinen zu überwinden. Diese Theorie der Katalyse ist auch ein Jahrhundert nach den ersten Ansätzen dazu immer noch eine veritable Aufgabe der Grundlagenforschung.

Drei Linien der Entwicklung in der Katalysewissenschaft der letzten Jahrzehnte lassen die Erwartung aufkommen, dass

wir an der Schwelle stehen, um den Sprung vom Konzept der Katalyse zur Theorie der Katalyse zu schaffen. Eine Linie ist die fortschreitende Einsicht, dass es zwischen den Teildisziplinen der Katalysewissenschaft keine grundsätzlichen Unterschiede gibt. Die Behandlung heterogener Katalysatoren im Konzept dynamischer Systeme hebt den ursprünglichen Unterschied von dynamischen aktiven Zentren in der molekularen Katalyse zu statischen fest vorgegebenen Zentren in der Grenzflächenkatalyse auf. Eine weitere Linie ergibt sich durch die rasante Entwicklung der Modellkatalyse weg von solchen statischen Systemen hin zu nanostrukturierten Systemen. Diese vermögen die chemische Komplexität und das dynamische Verhalten von Hochleistungskatalysatoren abzubilden und bleiben dennoch einer funktionalen Analyse mit definierten Randbedingungen und Strukturen zugänglich. Die dritte Linie wird durch das Reifen der In-situ-Analyse (oder Operando-Analyse) beschrieben. Wir sind heute in der Lage, Hochleistungskatalysatoren ohne die Verwendung von Modellen in ihrer Funktion zu entschlüsseln und die strukturellen Merkmale ihrer Funktion zu ermitteln.

Diese drei Entwicklungen, die im vorliegenden Aufsatz nachgezeichnet und erläutert wurden, fokussieren sich darin, den katalytischen Materialien die Eigenschaft der Dynamik zuzuschreiben. Diese Dynamik umfasst die geometrische und elektronische Struktur auf unterschiedlichen Skalen von Raum und Zeit und kann daher nicht mit einem einzigen Merkmal erfasst und quantifiziert werden. Katalyse in ihrer Aufgabe, messbare Stoffmengen umzusetzen, ist eine Eigenschaft, die sich auf unterschiedlichen Skalen abspielt und daher die

kombinierte Betrachtung einer Vielzahl physikalischer und chemischer Phänomene gleichzeitig erfordert.

Historisch betrachtet haben wir die Herausforderungen der Katalyse als Systemchemie und Multiskalenphänomen dadurch gemeistert, dass wir eine Reihe stringenter Randbedingungen in die Analyse der Katalyse eingeführt haben. Diese ermöglichten die Aufstellung und physikalische Begründung des Standardmodells. Um jedoch die Entwicklung zur Theorie der Katalyse zu vollziehen, müssen wir einige dieser Randbedingungen zurücknehmen und die dadurch entstehende Erhöhung der Komplexität der Behandlung in Kauf nehmen. Dies geschieht dadurch, dass wir die Dynamiken, die im vorliegenden Aufsatz angesprochen wurden, explizit einführen und sie sowohl quantitativ in die mathematische Beschreibung als auch qualitativ in die Entwurfsmethodik der Katalyse einbauen. Es soll nicht der Eindruck erweckt werden, dass diese Projektion neu oder gar eine Einsicht dieses Aufsatzes sei. In vielen konzeptionellen Arbeiten zur Katalyse findet sich mehr oder weniger explizit diese Forderung. Sie konnte früher mangels methodischer Entwicklungen nicht angegangen werden und ist heute noch sehr schwer zu erfüllen, auch weil sie immer noch methodische Entwicklungen erfordert.

Diese Herausforderung wird in der quantenchemischen Theorie am besten bewältigt, wenn sich die beiden derzeit orthogonal verlaufenden Strömungen in der theoretischen Behandlung von Katalysatoren zu einer umfassenden Theorie zusammenfinden und nicht in Opposition zueinander geraten. Im Experimentellen sollten wir die folgenden Punkte als

Konsequenz der Einsicht in die dynamische Natur der Katalyse beachten:

1. Aktive Zentren lassen sich nicht vorsynthetisieren, sondern entstehen in der Aktivierung des Katalysators.
2. Daher müssen wir katalytischen Materialien die Möglichkeit und Fähigkeit zur Ausbildung dynamischer Phasen geben. Nanostrukturierung, chemische und morphologische Homogenität und sorgfältige Optimierung der Aktivierung sind für jedes System einzeln durchzuführen und analytisch nachzuvollziehen.
3. Katalysatoren sind nach ihrem Einsatz genauso gründlich zu charakterisieren wie vor ihrem Einsatz.
4. In-situ-Untersuchungen mit komplementären Methoden sind kein "Luxusgut", sondern essentieller Bestandteil für die Hypothesenbildung zur Funktion des Materials.
5. Die Entwicklung und Optimierung von Material und Reaktor als gedankliche Einheit ist eine Voraussetzung für das funktionale Verständnis. Dafür ist die Auffassung der untersuchten Reaktion als Netzwerk von Reaktionen zwischen den Reaktanten und zwischen Reaktanten und Katalysator eine unerlässliche Grundlage.
6. Die Chemie, welche aus Festkörpern dynamische Systeme aus stabilisierender Matrix und aktiven Grenzfläche macht, ist noch weitgehend unerforscht. Hier fehlt es an grundlegenden Kenntnissen in der anorganischen Chemie der Reaktivität nanostrukturierter Systeme unter Bedingungen katalytischer Umwandlungen.

7. Aktive Zentren sind seltene Objekte in der raum-zeitlichen Entwicklung eines Katalysators. Man kann nur sehr kleine stationäre Konzentrationen von ihnen erwarten. Danach hat sich die Strategie zu ihrer Analyse zu richten. Wir benötigen Methoden, die kleine Anteile einer Grenzfläche von der Hauptphase und von ihrer Unterlage eindeutig unterscheiden können.
8. Derartige In-situ-Methoden sind noch sehr selten. Wir benötigen immer noch eine erhebliche Erweiterung unseres analytischen Instrumentariums, das atomare Auflösung mit chemischer Spezifität, Oberflächenempfindlichkeit und In-situ-Fähigkeit verbindet.
9. Das Testen von Materialien erfordert eine individuelle Optimierung der Reaktionsbedingungen; die Praxis, Stoffbibliotheken mit fixen Bedingungen und ohne umfassende Parametervariation zu testen, verschenkt wesentliche Einsichten in den Reaktionsablauf und auch in die Identifizierung möglicher neuer heißer Kandidaten.
10. Synthesekonzepte mögen sich auch danach ausrichten, dass in skalierbaren Prozessen Stoffe entstehen, die eine stationäre Katalyseleistung aufweisen, um kinetisch und funktional untersucht werden zu können. Nicht skalierbare Systeme und nur transiente katalytische Wirkungen sind wenig geeignet, die Wissenschaft voranzubringen.

Man mag sich fragen, warum am Ende alles so kompliziert erscheint und welche einfache Triebkraft denn hinter all dieser Komplexität steckt. Die qualitative Antwort darauf ist einfach: Die Triebkraft ist die Minimierung der Gesamtenergie

des Systems. Katalysatoren sind darin frustriert, weil wir durch die Synthese sicherstellen, dass sie diesen Zustand nicht erreichen können, solange sie Reaktionsbedingungen ausgesetzt sind. Wir erzwingen also einen Zustand des Materials der unter Einsatzbedingungen nicht im Gleichgewicht ist. Sein Streben, dahin zu gelangen, setzt all die Dynamik in Gang: Die Reaktionsbedingungen erlauben dem heterogenen System in einen Prozess auf der Oberfläche einzusteigen, der unter Ausbildung der aktiven Phase seine Umwandlung in den thermodynamisch stabilen (desaktivierten) Zustand einleitet. Wir verhindern geschickt, dass dieser Prozess über die Anfangsphase in der Terminierungsschicht oder der Nanostruktur hinausgeht. Die chemische Dynamik der Bildung aktiver Zentren ist eine ungewollte Folge des energetisch instabilen Zustandes, ebenso wie die gelegentliche Ausbildung makroskopischer kinetischer Oszillationen im vergeblichen Versuch des Katalysators, sich zu stabilisieren. Die zyklischen Bildungs- und Lösungsprozesse in der metallorganischen Katalyse sind ebenso Ausdruck eines energetisch instabilen Gesamtzustandes, der unterschiedliche Konfigurationen des Gemisches aus Liganden, Reaktanten und Zentralatomen ermöglicht. Damit ist die gemeinsame Kernaufgabe der Katalyse die Erzeugung und Stabilisierung energetisch frustrierter Systeme. Die Reaktionsenergie führt kontinuierlich neue Energie in das System und erlaubt es, diesen frustrierten Zustand aufrechtzuerhalten, solange wir nicht die kritische Schwelle überschreiten, in der das System in den stabilen, aber unreaktiven Zustand übergeht.

Der kollaborative und interdisziplinäre Arbeitsstil, der sich in der Katalyse derzeit entwickelt und der in der

Einrichtung von erfolgreichen Zentren zur Katalyseforschung seinen Niederschlag findet, bringt uns dem Arbeiten nach dem wissenschaftlichen Ansatz näher. Jeder von uns kann weiter zur Entwicklung der Katalyseforschung hin zu einer theoriebasierten Wissenschaft beitragen. Dies geschieht in der täglichen Arbeit und ihrer Ausrichtung auf die Publikationspraxis, an der wir zwei Verbesserungen anbringen können. Die theoretisch arbeitenden Kollegen könnten ihre Methoden an allgemein anerkannten Testsystemen kalibrieren und dies jeweils dokumentieren. Sie könnten weiter Bezüge zur experimentellen Realität herstellen, indem sie messbare Eigenschaften ihrer Modelle berechnen und dokumentieren. Auf der experimentellen Seite sollten wir dazu übergehen, die Testergebnisse unserer Katalysatoren in einer vollständigen und nachnutzbaren Form zu dokumentieren. Dazu kann eine "Best-Practice"-Checkliste, die von unseren Fachgesellschaften erstellt wird, dienen. Wenn wir gemeinsam mit den Methoden des Internets dazu eine strukturierte Dokumentation erstellen, ersparen wir uns sehr viel Arbeit und unterstützen die Zusammenarbeit. Dies haben derartige Initiativen in anderen Wissensgebieten eindrucksvoll gezeigt.

Am Ende bleibt die Beobachtung, dass wir den Forderungen der beiden Eingangszitate schon weitgehend nachgekommen sind. Die Bedeutung der Katalyse als Querschnittswissenschaft der Chemie für unsere Disziplin wie für technologische Herausforderungen sollte Ansporn genug sein, das Werk zu vollenden und der Zukunft mit einer physikalisch definierten Theorie der Katalyse zu begegnen.

Eingegangen am 4. November 2014

Online veröffentlicht am 18. Februar 2015

- [1] a) L. M. Aparicio, J. A. Dumesic, *Top. Catal.* **1994**, *1*, 233--252; b) L. M. Aparicio, S. A. Rossini, D. G. Sanfilippo, J. E. Rekoske, A. A. Trevino, J. A. Dumesic, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2114--2123.
- [2] a) V. Prasad, A. M. Karim, A. Arya, D. G. Vlachos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 5255--5265; b) J. Sun, J. W. Thybaut, G. B. Marin, *Catal. Today* **2008**, *137*, 90--102; c) B. Frank, F. C. Jentoft, H. Soerijanto, J. Kröhnert, R. Schlögl, R. Schomäcker, *J. Catal.* **2007**, *246*, 177--192; d) A. Schüle, O. Shekhah, W. Ranke, R. Schlögl, G. Kolios, *J. Catal.* **2005**, *231*, 173--180; e) J. Libuda, H. J. Freund, *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *57*, 157--298; f) P. Stoltze, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 65--150; g) S. Dahl, J. Sehested, C. J. H. Jacobsen, E. Törnqvist, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **2000**, *192*, 391--399; h) C. T. Cambell, H. Topsøe, M. Boudart, J. K. Nørskov, *Micro- and Macro-Kinetics: Their Relationship in Heterogeneous Catalysis*, J. C. Baltzer AG, **1994**; i) O. Deutschmann, L. D. Schmidt, *AIChE J.* **1998**, *44*, 2465--2477.
- [3] a) T. Bligaard, J. K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C. H. Christensen, J. Sehested, *J. Catal.* **2004**, *224*, 206--217; b) J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3910--3919; c) J. Libuda, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4901--4915.
- [4] a) J. Sehested, C. J. H. Jacobsen, E. Törnqvist, S. Rokni, P. Stoltze, *J. Catal.* **1999**, *188*, 83--89; b) T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 1267--1281.

- [5] a) J. Thomas, R. Raja, *Top. Catal.* **2006**, *40*, 3--17; b) J. M. Thomas, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 308--311; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 316--319; c) S. L. Wegener, T. J. Marks, P. C. Stair, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 206--214; d) K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, J. P. Hill, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1--32; e) E. L. Lee, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20418--20428; f) D. Vitry, J. L. Dubois, W. Ueda, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 67--76.
- [6] S. Schauer mann, N. Nilius, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1673--1681.
- [7] a) D. Röthlisberger, O. Khersonsky, A. M. Wollacott, L. Jiang, J. DeChancie, J. Betker, J. L. Gallaher, E. A. Althoff, A. Zanghellini, O. Dym, S. Albeck, K. N. Houk, D. S. Tawfik, D. Baker, *Nature* **2008**, *453*, 190--U194; b) A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589--3613; c) F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbroek, J. K. Nørskov, I. Stensgaard, *Science* **1998**, *279*, 1913--1915.
- [8] J. A. Dumesic, A. A. Trevino, *J. Catal.* **1989**, *116*, 119--129.
- [9] a) J. K. Nørskov, M. Scheffler, H. Toulhoat, *MRS Bull.* **2006**, *31*, 669--674; b) C. Stampfl, H. J. Kreuzer, S. H. Payne, H. Pfnur, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2993--2996; c) R. A. Vansanten, M. Neurock, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, *37*, 557--698.
- [10] a) D. Mei, P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Catal.* **2006**, *242*, 1--15; b) M. Neurock, S. A. Wasileski, D.

- Mei, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 4703--4714; c) K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 045433.
- [11] a) K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 046103; b) C. Stampfl, M. V. Ganduglia-Pirovano, K. Reuter, M. Scheffler, *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 368--394.
- [12] K. Kwapien, M. Sierka, J. Doeblner, J. Sauer, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 819--826.
- [13] a) V. Schott, H. Oberhofer, A. Birkner, M. Xu, Y. Wang, M. Muhler, K. Reuter, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11925--11929; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12143--12147; b) S. Matera, K. Reuter, *J. Catal.* **2012**, *295*, 261--268; c) X. Rozanska, J. Sauer, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11586--11594.
- [14] a) W. Piskorz, F. Zasada, P. Stelmachowski, A. Kotarba, Z. Sojka, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18488--18501; b) M. Saeys, M. F. Reyniers, M. Neurock, G. B. Marin, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2064--2073; c) M. Neurock, W. T. Tysoe, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1314--1332; d) Y. H. Chin, C. Buda, M. Neurock, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15958--15978; e) I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martinez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1159--1165.
- [15] a) R. Horn, O. Korup, M. Geske, U. Zavyalova, I. Oprea, R. Schlögl, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 064102; b) Y. Simon, F. Baronnet, G. M. Come, P. M. Marquaire, *Nat. Gas Convers. VII* **2004**, *147*, 571--576; c) M. Baerns, O. V. Buyevskaya, *Erdöl Erdgas Kohle* **2000**, *116*, 25--30; d) O.

- Deutschmann, F. Behrendt, J. Warnatz, *Catal. Today* **1994**, *21*, 461--470.
- [16] P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2502--2505.
- [17] C. T. Campbell, *Top. Catal.* **1994**, *1*, 353--366.
- [18] J. Villà, A. Warshel, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7887--7907.
- [19] D. E. Koshland, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1958**, *44*, 98--104.
- [20] a) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283--315; b) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900--1923; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944--1968; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290--1309; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342--1363; d) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40--73; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40--75; e) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259--281; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285--307; f) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313--348.
- [21] a) K. Topsøe, C. V. Ovesen, B. S. Clausen, N. Y. Topsøe, P. E. H. Nielsen, E. Törnqvist, J. K. Nørskov in *Dynamics of Surfaces and Reaction Kinetics in Heterogeneous Catalysis, Vol. 109*, **1997**, S. 121--139; b) T. C. R. Rocha, A. Oestereich, D. V. Demidov, M. Hävecker, S. Zafeirotos, G. Weinberg, V. I. Bukhtiyarov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4554--4564; c) A. Haghofer, K. Föttinger, F. Girgsdies, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, G. Rupprechter, *J. Catal.* **2012**,

- 286, 13--21; d) Z. Feng, L. Cheng, C.-Y. Kim, J. W. Elam, Z. Zhang, L. A. Curtiss, P. Zapol, M. J. Bedzyk, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 2845--2850; e) G. Ertl, *Science* **1991**, 254, 1750--1755; f) F. Cavani, G. Centi, F. Trifiro, R. K. Grasselli, *Catal. Today* **1988**, 3, 185--198; g) H. Nair, J. T. Miller, E. A. Stach, C. D. Baertsch, *J. Catal.* **2010**, 270, 40--47; h) O. Ovsitser, M. Cherian, A. Brückner, E. V. Kondratenko, *J. Catal.* **2009**, 265, 8--18; i) R. Imbihl, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 1671--1679; j) V. Salehoun, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Talebizadeh, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63, 4910--4916.
- [22] a) D. Rosenthal, F. Girgsdies, O. Timpe, G. Weinberg, R. Schlögl, *Z. Phys. Chem.-Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 225, 57--68; b) I. Böttger, B. Pettinger, T. Schedel-Niedrig, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, G. F. Froment, G. C. Waugh, *Self Sustained Oscillations Over Copper in the Catalytic Oxidation of Methanol*, Elsevier, Amsterdam, **2001**; c) H. Werner, D. Herein, G. Schulz, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1997**, 49, 109--119; d) G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3524--3535; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3578--3590.
- [23] a) R. K. Grasselli, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, Jr., *Top. Catal.* **2008**, 50, 66--73; b) W. Ueda, Y. Endo, N. Watanabe, *Top. Catal.* **2006**, 38, 261--268; c) G. H. Dai, Q. J. Yan, Y. Wang, Q. S. Liu, *Chem. Phys.* **1991**, 155, 275--284; d) E. W. McFarland, H. Metiu, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 4391--4427.
- [24] a) G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 1293--1300; b) F. Zaera, *Prog. Surf. Sci.* **2001**, 69, 1--98.

- [25] a) M. Baron, O. Bondarchuk, D. Stacchiola, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6042--6049; b) M. Chen, C. M. Friend, E. Kaxiras, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2224--2230.
- [26] X. Y. Sun, B. Li, H. Metiu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7114--7122.
- [27] a) M. G. Willinger, W. Zhang, O. Bondarchuk, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5998--6001; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6108--6112; b) S. Kuld, C. Conradsen, P. G. Moses, I. Chorkendorff, J. Sehested, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5941--5945; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6051--6055; c) H. J. Freund, N. Nilius, T. Risse, S. Schauermann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8148--8167; d) V. Papaefthimiou, T. Dintzer, V. Dupuis, A. Tamion, F. Tournus, A. Hillion, D. Teschner, M. Havecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, S. Zafeiratos, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2182--2190; e) J. Strunk, W. C. Vining, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16937; f) P. González-Navarrete, L. Gracia, M. Calatayud, J. Andrés, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6039--6046; g) P. Maity, C. S. Gopinath, S. Bhaduri, G. K. Lahiri, *Green Chem.* **2009**, *11*, 554--561; h) H.-S. Kim, S. A. Zygmunt, P. C. Stair, P. Zapol, L. A. Curtiss, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8836--8843; i) P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 134--142; j) G. L. Bezemer, J. H. Bitter, H. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. D. Xu, F. Kapteijn, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3956--3964; k) M. Ruitenbeek, A. J. van Dillen, F. M. F. de Groot, I. E.

- Wachs, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *Top. Catal.* **2000**, *10*, 241--254.
- [28] a) S. Lambert, N. Job, L. D'Souza, M. F. Ribeiro Pereira, R. Pirard, B. Heinrichs, J. L. Figueiredo, J.-P. Pirard, J. R. Regalbuto, *J. Catal.* **2009**, *261*, 23--33; b) W. A. Spieker, J. Liu, J. T. Miller, A. J. Kropf, J. R. Regalbuto, *Appl. Catal. A* **2002**, *232*, 219--235; c) J. R. Regalbuto, A. Navada, S. Shadid, M. L. Bricker, Q. Chen, *J. Catal.* **1999**, *184*, 335--348; d) K. B. Agashe, J. R. Regalbuto, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 174--189; e) J. R. Regalbuto, T. H. Fleisch, E. E. Wolf, *J. Catal.* **1987**, *107*, 114--128.
- [29] a) K. Amakawa, L. L. Sun, C. S. Guo, M. Hävecker, P. Kube, I. E. Wachs, S. Lwin, A. I. Frenkel, A. Patlolla, K. Hermann, R. Schlögl, A. Trunschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13553--13557; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13796--13800; b) P. Gruene, T. Wolfram, K. Pelzer, R. Schlögl, A. Trunschke, *Catal. Today* **2010**, *157*, 137--142; c) R. Lamber, N. I. Jaeger, A. Trunschke, H. Miessner, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 1--9.
- [30] a) A. K. Datye, Q. Xu, K. C. Kharas, J. M. McCarty, *Catal. Today* **2006**, *111*, 59--67; b) A. K. Datye, J. Bravo, T. R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, L. Pfefferle, *Appl. Catal. A* **2000**, *198*, 179--196; c) A. K. Datye, D. S. Kalakkad, M. H. Yao, D. J. Smith, *J. Catal.* **1995**, *155*, 148--153; d) H. J. Freund, M. Heyde, N. Nilius, S. Schauermann, S. Shaikhutdinov, M. Sterrer, *J. Catal.* **2013**, *308*, 154--167.

- [31] a) T. Inasaki, S. Kobayashi, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4893--4897; b) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896--7936; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064--8105; c) L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, *Chem. Phys. Carbon* **2001**, *27*, 227--405; d) C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 231--236; e) M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153--166.
- [32] a) N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 199--218; b) J.-P. Tessonnier, S. Goubert-Renaudin, S. Alia, Y. Yan, M. A. Barteau, *Langmuir* **2013**, *29*, 393--402.
- [33] a) H. B. Buerger, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 153--161; b) S. R. Leone, M. Ahmed, K. R. Wilson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6564--6578.
- [34] a) J. C. Tully, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 153--178; b) C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully, A. W. Kley, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13021--13033.
- [35] a) I. R. Epstein, K. Showalter, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13132--13147; b) J. M. Edmond, A. Spivack, B. C. Grant, M. H. Hu, Z. X. Chen, S. Chen, X. S. Zeng, *Cont. Shelf Res.* **1985**, *4*, 17--36; c) D. Imre, J. L. Kinsey, A. Sinha, J. Krenos, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3956--3964; d) A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 1143--1152.
- [36] a) B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4351--4360; b) D. Mores, E. Stavitski, M. H. F. Kox, J. Kornatowski, U. Olsbye, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11320--11327; c) C. Mattevi, C. T. Wirth, S. Hofmann, R. Blume, M. Cantoro, C. Ducati, C. Cepek, A. Knop-Gericke, S. Milne, C. Castellarin-Cudia, S. Dolafi, A.

- Goldoni, R. Schlögl, J. Robertson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12207--12213; d) D. Teschner, E. Vass, M. Hävecker, S. Zafeiratos, P. Schnörch, H. Sauer, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, M. Chamam, A. Wootsch, A. S. Canning, J. J. Gamman, S. D. Jackson, J. McGregor, L. F. Gladden, *J. Catal.* **2006**, *242*, 26--37; e) O. Shekhah, W. Ranke, A. Schüle, G. Kolios, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5760--5763; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5938--5941; f) T. Schedel-Niedrig, M. Hävecker, G. Knop, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3473--3481; g) Y. Yang, Z. G. Lin, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *364*, 23--30.
- [37] a) D. S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5782--5816; b) O. Khavryuchenko, B. Frank, A. Trunschke, K. Hermann, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6225--6234; c) J. J. Delgado, X. Chen, B. Frank, D. S. Su, R. Schlögl, *Catal. Today* **2012**, *186*, 93--98; d) X. Liu, B. Frank, W. Zhang, T. P. Cotter, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3318--3322; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3376--3380; e) B. Frank, R. Blume, A. Rinaldi, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10226--10230; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10408--10413; f) D. S. Su, J. Zhang, A. Thomas, X. Wang, J. Paraknowitsch, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 169--180; g) D. S. Su, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 136--168; h) J. McGregor, Z. Huang, E. P. J. Parrott, J. A. Zeitler, K. L. Nguyen, J. M. Rawson, A. Carley, T. W. Hansen, J.-P. Tessonier, D. S. Su, D. Teschner, E. M. Vass, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, L. F. Gladden, *J. Catal.* **2010**, *269*, 329--339; i) B. Frank, M. Morassutto, R. Schomäcker, R. Schlögl, D. S. Su, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 644--648; j) J. Zhang, X. Wang, Q. Su,

- L. Zhi, A. Thomas, X. Feng, D. S. Su, R. Schlögl, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11296--11297; k) J.-P. Tessonier, A. Villa, O. Majoulet, D. S. Su, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6543--6546; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6665--6668; l) B. Frank, J. Zhang, R. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6913--6917; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7046--7051; m) J. Zhang, X. Liu, A. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Science* **2008**, *322*, 73--77; n) A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893--4908; o) X. Liu, D. S. Su, R. Schlögl, *Carbon* **2008**, *46*, 544--548; p) J. Zhang, D. S. Su, A. Zhang, D. Wang, R. Schlögl, C. Hébert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7319--7323; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7460--7464.
- [38] F. Zaera, A. J. Gellman, G. A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 24--31.
- [39] a) M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5149--5155; b) M. E. van Leeuwen, B. Smit, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 3991--3994; c) P. W. Carter, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11521--11535.
- [40] M. Maestri, K. Reuter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1194--1197; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1226--1229.
- [41] a) C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027--3043; b) H. U. Blaser, A. Indolese, F. Naud, U. Nettekoven, A. Schnyder, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1583--1598; c) G. W. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 467--475; d) J. H. Clark, *Green Chem.* **1999**, *1*, 1--8;

- e) R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, 3352--3365; f) G. Centi, M. Misono, *Catal. Today* **1998**, *41*, 287--296.
- [42] a) H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953--996; b) J. M. Thomas, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 19--20; c) N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729--15735; d) G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* **2009**, *148*, 191--205; e) R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6424--6426; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6550--6553.
- [43] a) N. Cox, D. A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1588--1596; b) W. Lubitz, E. J. Reijerse, J. Messinger, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 15--31.
- [44] a) J. Rossmeisl, Z. W. Qu, H. Zhu, G. J. Kroes, J. K. Nørskov, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *607*, 83--89; b) J. Rossmeisl, K. Dimitrievski, P. Siegbahn, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18821--18823.
- [45] a) T.-P. Feller, F. Hasche, P. Strasser, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4072--4075; b) R. Arrigo, M. E. Schuster, S. Abate, S. Wrabetz, K. Amakawa, D. Teschner, M. Freni, G. Centi, S. Perathoner, M. Hävecker, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 179--194; c) S.

- Abate, R. Arrigo, M. E. Schuster, S. Perathoner, G. Centi, A. Villa, D. S. Su, R. Schlögl, *Catal. Today* **2010**, *157*, 280--285.
- [46] H.-J. Freund, G. Meijer, M. Scheffler, R. Schlögl, M. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10064--10094; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10242--10275.
- [47] a) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5544--5555; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5638--5650; b) K. Takane, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10131--10145; c) M. Geske, K. Pelzer, R. Horn, F. C. Jentoft, R. Schlögl, *Catal. Today* **2009**, *142*, 61--69.
- [48] R. Schlögl, S. B. Abd Hamid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1628--1637; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1656--1667.
- [49] a) J. Y. Park, G. A. Somorjai, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1409--1413; b) A. Lloyd Spetz, P. Tobias, L. Uneus, H. Svenningstorp, L. G. Ekedahl, L. Lundstrom, *Sens. Actuators B* **2000**, *70*, 67--76.
- [50] a) A. Bienholz, R. Blume, A. Knop-Gericke, F. Girgsdies, M. Behrens, P. Claus, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 999--1005; b) S. Arndt, U. Simon, S. Heitz, A. Berthold, B. Beck, O. Goerke, J. D. Epping, T. Otremba, Y. Aksu, E. Irran, G. Laugel, M. Driess, H. Schubert, R. Schomaecker, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 1266--1285; c) Z. Paál, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1793--1801; d) T. Kim, G. Liu, M. Boaro, S. I. Lee, J. M. Vohs, R. J. Gorte, O. H. Al-Madhi, B. O. Dabbousi, *J. Power Sources* **2006**, *155*, 231--238; e) A. Wootsch, U. Wild, R. Schlögl, Z. Paál, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 419--423; f) A. Trunschke, J. Deutsch, D. Mueller, H. Lieske, V. Quaschnig, E. Kemnitz, *Catal. Lett.* **2002**, *83*,

- 271--279; g) J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested in *Catalyst Deactivation 2001, Proceedings, Vol. 139*, **2001**, S. 1--12; h) C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A* **2001**, *212*, 17--60; i) R. Farra, M. Eichelbaum, R. Schlögl, L. Szentmiklósi, T. Schmidt, A. P. Amrute, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, D. Teschner, *J. Catal.* **2013**, *297*, 119--127; j) W. Ranke, A. Schüle, O. Shekhah, G. Kolios, U. Nieken, R. Schlögl, *Book of Extended Abstracts der DECHEMA e. V.* **2006**, S. 234--238; k) Z. Paál, A. Wootsch, R. Schlögl, U. Wild, *Appl. Catal. A* **2005**, *282*, 135--145; l) B. S. Klose, R. E. Jentoft, T. Ressler, P. Joshi, A. Trunschke, R. Schlögl, F. C. Jentoft, *Proc. DGMK Int. Conf.* **2005**, *3*, 23--30; m) N. M. Rodriguez, P. E. Anderson, A. Wootsch, U. Wild, R. Schlögl, Z. Paál, *J. Catal.* **2001**, *197*, 365--377.
- [51] a) B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4910--4943; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5008--5043; b) S. J. Tinnemans, J. G. Mesu, K. Kervinen, T. Visser, T. A. Nijhuis, A. M. Beale, D. E. Keller, A. M. J. van der Eerden, B. M. Weckhuysen, *Catal. Today* **2006**, *113*, 3--15; c) B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today* **2003**, *78*, 25--46; d) A. Brückner, *Chem. Commun.* **2005**, 1761--1763; e) T. Kandemir, M. E. Schuster, A. Senyshyn, M. Behrens, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12723--12726; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12955--12959; f) R. Arrigo, M. Hävecker, M. E. Schuster, C. Ranjan, E. Stotz, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11660--11664; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11874--11879; g) R. Weatherup, B. C. Bayer, R. Blume, C. Ducati, C. Bähz, R. Schlögl, S. Hofmann, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4154--4160; h) R. Horn, O. Korup, M. Geske, U. Zavyalova, I. Oprea, R.

- Schlögl, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 064102; i) M. Eichelbaum, R. Glaum, M. Hävecker, K. Wittich, C. Heine, H. Schwarz, C.-K. Dobner, C. Welker-Niewoudt, A. Trunschke, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2318--2329; j) R. Arrigo, M. Hävecker, M. E. Schuster, C. Ranjan, E. Stotz, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11660--11664; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11874--11879; k) M. Behrens, R. Schlögl in *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity, Vol. 2* (Hrsg.: J. C. Védrine, M. Che), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 611--654; l) R. Schlögl, *Adv. Catal.* **2009**, *52*, 273--338; m) R. Arrigo, M. Hävecker, S. Wrabetz, R. Blume, M. Lerch, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. S. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9616--9630.
- [52] a) J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 913--937; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 963--989; b) H. G. Karge, W. Niessen, H. Bludau, *Appl. Catal. A* **1996**, *146*, 339--349.
- [53] R. Schlögl in *Basic Principles in Applied Catalysis* (Hrsg.: M. Baerns), Springer, Berlin, **2004**, S. 321--360.
- [54] a) B. S. Clausen, S. Morup, H. Topsøe, R. Candia, E. J. Jensen, A. Baranski, A. Pattek, *J. Phys.* **1976**, *37*, 245--248; b) F. Jentoft, S. Klokishner, J. Kröhnert, J. Melsheimer, T. Ressler, O. Timpe, J. Wienold, R. Schlögl, *Appl. Catal. A* **2003**, *256*, 291--317; c) J. F. Haw, W. G. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 317--326; d) B. Herzog, M. Wohlers, R. Schlögl, *Microchim. Acta* **1997**, *14*, 703--704; e) B. Herzog, D. Bokern, T. Braun, R. Schlögl, *Mater. Sci. Forum* **1994**, *166--169*, 517--522; f) X. Bao, B. Pettinger, G. Ertl, R.

- Schlögl, *Ber. Bunsen-Ges.* **1993**, 97, 322--325; g) A. Trunschke, H. Ewald, H. Miessner, S. Marengo, S. Martinengo, F. Pinna, L. Zanderighi, *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 365--377.
- [55] A. M. Beale, A. M. J. van der Eerden, K. Kervinen, M. A. Newton, B. M. Weckhuysen, *Chem. Commun.* **2005**, 3015--3017.
- [56] a) K. Amakawa, L. Sun, C. Guo, M. Hävecker, P. Kube, I. E. Wachs, S. Lwin, A. I. Frenkel, A. Patlolla, K. Hermann, R. Schlögl, A. Trunschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13553--13557; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 13796--13800; b) D. Teschner, R. Farra, L. Yao, R. Schlögl, H. Soerijanto, R. Schomaeker, T. Schmidt, L. Szentmiklósi, A. Amrute, C. Mondelli, J. Pérez-Ramirez, G. Novell-Leruth, N. López, *J. Catal.* **2012**, 285, 273--284; c) G. Wowsnick, D. Teschner, I. Kasatkin, F. Girgsdies, M. Armbrüster, A. Zhang, Y. Grin, R. Schlögl, M. Behrens, *J. Catal.* **2014**, 309, 209--220; d) G. Wowsnick, D. Teschner, M. Armbrüster, I. Kasatkin, F. Girgsdies, Y. Grin, R. Schlögl, M. Behrens, *J. Catal.* **2014**, 309, 221--230; e) M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Knierp, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, 336, 893--897.
- [57] a) C. L. Zhao, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11363--11372; b) A. Gurlo, R. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3826--3848; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3900--3923.
- [58] a) R. López-Medina, H. Golinska, M. Ziolk, M. O. Guerrero-Perez, M. A. Banares, *Catal. Today* **2010**, 158, 139--145; b) I. E. Wachs, J. M. Jehng, W. Ueda, *J. Phys. Chem. B* **1994**, 109, 2275--2284; c) I. E. Wachs, *Catal. Today* **2005**,

- 100, 79--94; d) C. Sievers, S. R. Bare, E. Stavitski, *Catal. Today* **2013**, 205, 1--2; e) S. R. Bare, S. D. Kelly, B. Ravel, N. Greenlay, L. King, G. E. Mickelson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 7702--7711.
- [59] a) T. Ushikubo, *Catal. Today* **2003**, 78, 79--84; b) T. Ushikubo, *Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemicals, Proceedings [of the] Annual Saudi-Japanese Symposium, 11th, Dhahran, Saudi Arabia, Nov. 11--12, 2001*, paper 14/11-paper 14/19; c) R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 7*, 2nd ed., (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, Jens Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 3479--3489.
- [60] a) J. B. Wagner, O. Timpe, F. A. Hamid, A. Trunschke, D. S. Su, R. K. Widi, S. B. Abd Hamid, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2006**, 38, 51--58; b) W. Zhang, A. Trunschke, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6084--6089; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6220--6225.
- [61] M. Hävecker, S. Wrabetz, J. Kröhnert, R. Naumann d'Alnoncourt, Y. V. Kolen'ko, F. Girgsdies, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* **2012**, 285, 48--60.
- [62] a) N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 609--679; b) D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7852--7872; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 8062--8083; c) A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4307--4365; d) C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J. M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 156--181; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 164--191; e) F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2159--2231; f) W. A. Herrmann, C. W.

- Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524--1544; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588--1609; g) T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 57--65.
- [63] <http://www.unicat.tu-berlin.de/>.
- [64] a) Y. Wang, H. X. Lin, L. Chen, S. Y. Ding, Z. C. Lei, D. Y. Liu, X. Y. Cao, H. J. Liang, Y. B. Jiang, Z. Q. Tian, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 399--411; b) R. F. Ludlow, S. Otto, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 101--108.
- [65] J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2263--2266; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2351--2354.
- [66] J. A. Labinger, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 27--35.
- [67] O. Korup, C. F. Goldsmith, G. Weinberg, M. Geske, T. Kandemir, R. Schlögl, R. Horn, *J. Catal.* **2013**, *297*, 1--16.
- [68] a) U. Zavyalova, G. Weinberg, W. Frandsen, F. Girgsdies, T. Risse, K.-P. Dinse, R. Schlögl, R. Horn, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1779--1788; b) S. Arndt, G. Laugel, S. Levchenko, R. Horn, M. Baerns, M. Scheffler, R. Schögl, R. Schomäcker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2011**, *53*, 424--514.
- [69] a) U. Simon, O. Goerke, A. Berthold, S. Arndt, R. Schomaecker, H. Schubert, *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 1352--1359; b) P. Myrach, N. Nilius, S. V. Levchenko, A. Gonchar, T. Risse, K. P. Dinse, L. A. Boatner, W. Frandsen, R. Horn, H. J. Freund, R. Schlögl, M. Scheffler, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 854--862.
- [70] C. Batiot, B. K. Hodnett, *Appl. Catal. A* **1996**, *137*, 179--191.
- [71] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1935--1947.

- [72] J. H. Lunsford, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 970--980; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1059--1070.
- [73] S. Arndt, G. Laugel, S. Levchenko, R. Horn, M. Baerns, M. Scheffler, R. Schlögl, R. Schomacker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2011**, *53*, 424--514.
- [74] U. Simon, S. Arndt, T. Otremba, T. Schlingmann, O. Goerke, K. P. Dinse, R. Schomaecker, H. Schubert, *Catal. Commun.* **2012**, *18*, 132--136.
- [75] U. Zavyalova, M. Geske, R. Horn, G. Weinberg, W. Frandsen, M. Schuster, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 949--959.
- [76] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 4288.
- [77] H. Kudo, C. H. Wu, H. R. Ihle, *J. Nucl. Mater.* **1978**, *78*, 389.
- [78] N. A. Richter, S. Siculo, S. V. Levchenko, J. Sauer, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 045502.
- [79] K. Kwapien, J. Paier, J. Sauer, M. Geske, U. Zavyalova, R. Horn, P. Schwach, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8774--8778; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8919--8923.
- [80] a) M. Sterrer, E. Fischbach, T. Risse, H. J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 186101; b) M. Anpo, M. Che, B. Fubini, E. Garrone, E. Giamello, M. C. Paganini, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 189--198; c) P. Schwach, M. G. Willinger, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11381--11384; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11591--11594.
- [81] P. T. Schwach, A. Trunschke, R. Schlögl, *J. Catal.* **2015**, eingereicht.

- [82] J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L. B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.* **2002**, *209*, 275--278.
- [83] a) D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **1994**, *299*, 837--848; b) J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Rep.* **1991**, *14*, 1--107; c) I. B. Parker, K. C. Waugh, M. Bowker, *J. Catal.* **1988**, *114*, 457--459; d) J. Dumesic, H. Topsøe, S. Khammouma, M. Boudart, *J. Catal.* **1975**, *37*, 503--512.
- [84] G. Spoto, E. N. Gribov, G. Ricchiardi, A. Damin, D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, *Prog. Surf. Sci.* **2004**, *76*, 71--146.
- [85] F. Finocchi, P. Geysersmans, A. Bourgeois, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13692--13701.
- [86] U. Zavyalova, M. Geske, R. Horn, G. Weinberg, W. Frandsen, M. Schuster, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 949--959.
- [87] P. Geysersmans, F. Finocchi, J. Goniakowski, R. Hacquart, J. Jupille, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2228--2233.
- [88] J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner, C. J. Kiely, *J. Catal.* **1992**, *135*, 576--595.
- [89] H. P. Boehm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 533--544; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 617--628.
- [90] J. T. Newberg, D. E. Starr, S. Yamamoto, S. Kaya, T. Kendelewicz, E. R. Mysak, S. Porsgaard, M. B. Salmeron, G. E. Brown, A. Nisson, H. Bluhm, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12864--12872.

- [91] R. Włodarczyk, M. Sierka, K. Kwapien, J. Sauer, E. Carrasco, A. Aumer, J. F. Gomes, M. Sterrer, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6764--6774.
- [92] a) G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1994**, *299*, 849--866; b) D. R. Strongin, J. Carrazza, S. R. Bare, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1987**, *103*, 213--215; c) L. A. West, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 2864; d) S. Dahl, P. A. Taylor, E. Törnqvist, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **1998**, *178*, 679--686.
- [93] Y. Cui, X. Shao, M. Baldofski, J. Sauer, N. Nilius, H. J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11385--11387; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11595--11598.
- [94] H. Metiu, S. Chretien, Z. P. Hu, B. Li, X. Y. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10439--10450.
- [95] a) Y. Martynova, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2162--2166; b) A. R. Derk, B. Li, S. Sharma, G. M. Moore, E. W. McFarland, H. Metiu, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 406--410; c) V. Shapovalov, H. Metiu, *J. Catal.* **2007**, *245*, 205--214.
- [96] S. Dahl, A. Logadottir, R. C. Egeberg, J. H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Törnqvist, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1814--1817.
- [97] a) G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1219--1227; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1258--1266; b) G. A. Somorjai, H. Frei, J. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16589--16605.
- [98] R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1273--1283.
- [99] a) M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *104*, 17--85; b) M.

- Peters, B. Koehler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Mueller, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216--1240;
- c) M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543--6554; d) H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103--151.
- [100] I. N. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [101] a) P. Stoltze, J. K. Nørskov, H. Topsøe, M. Boudart, *The Surface Science Based Ammonia Kinetics Revisited*, J. C. Baltzer AG, **1994**; b) B. Hammer, J. K. Nørskov in *Advances in Catalysis, Vol. 45* (Hrsg.: B. C. Gates, H. Knözinger), **2000**, S. 71--129; c) G. Djega-Mariadassou, M. Boudart, *J. Catal.* **2003**, *216*, 89--97; d) M. Boudart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 661--666.
- [102] H. S. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1925**, *108*, 105--111.
- [103] R. Schlögl, *Adv. Catal.* **2008**, *52*, 273--338.
- [104] H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1926**, *30*, 145--171.
- [105] a) M. Behrens, A. Furche, I. Kasatkin, A. Trunschke, W. Busser, M. Muhler, B. Kniep, R. Fischer, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 816--818; b) I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7324--7327; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7465--7468.
- [106] T. Kandemir, F. Girgsdies, T. C. Hansen, K.-D. Liss, I. Kasatkin, E. L. Kunkes, G. Wowsnick, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5166--5170; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5271--5276.

- [107] B. E. Warren, *Prog. Met. Phys.* **1959**, *8*, 147--202.
- [108] a) T. Kandemir, I. Kasatkin, F. Girgsdies, S. Zander, S. Köhl, M. Tovar, R. Schlögl, M. Behrens, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 188--206; b) T. Kandemir, D. Wallacher, T. Hansen, K. D. Liss, R. Naumann d'Alnoncourt, R. Schlögl, M. Behrens, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2012**, *673*, 51--55.
- [109] a) M. Behrens, R. Schlögl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2683--2695; b) M. Behrens, S. Zander, P. Kurr, N. Jacobsen, J. Senker, G. Koch, T. Ressler, R. W. Fischer, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6061--6068.
- [110] a) J. W. Evans, M. S. Wainwright, A. J. Bridgewater, D. J. Young, *Appl. Catal.* **1983**, *7*, 75--83; b) M. Muhler, L. P. Nielsen, E. Törnqvist, B. S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* **1992**, *14*, 241--249; c) J. J. Scholten, Ja. Konvalin, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 2465.
- [111] a) W. D. Michalak, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1611--1622; b) G. Ertl, *Surf. Sci.* **1994**, *299*, 742--754.
- [112] a) M. Boudart, *J. Mol. Catal.* **1985**, *30*, 27--38; b) M. Boudart, H. Topsøe, M. Boudart, J. K. Nørskov, *Ammonia Synthesis: The Bellwether Reaction in Heterogeneous Catalysis*, J. C. Baltzer AG, **1994**.
- [113] a) G. C. Bond, S. N. Namijo, *J. Catal.* **1989**, *118*, 507--510; b) Ra. Dallabet, *J. Catal.* **1974**, *34*, 57--60; c) J. J. F. Scholten, A. Vanmontfoort, *J. Catal.* **1962**, *1*, 85--92; d) A. Gervasini, S. Bennici, *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *281*, 199--205.

- [114] A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, *J. Power Sources* **2002**, *105*, 13--19.
- [115] A. A. Lizzio, L. R. Radovic, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1735--1744.
- [116] K. Amakawa, S. Wrabetz, J. Kröhnert, G. Tzolova-Müller, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11462--11473.
- [117] K. Amakawa, L. Sun, C. Guo, M. Hävecker, P. Kube, I. E. Wachs, S. Lwin, A. I. Frenkel, A. Patlolla, K. Hermann, R. Schlögl, A. Trunschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13553--13557; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13796--13800.
- [118] a) G. Ertl, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, *21*, 201--223; b) G. Ertl, J. R. Jennings, *Elementary Steps in Ammonia Synthesis: The Surf. Sci. Approach*, Plenum, New York, **1991**; c) G. A. Somorjai, R. M. Rioux, *Catal. Today* **2005**, *100*, 201--215.
- [119] I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **1922**, *17*, 0621--0654.
- [120] R. P. Donnelly, C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1727--1733.
- [121] A. K. Engstfeld, S. Brimaud, R. J. Behm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12936--12940; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13150--13154.
- [122] X. Bao, G. Lehmpfuhl, G. Weinberg, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 865--872.
- [123] M. Baerns, R. Imbihl, V. A. Kondratenko, R. Kraehnert, W. K. Offermans, R. A. van Santen, A. Scheibe, *J. Catal.* **2005**, *232*, 226--238.

- [124] a) H. J. Grabke, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **1976**, *100*, 185--200; b) H. J. Grabke, *Ber. Bunsen-Ges.* **1968**, *72*, 533--541; c) A. Colombo, *Anal. Chim. Acta* **1976**, *81*, 397--407; d) W. G. Guldner, *Talanta* **1961**, *8*, 191--202.
- [125] D. Vogel, Z. Budinska, C. Spiel, R. Schloegl, Y. Suchorski, G. Rupprechter, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 235--240.
- [126] a) X. Bao, G. Lehmpfuhl, G. Weinberg, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 865--872; b) A. J. Nagy, G. Mestl, D. Herein, G. Weinberg, E. Kitzelmann, R. Schlögl, *J. Catal.* **1999**, *182*, 417--429.
- [127] G. Ertl, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1983**, *1*, 1247--1253.
- [128] a) P. Stoltze, J. K. Norskov, *J. Catal.* **1988**, *110*, 1--10; b) H. D. Vandervell, K. C. Waugh, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 462--468; c) M. Bowker, I. Parker, K. C. Waugh, *Surf. Sci.* **1988**, *197*, L223--L229.
- [129] P. Stoltze, J. K. Norskov, *Top. Catal.* **1994**, *1*, 253--263.
- [130] a) A. Hellman, E. J. Baerends, M. Biczysko, T. Bligaard, C. H. Christensen, D. C. Clary, S. Dahl, R. van Harrevelt, K. Honkala, H. Jonsson, G. J. Kroes, M. Luppi, U. Manthe, J. K. Norskov, R. A. Olsen, J. Rossmeisl, E. Skulason, C. S. Tautermann, A. J. C. Varandas, J. K. Vincent, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17719--17735; b) G. Ertl, I. T. Horvöth, E. Iglesia, M. T. Klein, J. A. Lercher, A. J. Russel, E. I. Stiefel in *Encyclopedia of Catalysis*, Wiley, New York, **2002**.
- [131] G. Ertl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 487--489.

- [132] a) S. Völkening, K. Bedürftig, K. Jacobi, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2672--2675; b) J. Wintterlin, S. Völkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli, G. Ertl, *Science* **1997**, *278*, 1931--1934; c) T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, *Science* **1996**, *273*, 1688--1690; d) D. Vogel, C. Spiel, Y. Suchorski, A. Urich, R. Schlögl, G. Rupprechter, *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 1999--2005; e) Y. Suchorski, C. Spiel, D. Vogel, W. Drachsel, R. Schlögl, G. Rupprechter, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3231--3235.
- [133] a) G. A. Somorjai, Y. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, Hoboken, **2010**; b) G. A. Somorjai, *Langmuir* **1991**, *7*, 3176--3182; c) D. R. Strongin, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1989**, *118*, 99--110; d) D. R. Strongin, S. R. Bare, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1987**, *103*, 289--301.
- [134] H. Lynggaard, A. Andreasen, C. Stegelmann, P. Stoltze, *Prog. Surf. Sci.* **2004**, *77*, 71--137.
- [135] C. Spiel, D. Vogel, Y. Suchorski, W. Drachsel, R. Schlögl, G. Rupprechter, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 625--632.
- [136] a) R. Lloyd, T. W. Hansen, W. Ranke, F. C. Jentoft, R. Schlögl, *Appl. Catal. A* **2011**, *391*, 215--224; b) S. van Donk, J. H. Bitter, K. P. de Jong, *Appl. Catal. A* **2001**, *212*, 97--116; c) B. S. Klose, F. C. Jentoft, R. Schlögl, *J. Catal.* **2005**, *233*, 68--80; d) A. H. P. Hahn, R. E. Jentoft, T. Ressler, G. Weinberg, R. Schlögl, F. C. Jentoft, *J. Catal.* **2005**, *236*, 324--334; e) F. C. Jentoft, A. Hahn, J. Kröhnert, G. Lorenz, R. E. Jentoft, T. Ressler, U. Wild, R. Schlögl, C. Häbner, K. Köhler, *J. Catal.* **2004**, *224*, 124--

- 137; f) R. Ahmad, J. Melsheimer, F. C. Jentoft, R. Schlögl, *J. Catal.* **2003**, *218*, 365--374.
- [137] J. M. Basset, A. Choplin, *J. Mol. Catal.* **1983**, *21*, 95--108.
- [138] R. Schlögl, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, U. Wild, D. Frickel, T. Ressler, R. E. Jentoft, J. Wienold, A. Blume, G. Mestl, O. Timpe, Y. Uchida, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 219--228.
- [139] B. Frank, R. Fortrie, C. Hess, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Appl. Catal. A* **2009**, *353*, 288--295.
- [140] a) R. Schlögl, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 627--638; b) R. Schlögl, *Catalysis in Application* (Hrsg.: S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves, D. Lennon), The Royal Society of Chemistry, Glasgow, **2003**, S. 108--120; c) R. Schlögl, C. Hess in *Nanostructured Catalysts: Selective Oxidations* (Hrsg.: C. Hess, R. Schlögl), The Royal Society of Chemistry, **2011**, S. 355--397.
- [141] P. Mars, D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41.
- [142] G. Ertl, M. Huber, N. Thiele, *Z. Naturforsch. A* **1978**, *34*, 30--39.
- [143] a) G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 52--60; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 52-61; b) I. E. Wachs, R. J. Madix, *J. Catal.* **1978**, *53*, 208--227; c) M. Bowker, M. A. Barteau, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **1980**, *92*, 528--548; d) M. A. Barteau, E. I. Ko, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **1981**, *102*, 99--117.

- [144] J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C. R. Henry, H. J. Freund, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4669--4684.
- [145] J. H. Larsen, I. Chorkendorff, *Surf. Sci. Rep.* **1999**, *35*, 165--222.
- [146] Y. Yang, C. A. Mims, D. H. Mei, C. H. F. Peden, C. T. Campbell, *J. Catal.* **2013**, *298*, 10--17.
- [147] L. Vattuone, Y. Y. Yeo, R. Kose, D. A. King, *Surf. Sci.* **2000**, *447*, 1--14.
- [148] a) J. H. Fischer-Wolfarth, J. A. Farmer, J. M. Flores-Camacho, A. Genest, I. V. Yudanov, N. Rosch, C. T. Campbell, S. Schauermann, H. J. Freund, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 241416; b) Y. N. Sun, Z. H. Qin, M. Lewandowski, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 3099--3103.
- [149] S. Wrabetz, X. B. Yang, G. Tzolova-Müller, R. Schlögl, F. C. Jentoft, *J. Catal.* **2010**, *269*, 351--358.
- [150] a) R. Arrigo, S. Wrabetz, M. E. Schuster, D. Wang, A. Villa, D. Rosenthal, F. Girsgdies, G. Weinberg, L. Prati, R. Schlögl, D. S. Su, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10523--10532; b) K. Amakawa, S. Wrabetz, J. Kröhnert, G. Tzolova-Müller, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11462--11473; c) H. A. Prescott, Z.-J. Li, E. Kemnitz, A. Trunschke, J. Deutsch, H. Lieske, A. Auroux, *J. Catal.* **2005**, *234*, 119--130; d) M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, *Carbon* **1999**, *37*, 1215--1221; e) J. Le Bars, J. C. Vedrine, A.

- Auroux, S. Trautmann, M. Baerns, *Appl. Catal. A* **1994**, *119*, 341--354.
- [151] H. Petitjean, K. Tarasov, F. Delbecq, P. Sautet, J. M. Krafft, P. Bazin, M. C. Paganini, E. Giamello, M. Che, H. Lauron-Pernot, G. Costentin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3008--3016.
- [152] a) J. Liu, F. Mohamed, J. Sauer, *J. Catal.* **2014**, *317*, 75--82; b) H. J. Freund, G. Meijer, M. Scheffler, R. Schlögl, M. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10064--10094; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10242--10275.
- [153] a) B. L. M. Hendriksen, J. W. M. Frenken, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 046101; b) P. B. Rasmussen, B. L. M. Hendriksen, H. Zeijlemaker, H. G. Ficke, J. W. M. Frenken, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 3879--3884.
- [154] M. Geske, O. Korup, R. Horn, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 169--175.
- [155] a) E. V. Kondratenko, N. Steinfeldt, M. Baerns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1624--1633; b) H. Zanthoff, M. Baerns, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 2--10.
- [156] a) S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M. W. E. van den Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2965--2969; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3031--3035; b) H. Madhavaram, H. Idriss, S. Wendt, Y. D. Kim, M. Knapp, H. Over, J. Assmann, E. Löffler, M. Muhler, *J. Catal.* **2001**, *202*, 296--307; c) H. Bielawa, O. Hinrichsen, A. Birkner, M. Muhler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1061--1063; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1093--1096; d) X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl, G. Ertl,

- Catal. Lett.* **1993**, *22*, 215--225; e) J. P. Tessonnier, M. Becker, W. Xia, F. Girgsdies, R. Blume, L. D. Yao, D. S. Su, M. Muhler, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1559--1561; f) S. Kundu, Y. M. Wang, W. Xia, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16869--16878; g) M. Guraya, S. Sprenger, W. Rarog-Pilecka, D. Szmigiel, Z. Kowalczyk, M. Muhler, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *238*, 77--81; h) J. Assmann, V. Narkhede, L. Khodeir, E. Löffler, O. Hinrichsen, A. Birkner, H. Over, M. Muhler, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14634--14642.
- [157] G. Emig, M. A. Liauw, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 11--24.
- [158] a) H. H. Rotermund, G. Has, R. U. Franz, R. Tromp, G. Ertl, *Science* **1995**, *270*, 608--610; b) R. Imbihl, G. Ertl, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 697--733.
- [159] a) A. Boubnov, A. Ganzler, S. Conrad, M. Casapu, J. D. Grunwaldt, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 333--338; b) D. Rosenthal, *Phys. Status Solidi A* **2011**, *208*, 1217--1222.
- [160] a) I. Böttger, T. Schedel-Niedrig, O. Timpe, R. Gottschall, M. Hävecker, T. Ressler, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1870--1876; b) V. V. Kaichev, A. Y. Gladky, I. P. Prosvirin, A. A. Saraev, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, V. I. Bukhtiyarov, *Surf. Sci.* **2013**, *609*, 113--118.
- [161] a) O. Hinrichsen, F. Rosowski, A. Hornung, M. Muhler, G. Ertl, *J. Catal.* **1997**, *165*, 33--44; b) F. Rosowski, O. Hinrichsen, M. Muhler, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1996**, *36*, 229--235; c) P. Stoltze, H. Topsoe, A. Nielsen, *Structure and Surface Chemistry of Industrial Ammonia Synthesis Catalysts*, Springer, Berlin, **1995**; d) M. Muhler, F. Rosowski, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1994**, *24*, 317--331.

- [162] a) Y. M. Jin, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, M. Holbrook, J. Maj, J. Blackson, *J. Catal.* **2001**, *203*, 292--306; b) D. Göbke, Y. Romanyshyn, S. Guimond, J.-M. Sturm, H. Kuhlenbeck, J. Doeblner, U. Reinhardt, M.-V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3695--3698; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3750--3753; c) N. Magg, B. Immaraporn, J. B. Giorgi, T. Schroeder, M. Bäumer, J. Döbler, Z. Wu, E. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, P. C. Stair, J. Sauer, H.-J. Freund, *J. Catal.* **2004**, *226*, 88--100; d) H. J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 452--475; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 444--468.
- [163] a) F. Tao, S. Dag, L. W. Wang, Z. Liu, D. R. Butcher, H. Bluhm, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Science* **2010**, *327*, 850--853; b) R. Häggblad, J. B. Wagner, S. Hansen, A. Andersson, *J. Catal.* **2008**, *258*, 345--355.
- [164] a) M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Catal.* **1992**, *138*, 413--444; b) M. Muhler, J. Schütze, M. Wesemann, T. Rayment, A. Dent, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Catal.* **1990**, *126*, 339--360; c) M. Muhler, R. Schlögl, A. Reller, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1989**, *2*, 201--210; d) M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *Surf. Interface Anal.* **1988**, *12*, 233--238.
- [165] a) A. Schraut, G. Emig, H. G. Sockel, *Appl. Catal.* **1987**, *29*, 311--326; b) G. Emig, H. Hofmann, *J. Catal.* **1983**, *84*, 15--26.
- [166] a) C. Kuhrs, Y. Arita, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2001**, *14*, 111--123; b) G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1114--1122; c) Y. Joseph, G. Ketteler, C. Kuhrs, W. Ranke,

- W. Weiss, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4141--4153; d) W. Weiss, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 75--90; e) S. K. Shaikhutdinov, W. Weiss, R. Schlögl, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *161*, 497--507; f) D. Zscherpel, W. Ranke, W. Weiss, R. Schlögl, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9506--9515; g) W. Weiss, D. Zscherpel, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1998**, *52*, 215--220; h) W. Weiss, M. Ritter, D. Zscherpel, M. Swoboda, R. Schlögl, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, *16*, 21--29; i) X. G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1038--1041.
- [167] W. Weiss, W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* **2002**, *70*, 1--151.
- [168] D. Zscherpel, W. Weiss, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **1997**, *382*, 326--335.
- [169] a) W. Weiss, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 75--90; b) W. Weiss, M. Ritter, D. Zscherpel, M. Swoboda, R. Schlögl, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, *16*, 21--29.
- [170] a) A. Schüle, U. Nieken, O. Shekhah, W. Ranke, R. Schlögl, G. Kolios, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3619--3634; b) O. Shekhah, W. Ranke, R. Schlögl, *J. Catal.* **2004**, *225*, 56--68.
- [171] a) M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, J. J. M. Orfao, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, *Carbon* **2004**, *42*, 2807--2813; b) M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. A* **2001**, *218*, 307--318; c) G. E. Vrieland, P. G. Menon, *Appl. Catal.* **1991**, *77*, 1--8; d) R. Fiedorow, W. Przystajko, M. Sopa, *J. Catal.* **1981**, *68*, 33--41.

- [172] a) J. J. Delgado, R. Vieira, G. Rebmann, D. S. Su, N. Keller, M. J. Ledoux, R. Schlögl, *Carbon* **2006**, *44*, 809--812; b) J. J. Delgado, D. S. Su, G. Rebmann, N. Keller, A. Gajovic, R. Schlögl, *J. Catal.* **2006**, *244*, 126--129; c) N. Keller, N. I. Maksimova, V. V. Roddatis, M. Schur, G. Mestl, Y. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1885--1888; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1962--1966; d) G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller, V. V. Roddatis, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2066--2068; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2122--2125.
- [173] R. Schlögl in *Advances in Catalysis, Vol. 56*, (Hrsg.: B. C. Gates, H. Knözinger), Elsevier, London, **2013**, S. 103--185.
- [174] O. Shekhah, W. Ranke, A. Schüle, G. Kolios, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5760--5763; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5938--5941.
- [175] Y. Joseph, M. Wühn, A. Niklewski, W. Ranke, W. Weiss, C. Wöll, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5314--5319.
- [176] a) J. Zhang, D. S. Su, R. Blume, R. Schlögl, R. Wang, X. Yang, A. Gajović, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8640--8644; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8822--8826; b) E. P. J. Parrott, J. A. Zeitler, J. McGregor, S.-P. Oei, S.-C. Tan, W. I. Milne, J.-P. Tessonier, D. S. Su, R. Schlögl, L. F. Gladden, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10554--10559; c) J. A. Maciá-Agulló, D. Cazorla-Amorós, A. Lineares-Solano, U. Wild, D. S. Su, R. Schlögl, *Catal. Today* **2005**, *102--103*, 248--253.

- [177] A. Schüle, O. Shekhah, W. Ranke, R. Schlögl, G. Kolios, *J. Catal.* **2005**, *231*, 173--180.
- [178] a) P. Sautet, *Actual. Chim.* **2002**, 73--75; b) M. Neurock, D. H. Mei, *Top. Catal.* **2002**, *20*, 5--23.
- [179] a) E. M. Vass, M. Hävecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 184016; b) P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haass, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, H. Vogel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3577--3589; c) R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, E. Vass, P. Schnoerch, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, S. Lizzit, P. Dudin, A. Barinov, M. Kiskinova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3648--3657; d) R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, P. Dudin, A. Barinov, M. Kiskinova, *Catal. Today* **2007**, *124*, 71--79; e) M. Hävecker, A. Knop-Gericke, H. Bluhm, E. Kleimenov, W. Mayer, M. Fait, R. Schlögl, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *230*, 272--282; f) E. Savinova, A. Scheybal, M. Danckwerts, U. Wild, B. Pettinger, K. Doblhofer, R. Schlögl, G. Ertl, *Faraday Discuss.* **2002**, *121*, 181--198; g) T. Ressler, O. Timpe, T. Neisius, J. Find, G. Mestl, M. Dieterle, R. Schlögl, *J. Catal.* **2000**, *191*, 75--85; h) B. Grzybowska-Świerkosz, *Top. Catal.* **2000**, *11--12*, 23--42; i) M. A. Bañares, J. H. Cardoso, F. Agullo-Rueda, J. M. Correa-Bueno, J. L. G. Fierro, *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 191--196; j) I. Wachs, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 57--63; k) A. Nagy, G. Mestl, T. Rühle, G. Weinberg, R. Schlögl, *J. Catal.* **1998**, *179*, 548--559; l) J. M. Jehng, *J. Phys. Chem. B* **1998**,

- 102, 5816--5822; m) J.-C. Volta, *Catal. Today* **1996**, *32*, 29--36; n) J.-M. Jehng, H. Hu, X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today* **1996**, *28*, 335--350.
- [180] a) E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, D. S. Su, R. Schlögl, X. Wang, I. E. Wachs, *J. Catal.* **2005**, *234*, 131--142; b) J. Haber, W. Turek, *J. Catal.* **2000**, *190*, 320--326; c) V. V. Guliants, H. H. Brongersma, A. Knoester, A. M. Gaffney, S. Han, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 41--50; d) V. Guliants Vadim, R. Bhandari, H. Brongersma Hidde, A. Knoester, M. Gaffney Anne, S. Han, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10234--10242; e) M. A. Carreon, V. V. Guliants, *Catal. Today* **2003**, *78*, 303--310.
- [181] a) G. Rupprechter, M. Morkel, H. J. Freund, R. Hirschl, *Surf. Sci.* **2004**, *554*, 43--59; b) H. J. Freund, M. Baumer, J. Libuda, T. Risse, G. Rupprechter, S. Shaikhutdinov, *J. Catal.* **2003**, *216*, 223--235; c) A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson, H. J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5240--5243; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5398--5401; d) H. J. Freund, N. Ernst, T. Risse, H. Hamann, G. Rupprechter, *Phys. Status Solidi A* **2001**, *187*, 257--274.
- [182] a) L. Moens, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, *Appl. Catal. A* **2003**, *249*, 365--374; b) L. Moens, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, *Appl. Catal. A* **1998**, *171*, 131--143; c) E. A. Mamedov, *Appl. Catal. A* **1994**, *116*, 49--70.
- [183] a) R. J. Berger, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, G. B. Marin, J. De Wilde, M. Olea, D. Chen, A. Holmen, L. Lietti, E. Tronconi, Y. Schuurman, *Appl. Catal. A* **2008**, *342*, 3--28; b) R. Fushimi, S. O. Shekhtman, A. Gaffney, S. Han, G. S. Yablonsky, J. T. Gleaves, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*,

- 6310--6319; c) E. P.J. Mallens, J. Hoebink, G. B. Marin, *J. Catal.* **1996**, *160*, 222--234; d) O. V. Buyevskaya, M. Rothaemel, H. W. Zanthoff, M. Baerns, *J. Catal.* **1994**, *146*, 346--357; e) P. A. Agaskar, L. DeCaul, R. K. Grasselli, *Catal. Lett.* **1994**, *23*, 339--351.
- [184] a) Z. W. Zhu, D. R. Butcher, B. H. Mao, Z. Liu, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2799--2804; b) D. R. Butcher, Z. W. Zhu, B. H. Mao, H. L. Wang, Z. Liu, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6903--6905; c) G. A. Somorjai, K. S. Hwang, J. S. Parker, *Top. Catal.* **2003**, *26*, 87--99.
- [185] G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3797--3802.
- [186] M. Hävecker, A. Knop-Gericke, T. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1939--1942; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2049--2053.
- [187] a) C. Papp, H. P. Steinruck, *Surf. Sci. Rep.* **2013**, *68*, 446--487; b) M. Salmeron, R. Schlögl, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 169--199; c) H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, M. Kiskinova, R. Schlögl, M. Salmeron, *MRS Bull.* **2007**, *32*, 1022--1030; d) H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, D. Teschner, E. Kleimenov, V. I. Bukhtiyarov, D. F. Ogletree, M. Salmeron, R. Schlögl, *BESSY Annual Report 2002* **2003**, 229--232; e) A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, M. Hävecker, R. Blume, D. Teschner, S. Zafeiratos, R. Schlögl, V. I. Bukhtiyarov, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, A. I. Nizovskii, H. Bluhm, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *Adv. Catal.* **2009**, *52*, 213--272.

- [188] J. Pantförder, S. Pöllmann, J. F. Zhu, D. Borgmann, R. Denecke, H. P. Steinrück, *Rev. Scientific Instrum.* **2005**, *76*, 014102.
- [189] a) M. Wilde, K. Fukutani, M. Naschitzki, H. J. Freund, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 113412; b) N. A. Khan, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Catal. Lett.* **2006**, *108*, 159--164; c) M. Morkel, G. Rupprechter, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **2005**, *588*, L209--L219.
- [190] a) W. D. Williams, M. Shekhar, W. S. Lee, V. Kispersky, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, S. M. Kim, E. A. Stach, J. T. Miller, L. F. Allard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14018--14020; b) M. Kotobuki, R. Leppelt, D. A. Hansgen, D. Widmann, R. J. Behm, *J. Catal.* **2009**, *264*, 67--76; c) G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1222--1235; d) A. A. Herzing, C. J. Kiely, A. F. Carley, P. Landon, G. J. Hutchings, *Science* **2008**, *321*, 1331--1335.
- [191] a) M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Popa, J. Sauer, H. Abbott, A. Uhl, M. Baron, D. Stacchiola, O. Bondarchuk, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2345--2349; b) M. Baron, H. Abbott, O. Bondarchuk, D. Stacchiola, A. Uhl, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8006--8009; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8150--8153; c) Q. Guo, S. Lee, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **1999**, *437*, 38--48.
- [192] G. Ertl, H. J. Freund, *Phys. Today* **1999**, *52*, 32--38.
- [193] Q. L. Tang, Q. J. Hong, Z. P. Liu, *J. Catal.* **2009**, *263*, 114--122.

- [194] a) C. Heine, M. Hävecker, E. Stotz, F. Rosowski, A. Knop-Gericke, A. Trunschke, M. Eichelbaum, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20405--20412; b) K. R. Asmis, T. Wende, M. Brummer, O. Gause, G. Santambrogio, E. C. Stanca-Kaposta, J. Dobler, A. Niedziela, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9377--9388; c) A. E. Lewandowska, M. A. Banares, D. F. Khabibulin, O. B. Lapina, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20648--20656; d) A. Corma, J. M. Lopez Nieto, N. Paredes, *Appl. Catal. A* **1993**, *104*, 161--174.
- [195] a) T. Cotter, B. Frank, W. Zhang, R. Schlögl, A. Trunschke, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3124--3136; b) G. A. Zenkovets, G. N. Kryukova, V. Y. Gavrilov, S. V. Tsybulya, V. A. Anufrienko, T. A. Larina, D. F. Khabibulin, O. B. Lapina, E. Rödel, A. Trunschke, T. Ressler, R. Schlögl, *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103*, 295--304; c) C. Rameshan, H. Lorenz, L. Mayr, S. Penner, D. Zemlyanov, R. Arrigo, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, B. Klötzer, *J. Catal.* **2012**, *295*, 186--194; d) B. Johnson, F. Girgsdies, G. Weinberg, D. Rosenthal, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, T. Reier, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25443--25450.
- [196] D. Teschner, Z. Révay, J. Borsodi, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Milroy, S. D. Jackson, D. Torres, P. Sautet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9274--9278; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9414--9418.
- [197] a) R. Arrigo, S. Wrabetz, M. E. Schuster, D. Wang, A. Villa, D. Rosenthal, R. Schlögl, D. S. Su, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10523--10532; b) R. Arrigo, M. E. Schuster, S. Wrabetz, F. Girgsdies, J.-P. Tessonnier, G.

- Centi, S. Perathoner, D. S. Su, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 577--586.
- [198] a) H. Soerijanto, C. Rödel, U. Wild, M. Lerch, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler, *J. Catal.* **2007**, *250*, 19--24; b) H. Soerijanto, C. Rödel, U. Wild, M. Lerch, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2157; c) B. Frank, T. P. Cotter, M. E. Schuster, R. Schlögl, A. Trunschke, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16938--16945; d) W. Zheng, T. P. Cotter, P. Kaghazchi, T. Jacob, B. Frank, K. Schlichte, W. Zhang, D. S. Su, F. Schüth, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3458--3464; e) S. A. Steiner III, T. F. Baumann, B. C. Bayer, R. Blume, M. A. Worsley, W. A. MoberlyChan, E. L. Shaw, R. Schlögl, A. J. Hart, S. Hofmann, B. L. Wardle, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12144--12154.
- [199] a) J. A. Lopez-Sanchez, J. Bartley, A. Burrows, C. J. Kiely, M. Hävecker, R. Schlögl, J. C. Volta, M. Poliakoff, G. J. Hutchings, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1811--1816; b) G. Landi, L. Lisi, J. C. Volta, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *222*, 175--181; c) G. Landi, L. Lisi, J. C. Volta, *Chem. Commun.* **2003**, 492--493.
- [200] a) F. Ivars, B. Solsona, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto, *J. Catal.* **2009**, *262*, 35--43; b) P. Botella, A. Dejoz, M. C. Abello, M. I. Vázquez, L. Arrúa, J. M. Lopez Nieto, *Catal. Today* **2009**, *142*, 272--277; c) J. M. Lopez Nieto, J. M. Oliver, P. Botella, *Abstracts of Papers, 226th ACS National Meeting, New York, NY, United States, September 7--11, 2003*, COLL-275; d) A. Corma, J. M. Lopez Nieto, N. Paredes, *J. Catal.* **1993**, *144*, 425--438.

- [201] F. Girgsdies, R. Schlögl, A. Trunschke, *Catal. Commun.* **2012**, *18*, 60--62.
- [202] J. B. Wagner, S. B. Abd Hamid, D. Othman, O. Timpe, A. Knop-Gericke, D. Niemeyer, D. S. Su, R. Schlögl, *J. Catal.* **2004**, *225*, 78--85.
- [203] B. Kubias, M. J. G. Fait, R. Schlögl in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 571--583.
- [204] a) C. Heine, M. Hävecker, M. Sanchez-Sanchez, A. Trunschke, R. Schlögl, M. Eichelbaum, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26988--26997; b) M. Eichelbaum, M. Hävecker, C. Heine, A. Karpov, C.-K. Dobner, F. Rosowski, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6246--6250; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6350--6354.
- [205] a) J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1997**, *394*, 159--169; b) G. Ertl, *Faraday Discuss.* **2002**, *121*, 1--15; c) C. Sachs, M. Hildebrand, S. Volkening, J. Wintterlin, G. Ertl, *Science* **2001**, *293*, 1635--1638.
- [206] J. D. Burrington, C. T. Kartisek, R. K. Grasselli, *J. Catal.* **1982**, *75*, 225--232.
- [207] a) S. F. Ye, F. Neese, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2009**, *13*, 89--98; b) M. J. Henson, P. Mukherjee, D. E. Root, T. D. P. Stack, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10332--10345.
- [208] a) S. Hofmann, R. Blume, C. T. Wirth, M. Cantoro, R. Sharma, C. Ducati, M. Hävecker, S. Zafeiratos, P. Schnörch,

- A. Oestereich, D. Teschner, M. Albrecht, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, J. Robertson, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1648--1656; b) B.-S. Kim, E.-Y. Kim, H.-S. Jeon, H.-I. Lee, J.-C. Lee, *Mater. Trans.* **2008**, *49*, 2147--2152; c) R. Kiebach, N. Pienack, W. Bensch, J.-D. Grunwaldt, A. Michailovski, A. Baiker, T. Fox, Y. Zhou, G. R. Patzke, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3022--3033; d) C. X. Wang, G. W. Yang, *Mater. Sci. Eng. R* **2005**, *49*, 157--202; e) M. K. van der Lee, A. J. van Dillen, J. H. Bitter, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13573--13582; f) X. S. Fang, C. H. Ye, L. D. Zhang, J. X. Zhang, J. W. Zhao, P. Yan, *Small* **2005**, *1*, 422--428; g) M. M. Günter, B. Bems, R. Schlögl, T. Ressler, *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8*, 619--621; h) J. C. Charlier, S. Iijima, *Carbon Nanotubes* **2001**, *80*, 55--80; i) A. A. Schmidt, R. Anton, *Surf. Sci.* **1995**, *322*, 307--324.
- [209] a) M. Behrens, S. Kißner, F. Girgsdies, I. Kasatkin, F. Hermerschmidt, K. Mette, H. Ruland, M. Muhler, R. Schlögl, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1701--1703; b) M. Becker, W. Xia, J.-P. Tessonnier, L. Yao, R. Schlögl, M. Muhler, *Carbon* **2011**, *49*, 5253--5264; c) M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy, I. Kassatkine, J. Urban, H. Wilmer, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3815--3817; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3945--3947; d) H. Schubert, U. Tegtmeier, D. Herein, X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1995**, *33*, 305--319; e) Z. Paál, X. L. Xu, J. Paál-Lukács, W. Vogel, M. Muhler, R. Schlögl, *J. Catal.* **1995**, *152*, 252--263; f) M. Sanchez Sanchez, F. Girgsdies, M. Jastak, P. Kube, R. Schlögl, A. Trunschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7194--7197; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7306--7309; g) R. Glaum, C. Welker-Niewoudt, C.-K. Dobner,

- M. Eichelbaum, F. Gruchow, C. Heine, A. Karpov, R. Kniep, F. Rosowski, R. Schlögl, S. A. Schunk, S. Titlbach, A. Trunschke, *Chem. Ing. Tech.* **2012**, *84*, 1766; h) M. Behrens, D. Brennecke, F. Girgsdies, S. Kißner, A. Trunschke, N. Nasrudin, S. Zakaria, N. F. Idris, S. B. Abd Hamid, B. Kniep, R. Fischer, W. Busser, M. Muhler, R. Schlögl, *Appl. Catal. A* **2011**, *392*, 93--102; i) E. Rödel, O. Timpe, A. Trunschke, G. A. Zenkovets, G. N. Kryukova, R. Schlögl, T. Ressler, *Catal. Today* **2007**, *126*, 318--327.
- [210] a) B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2039--2052; b) Y. V. Kolen'ko, K. Amakawa, R. Naumann d'Alnoncourt, F. Girgsdies, G. Weinberg, R. Schlögl, A. Trunschke, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 495--503; c) N. Hamilton, T. Wolfram, G. Tzolova-Müller, M. Hävecker, J. Kröhnert, C. Carrero, R. Schomäcker, A. Trunschke, R. Schlögl, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1346--1359.
- [211] a) F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 1399--1416; b) Y. V. Kolen'ko, W. Zhang, R. N. d'Alnoncourt, F. Girgsdies, T. W. Hansen, T. Wolfram, R. Schlögl, A. Trunschke, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1597--1606; c) M. Behrens, D. Brennecke, F. Girgsdies, S. Kissner, A. Trunschke, N. Nasrudin, S. Zakaria, N. F. Idris, S. B. Abd Hamid, B. Kniep, R. Fischer, W. Busser, M. Muhler, R. Schlögl, *Appl. Catal. A* **2011**, *392*, 93--102.
- [212] A. Von Oertzen, A. S. Mikhailov, H. Rotermund, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4966--4981.

- [213] T. Kandemir, M. E. Schuster, A. Senyshyn, M. Behrens, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12723--12726; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12955--12959.
- [214] A. J. Nagy, G. Mestl, R. Schlögl, *J. Catal.* **1999**, *188*, 58--68.
- [215] H. Werner, D. Herein, G. Schulz, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1997**, *49*, 109--119.
- [216] T. C. R. Rocha, A. Oesterreich, D. V. Demidov, M. Hävecker, S. Zafeiratos, G. Weinberg, V. I. Bukhtiyarov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4554--4564.
- [217] S. Piccinin, S. Zafeiratos, C. Stampfl, T. W. Hansen, M. Hävecker, D. Teschner, V. I. Bukhtiyarov, F. Girgsdies, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 035503.
- [218] D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögl, *Science* **2008**, *320*, 86--89.
- [219] Z. Paál, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1793--1801.
- [220] R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, E. Vass, P. Schnörch, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, S. Lizzit, P. Dudin, A. Barinov, M. Kiskinova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3648--3657.
- [221] R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeiratos, D. Teschner, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *J. Catal.* **2006**, *239*, 354--361.
- [222] E. Kleimenov, H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, A. Pestryakov, D. Teschner, J. A. Lopez-Sanches, J. K.

- Bartley, G. Hutchings, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2005**, *575*, 181--188.
- [223] M. Hävecker, N. Pinna, K. Weiß, H. Sack-Kongehl, R. E. Jentoft, D. Wang, M. Swoboda, U. Wild, M. Niederberger, J. Urban, D. S. Su, R. Schlögl, *J. Catal.* **2005**, *236*, 221--232.
- [224] A. Celaya Sanfiz, T. W. Hansen, D. Teschner, P. Schnörch, F. Girgsdies, A. Trunschke, R. Schlögl, M. H. Looi, S. B. Abd Hamid, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1912--1921.
- [225] M. Armbrüster, M. Behrens, F. Cinquini, K. Föttinger, Y. Grin, A. Haghofer, B. Klötzer, A. Knop-Gericke, H. Lorenz, A. Ota, S. Penner, J. Prinz, C. Rameshan, Z. Révay, D. Rosenthal, G. Rupprechter, P. Sautet, R. Schlögl, L. Shao, L. Szentmiklósi, D. Teschner, D. Torres, R. Wagner, R. Widmer, G. Wowsnick, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1048--1063.
- [226] a) B. Halevi, E. J. Peterson, A. Roy, A. DeLariva, E. Jeroro, F. Gao, Y. Wang, J. M. Vohs, B. Kiefer, E. Kunkes, M. Hävecker, M. Behrens, R. Schlögl, A. K. Datye, *J. Catal.* **2012**, *291*, 44--54; b) A. Ota, M. Armbrüster, M. Behrens, D. Rosenthal, M. Friedrich, I. Kasatkin, F. Girgsdies, W. Zhang, R. Wagner, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1368--1374; c) M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Behrens, D. Teschner, Y. Grin, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14745--14747; d) M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, Y. Grin, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 690--693; e) L. Shao, W. Zhang, M. Armbrüster, D. Teschner, F. Girgsdies, B. Zhang, O. Timpe, M. Friedrich, R. Schlögl, D. S. Su,

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10231--10235; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10414--10418.
- [227] D. Teschner, G. Novell-Leruth, R. Farra, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, L. Szentmiklosi, M. G. Hevia, H. Soerijanto, R. Schomacker, J. Perez-Ramirez, N. Lopez, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 739--745.
- [228] a) R. Naumann d'Alnoncourt, Y. V. Kolen'ko, R. Schlögl, A. Trunschke, *Comb. Chem. High Throughput Screening* **2012**, *15*, 161--169; b) R. Naumann d'Alnoncourt, L.-I. Csepei, M. Haevecker, F. Girgsdies, M. E. Schuster, R. Schloegl, A. Trunschke, *J. Catal.* **2014**, *311*, 369--385.
- [229] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1982**, *74*, 129--135.
- [230] a) H. L. Xin, A. Vojvodic, J. Voss, J. K. Norskov, F. Abild-Pedersen, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 115114; b) D. Teschner, U. Wild, R. Schlögl, Z. Paál, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20516--20521; c) C. Tsai, K. Chan, J. K. Norskov, F. Abild-Pedersen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3884--3889.
- [231] W. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8605--8613; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8748--8757.
- [232] F. R. Negreiros, G. Barcaro, L. Sementa, A. Fortunelli, *C. R. Chim.* **2014**, *17*, 625--633.
- [233] E. C. Beret, L. M. Ghiringhelli, M. Scheffler, *Faraday Discuss.* **2011**, *152*, 153--167.
- [234] A. M. H. Rasmussen, M. N. Groves, B. Hammer, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1182--1188.

- [235] B. Temel, H. Meskine, K. Reuter, M. Scheffler, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 204711.
- [236] W. Liu, A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3369--3377.
- [237] G. Ertl, M. Huber, N. Thiele, *Z. Naturforsch. A* **1979**, *34*, 30--39.
- [238] a) Y.-S. Hu, X. Liu, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. Maier, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 210--214; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 216--220; b) O. Delmer, P. Balaya, L. Kienle, J. Maier, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 501; c) J. Jamnik, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5215--5220.
- [239] a) J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3011--3022; b) J. Maier, *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 367--374; c) J. Maier, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4762--4770.
- [240] a) J.-M. Herrmann, *Catal. Today* **2006**, *112*, 73--77; b) M. Anpo, M. Che, B. C. G. Werner O. Haag, K. Helmut in *Advances in Catalysis, Vol. 44*, Academic Press, **1999**, S. 119--257.
- [241] a) K. Y. Yeh, M. J. Janik, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 3399--3408; b) M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *574*, 375--386.
- [242] H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, Y. Chao, M. B. Chang, *Appl. Catal. B* **2008**, *85*, 1--9.
- [243] a) I. R. Subbotina, V. B. Kazansky, F. C. Jentoft, R. Schlögl, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2008**, *174*, 849--852; b) V. B. Kazansky, I. R. Subbotina, F.C. Jentoft, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17468--17477.

- [244] a) C. Galeano, J. C. Meier, V. Peinecke, H. Bongard, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Lu, K. J. J. Mayrhofer, F. Schueth, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20457--20465; b) J. H. Bitter, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7312--7321; c) S. Valange, R. Palacio, A. Charmot, J. Barrault, A. Louati, Z. Gabelica, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *305*, 24--33; d) J.-P. Tessonnier, O. Ersen, G. Weinberg, C. Pham-Huu, D. S. Su, R. Schlögl, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2081--2089; e) G. Mills, M. S. Gordon, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4198--4205; f) X. L. Pan, X. H. Bao, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 553--562; g) P. Serp, E. Castillejos, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 41--47; h) X. L. Pan, Z. L. Fan, W. Chen, Y. J. Ding, H. Y. Luo, X. H. Bao, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 507--511.
- [245] L. Cheng, C. R. Yin, F. Mehmood, B. Liu, J. Greeley, S. Lee, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, D. Teschner, R. Schlögl, S. Vajda, L. A. Curtiss, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 32--39.
- [246] J. C. Védrine, *Appl. Catal. A* **2014**, *474*, 40--50.
- [247] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580--1588.
- [248] a) G. Y. Popova, T. V. Andrushkevich, L. S. Dovlitova, G. A. Aleshina, Y. A. Chesalov, A. V. Ishenko, E. V. Ishenko, L. M. Plyasova, V. V. Malakhov, M. I. Khramov, *Appl. Catal. A* **2009**, *353*, 249--257; b) W. A. Goddard III, K. Chenoweth, S. Pudar, A. C. T. Duin, M.-J. Cheng, *Top. Catal.* **2008**, *50*, 2--18; c) T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, X. Can Li, Qin in *Studies in Surf. Sci. and Catalysis, Vol. 112*, Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 473--480; d) Y. V. Kolen'ko, W. Zhang, R. Naumann d'Alnoncourt,

- F. Girgsdies, T. W. Hansen, T. Wolfram, R. Schlögl, A. Trunschke, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1597--15458.
- [249] a) J. C. Vedrine, G. Coudurier, J.-M. M. Millet, *Catal. Today* **1997**, *33*, 3--13; b) J. C. Vedrine, J. M. M. Millet, J.-C. Volta, *Catal. Today* **1996**, *32*, 115--123.
- [250] a) J. C. Védrine, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 97--106; b) K. Tanabe, W. F. Holderich, *Appl. Catal. A* **1999**, *181*, 399--434; c) F. Eder, J. A. Lercher, *Zeolites* **1997**, *18*, 75--81; d) H. Hattori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 537--558; e) H. Noller, J. A. Lercher, H. Vinek, *Mater. Chem. Phys.* **1988**, *18*, 577--593.
- [251] B. List, *Chem. Commun.* **2006**, 819--824.
- [252] a) J. Llorens, M. Pera-Titus, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331*, 302--311; b) E. R. Parnham, R. E. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1005--1013; c) T. Wakihara, T. Okubo, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 276--281; d) L. Tosheva, V. P. Valtchev, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2494--2513.
- [253] a) M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813--821; b) A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559--614; c) P. B. Venuto, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 297--411; d) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834--10843; e) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5963--5971.
- [254] a) L. Lichtenstein, C. Buchner, B. Yang, S. Shaikhutdinov, M. Heyde, M. Sierka, R. Wlodarczyk, J.

- Sauer, H. J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 404--407; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 416--420; b) J. A. Boscoboinik, X. Yu, B. Yang, F. D. Fischer, R. Wlodarczyk, M. Sierka, S. Shaikhutdinov, J. Sauer, H. J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6005--6008; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6107--6111.
- [255] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149--182.
- [256] a) A. Corma, H. Garcia, F. X. L. I. Llabres I Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606--4655; b) J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450--1459; c) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276--288; d) A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268--3292; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466--3492.
- [257] a) H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724--761; b) C. Herwig, C. Limberg, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2937--2939; c) C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932--5954; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112--6136.
- [258] A. Indra, P. W. Menezes, I. Zaharieva, E. Baktash, J. Pfrommer, M. Schwarze, H. Dau, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13206--13210; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13447--13451.
- [259] a) J. Yu, M. Scheffler, H. Metiu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18475--18483; b) L. Jiang, T. Wende, P. Claes, S. Bhattacharyya, M. Sierka, G. Meijer, P. Lievens, J. Sauer, K. R. Asmis, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11187--11192; c) C. S. Guo, K. Hermann, M. Havecker, J. P. Thielemann, P. Kube, L. J. Gregoriades, A. Trunschke, J. Sauer, R.

- Schlögl, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15449--15458; d) T. K. Todorova, J. Doebler, M. Sierka, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8336--8342; e) A. Hofmann, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18191--18203.
- [260] Y. Romanyshyn, S. Guimond, H. Kuhlenbeck, S. Kaya, R. Blum, H. Niehus, S. Shaikhutdinov, V. Simic-Milosevic, N. Nilius, H. J. Freund, M. Ganduglia-Pirovano, R. Fortrie, J. Döbler, J. Sauer, *Top. Catal.* **2008**, *50*, 106--115.
- [261] K. Kwapien, M. Sierka, J. Doebler, J. Sauer, M. Haertelt, A. Fielicke, G. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1716--1719; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1754--1757.
- [262] a) M. Haertelt, A. Fielicke, G. Meijer, K. Kwapien, M. Sierka, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2849--2856; b) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336--2354; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388--2406; c) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973--1995; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126--2150; d) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121--1177.
- [263] a) J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1557--1562; b) S. Günther, L. Zhou, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, R. Schlögl, R. Imbihl, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 114709; c) V. C. Holmberg, M. G. Panthani, B. A. Korgel, *Science* **2009**, *326*, 405--407; d) D. Vogel, C. Spiel, Y. Suchorski, A. Urich, R. Schlögl, G. Rupprechter, *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 1999--2005.
- [264] a) M. W. E. van den Berg, S. Polarz, O. P. Tkachenko, K. Kaehler, M. Muhler, W. Gruenert, *Catal. Lett.* **2009**, *128*, 49--56; b) H. Over, M. Muhler, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *72*,

- 3--17; c) L. Cheng, C. Yin, F. Mehmood, B. Liu, J. Greeley, S. Lee, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, D. Teschner, R. Schlögl, S. Vajda, L. A. Curtiss, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 32--39; d) D. Zemlyanov, B. Klötzer, H. Gabasch, A. Smeltz, F. H. Ribeiro, S. Zafeiratos, D. Teschner, P. Schnörch, E. Vass, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 885--895; e) D. Vogel, C. Spiel, M. Schmid, M. Stöger-Pollach, R. Schlögl, Y. Suchorski, G. Rupprechter, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12054--12060; f) L. Shao, B. Zhang, W. Zhang, S. Y. Hong, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2114--2117; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2168--2171; g) R. Weatherup, B. C. Bayer, R. Blume, C. Baetz, P. R. Kidambi, M. Fouquet, C. T. Wirth, R. Schlögl, S. Hofmann, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2544--2549.
- [265] a) A. Tompos, J. L. Margitfalvi, E. G. Szabo, L. Vegvari, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 108--115; b) M. Sadakane, W. Ueda, *Shokubai* **2007**, *49*, 542--547; c) M. Neurock, *J. Catal.* **2003**, *216*, 73--88; d) G. J. A. A. Soler-Illia, et al., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093--4138; e) C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, B. S. Clausen, S. Bahn, A. Logadottir, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8404--8405; f) M. A. Carreon, V. V. Guliyants, *Chem. Commun.* **2001**, 1438--1439; g) J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3588--3628; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3800--3843; h) E. Iglesia, *Appl. Catal. A* **1997**, *161*, 59--78; i) O. M. Yaghi, G. M. Li, H. L. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703--706; j) R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 311--312; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 319--320; k) J. L. G. Fierro, *Catal. Lett.* **1993**, *22*, 67--91.

- [266] G. M. Schwab, *Handbuch der Katalyse*, Springer, Wien, **1941**.
- [267] a) C. E. Chan Thaw, F. Garin, R. Schlögl, F. C. Jentoft, unveröffentlichte Ergebnisse; b) Z. Paál, A. Wootsch, R. Schlögl, U. Wild, *Appl. Catal. A* **2005**, *282*, 135--145; c) R. Quinn, T. A. Dahl, B. A. Toseland, *Appl. Catal. A* **2004**, *272*, 61--68; d) C. Glasson, C. Geantet, M. Lacroix, F. Labruyere, P. Dufresne, *J. Catal.* **2002**, *212*, 76--85; e) B. S. Klose, F. C. Jentoft, P. Joshi, A. Trunschke, R. Schlögl, I. R. Subbotina, V. B. Kazansky, *Catal. Today* **2006**, *116*, 121--131; f) B. S. Klose, F. C. Jentoft, R. Schlögl, *J. Catal.* **2005**, *233*, 68--80; g) A. Barański, A. Kotarba, J. M. Łagan, A. Pattek-Janczyk, E. Pyrczak, A. Reizer, *Appl. Catal. A* **1994**, *112*, 13--36.
- [268] a) Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 68--89; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 70--92; b) C. Giordano, M. Antonietti, *Nano Today* **2011**, *6*, 366--380; c) M. M. Titirici, A. Thomas, S. H. Yu, J. O. Muller, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4205--4212; d) J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, C. Hess, U. Wild, R. Schlögl, M. Niederberger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3541--3551.
- [269] F. Schüth, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3184--3195.
- [270] a) S. Kaluza, M. Behrens, N. Schiefenhovel, B. Kniep, R. Fischer, R. Schlögl, M. Muhler, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 189--199; b) M. Behrens, A. Furche, I. Kasatkin, A. Trunschke, W. Busser, M. Muhler, B. Kniep, R. Fischer, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 816--818; c) W. Xia, D. S. Su, R. Schlögl, A. Birkner, L. Ruppel, C. Wöll, J. Qian, C. Liang,

- G. Marginean, W. Brandl, M. Muhler, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5737--5742; d) M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy, I. Kassatkine, J. Urban, H. Wilmes, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3815--3817; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3945--3947.
- [271] a) R. Schlögl in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 2501--2575; b) R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2004--2008; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2050--2055.
- [272] A. Vojvodic, A. J. Medford, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. S. Khan, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *598*, 108--112.
- [273] a) F. Schüth, L. Baumes, F. Clerc, D. Demuth, D. Farrusseng, J. Llamas-Galilea, C. Klanner, J. Klein, A. Martinez-Joaristi, J. Procelewska, M. Saupe, S. Schunk, M. Schwickardi, W. Strehlau, T. Zech, *Catal. Today* **2006**, *117*, 284--290; b) K. Jähnisch, V. Hessel, H. Lowe, M. Baerns, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 406--446; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 410--451.
- [274] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1935--1947.
- [275] D. Widmann, R. J. Behm, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 740--749.
- [276] J. M. Thomas, *Faraday Discuss.* **1996**, *105*, 1--31.
- [277] a) J. K. Nørskov, P. Stoltze, *Surf. Sci.* **1987**, *189/190*, 91--105; b) S. Dahl, A. Logadottir, C. J. H. Jacobsen, J. K. Nørskov, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 19--29; c) S.

- Piccinin, S. Zafeiratos, C. Stampfl, T. W. Hansen, M. Havecker, D. Teschner, V. I. Bukhtiyarov, F. Girgsdies, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 035503.
- [278] a) T. F. Jaramillo, K. P. Jorgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, *Science* **2007**, *317*, 100--102; b) K. Reuter, C. Stampfl, M. V. Ganduglia-Pirovano, M. Scheffler, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *352*, 311--317; c) V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Norskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2897--2901; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2963--2967; d) T. H. Rod, A. Logadottir, J. K. Norskov, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5343--5347; e) J. Greeley, J. K. Norskov, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1590--1598; f) J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. B. Chorkendorff, J. K. Norskov, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 909--913.
- [279] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2002**, *21*, 79--88.
- [280] a) F. Cavani, J. H. Teles, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 508--534; b) F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* **2007**, *127*, 113--131.
- [281] a) W. D. Pyrz, D. A. Blom, T. Vogt, D. J. Buttrey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2788--2791; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2830--2833; b) P. DeSanto, Jr., D. J. Buttrey, R. K. Grasselli, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, Jr., B. H. Toby, T. Vogt, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 152--165.
- [282] a) W. Zhang, A. Trunschke, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6084--6089; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6220--6225; b) A. Celaya Sanfiz, T. W. Hansen, D. Teschner, P. Schnörch, F. Girgsdies, A. Trunschke, R.

- Schlögl, M. H. Looi, S. B. A. Hamid, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1912--1921.
- [283] R. Naumann d'Alnoncourt, L. I. Csepei, M. Havecker, F. Girgsdies, M. E. Schuster, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* **2014**, *311*, 369--385.
- [284] a) M. Abon, K. E. Bere, A. Tuel, P. Delichere, *J. Catal.* **1995**, *156*, 28--36; b) G. Centi, *Catal. Today* **1993**, *16*, 5--26; c) E. Bordes, *Catal. Today* **1993**, *16*, 27--38; d) N. H. Batis, H. Batis, A. Ghorbel, J. C. Vedrine, J. C. Volta, *J. Catal.* **1991**, *128*, 248--263; e) M. G. Willinger, D. S. Su, R. Schlögl, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 155118; f) H. Bluhm, M. Hävecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, A. Liskowski, R. Schlögl, D. S. Su, *Top. Catal.* **2003**, *23*, 99--107; g) M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. W. Mayer, M. Fait, H. Bluhm, R. Schlögl, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2002**, *125*, 79--87.
- [285] W. S. Dong, J. K. Bartley, N. F. Dummer, F. Girgsdies, D. S. Su, R. Schlögl, J. C. Volta, G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3214--3220.
- [286] a) M. Conte, G. Budroni, J. K. Bartley, S. H. Taylor, A. F. Carley, A. Schmidt, D. M. Murphy, F. Girgsdies, T. Ressler, R. Schlögl, G. J. Hutchings, *Science* **2006**, *313*, 1270--1273; b) M. Hävecker, R. W. Mayer, A. Knop-Gericke, H. Bluhm, E. Kleimenov, A. Lisowski, D. S. Su, R. Follath, F. G. Requejo, D. F. Ogletree, M. Salmeron, J. A. Lopez-Sanches, J. K. Bartley, G. J. Hutchings, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4587--4596.
- [287] a) T. Okuhara, M. Misono, *Catal. Today* **1993**, *16*, 61--67; b) A. Brückner, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 133--139.

- [288] G. W. Coulston, S. R. Bare, H. Kung, K. Birkeland, G. K. Bethke, R. Harlow, N. Herron, P. L. Lee, *Science* **1997**, *275*, 191--193.
- [289] a) M. Hävecker, M. Cavalleri, R. Herbert, R. Follath, A. Knop-Gericke, C. Hess, K. Hermann, R. Schlögl, *Phys. Status Solidi B* **2009**, *246*, 1459--1469; b) E. Kleimenov, H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, A. Pestryakov, D. Teschner, J. A. Lopez-Sanches, J. K. Bartley, G. Hutchings, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2005**, *575*, 181--188; c) M. Hävecker, N. Pinna, K. Weiß, H. Sack-Kongehl, R. E. Jentoft, D. Wang, M. Swoboda, U. Wild, M. Niederberger, J. Urban, D. S. Su, R. Schlögl, *J. Catal.* **2005**, *236*, 221--232.
- [290] a) S. Ieda, S. Phiyanalimat, S.-I. Komai, T. Hattori, A. Satsuma, *J. Catal.* **2005**, *236*, 304--312; b) V. V. Guliants, S. A. Holmes, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *175*, 227--239.
- [291] a) V. V. Guliants, J. B. Benziger, S. Sundaresan, I. E. Wachs, J. M. Jehng, J. E. Roberts, *Catal. Today* **1996**, *28*, 275--295; b) V. V. Guliants, J. B. Benziger, S. Sundaresan, N. Yao, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 379--386.
- [292] F. Cavani, S. Ligi, T. Monti, F. Pierelli, F. Trifirò, S. Albonetti, G. Mazzoni, *Catal. Today* **2000**, *61*, 203--210.
- [293] H. Molero, B. F. Bartlett, W. T. Tysoe, *J. Catal.* **1999**, *181*, 49--56.
- [294] S. Azad, M. Kaltchev, D. Stacchiola, G. Wu, W. T. Tysoe, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3107--3115.
- [295] a) A. Mastalir, Z. Kiraly, *J. Catal.* **2003**, *220*, 372--381; b) A. Sarkany, A. H. Weiss, L. Guzzi, *J. Catal.* **1986**,

- 98, 550--553; c) L. H. Dubois, D. G. Castner, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5234--5240; d) G. C. Bond, D. A. Dowden, N. Mackenzie, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54, 1537--1546.
- [296] P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12449--12466.
- [297] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sorensen, C. H. Christensen, J. K. Norskov, *Science* **2008**, 320, 1320--1322.
- [298] a) A. A. Lamberov, S. R. Egorova, I. R. Il'yasov, K. K. Gil'manov, S. V. Trifonov, V. M. Shatilov, A. S. Ziyatdinov, *Kinet. Catal.* **2007**, 48, 136--142; b) N. A. Khan, A. Uhl, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **2006**, 600, 1849--1853.
- [299] a) D. Teschner, J. Borsodi, Z. Kis, L. Szentmiklósi, Z. Révay, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, M. Scheffler, D. Torres, P. Sautet, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 2293--2299; b) D. Teschner, Z. Revay, J. Borsodi, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Milroy, S. D. Jackson, D. Torres, P. Sautet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9274--9278; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9414--9418.
- [300] a) M. Armbrüster, R. Schlögl, Y. Grin, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, 15, 034803--034821; b) R. Leary, Z. Saghi, M. Armbruster, G. Wowsnick, R. Schlögl, J. M. Thomas, P. A. Midgley, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 13343--13352; c) M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklosi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, Y. Grin, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 690--693; d) M.

- Armbrüster, M. Behrens, F. Cinquini, K. Föttinger, Y. Grin, A. Haghofer, B. Klotzer, A. Knop-Gericke, H. Lorenz, A. Ota, S. Penner, J. Prinz, C. Rameshan, Z. Revay, D. Rosenthal, N. Rupprechter, P. Sautet, R. Schlögl, L. D. Shao, L. Szentmiklosi, D. Teschner, D. Torres, R. Wagner, R. Widmer, G. Wowsnick, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1048--1063; e) K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. Venkov, L. Szentmiklósi, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1784--1792; f) K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. V. Venkov, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, R. Schlögl, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 420--427.
- [301] a) J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbrüster, R. Giedigleit, R. E. Jentoft, U. Wild, Y. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2008**, *258*, 219--227; b) J. Osswald, R. Giedigkeit, R. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Y. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2008**, *258*, 210--218.
- [302] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Behrens, D. Teschner, Y. Grin, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14745--14747.
- [303] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T. Venkov, L. Szentmiklósi, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Y. Grin, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1784--1792.
- [304] D. Rosenthal, R. Widmer, R. Wagner, P. Gille, M. Armbrüster, Y. Grin, R. Schlögl, O. Groening, *Langmuir* **2012**, *28*, 6848--6856.
- [305] M. Armbrüster, K. Kovnir, Y. Grin, R. Schlögl, in *Complex Metallic Alloys. Fundamentals and Applications*,

- Vol. XXIV (Hrsg.: J.-M. Dubois, E. Belin-Ferré), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 395--397.
- [306] A. Ota, J. Kröhnert, G. Weinberg, I. Kasatkin, E. L. Kunkes, D. Ferri, F. Girgsdies, N. Hamilton, M. Armbrüster, R. Schlögl, M. Behrens, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2048--2059.
- [307] R. Leary, Z. Saghi, M. Armbrüster, G. Wowsnick, R. Schlögl, J. Thomas, P. Midgley, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13343--13352.
- [308] M. Bauer, R. Schoch, L. Shao, B. Zhang, A. Knop-Gericke, M. Willinger, R. Schlögl, D. Teschner, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22375--22385.
- [309] a) R. Schlögl, K. Noack, H. Zbinden, A. Reller, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 627--679; b) J. Rajaram, P. S. Narula, H. P. S. Chawla, S. Dev, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2315--2322; c) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446--450.
- [310] L. Shao, B. S. Zhang, W. Zhang, D. Teschner, F. Girgsdies, R. Schlögl, D. S. Su, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14962--14966.
- [311] S. Schauer mann, N. Nilius, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1673--1681.
- [312] A. Trunschke in *Nanostructured Catalysts: Selective Oxidations*, The Royal Society of Chemistry, London, **2011**, S. 56--95.
- [313] a) A. Vojvodic, F. Calle-Vallejo, W. Guo, S. Wang, A. Toftelund, F. Studt, J. I. Martinez, J. Shen, I. C. Man, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen,

- J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 244509; b) R. A. van Santen, M. Neurock, S. G. Shetty, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2005--2048.
- [314] a) H.-Y. Su, Y. Gorlin, I. C. Man, F. Calle-Vallejo, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14010--14022; b) R. R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaud, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat, *Appl. Catal. A* **2002**, *227*, 83--96; c) S. Wang, V. Petzold, V. Tripkovic, J. Kleis, J. G. Howalt, E. Skulason, E. M. Fernandez, B. Hvolbaek, G. Jones, A. Toftelund, H. Falsig, M. Bjorketun, F. Studt, F. Abild-Pedersen, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, T. Bligaard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20760--20765.
- [315] a) J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 937--943; b) C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10757--10816; c) J. Greeley, M. Mavrikakis, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 810--815.
- [316] A. J. Medford, J. Wellendorff, A. Vojvodic, F. Studt, F. Abild-Pedersen, K. W. Jacobsen, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Science* **2014**, *345*, 197--200.
- [317] a) J. J. Mortensen, L. B. Hansen, B. Hammer, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **1999**, *182*, 479--488; b) L. M. Aparicio, J. A. Dumesic, H. Topsøe, M. Boudart, J. K. Nørskov, *Ammonia synthesis kinetics: surface chemistry, rate expressions, and kinetic analysis*, J. C. Baltzer AG, **1994**.
- [318] a) F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, *J. Catal.* **1977**, *49*, 18--41; b) F. Boszo, G. Ertl, M. Weiss, *J. Catal.* **1977**, *50*, 519--529; c) S. R. Bare, D. R. Strongin, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4726--4729.

- [319] a) A. Vojvodic, J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 25--32; b) Q. Ge, M. Neurock, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *358*, 377--382; c) A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *115*, 421--429.
- [320] S. G. Wang, B. Temel, J. A. Shen, G. Jones, L. C. Grabow, F. Studt, T. Bligaard, F. Abild-Pedersen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 370--373.
- [321] a) J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 156801; b) S. Zafeirotos, S. Piccinin, D. Teschner, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1787--1801; c) T. Contant, A. M. Karim, V. Lebarbier, Y. Wang, F. Girgsdies, R. Schlögl, A. Datye, *J. Catal.* **2008**, *257*, 64--70; d) J. A. Rodriguez, M. Kuhn, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 381--389; e) R. Schlögl, G. Loose, M. Wesemann, A. Baiker, *J. Catal.* **1992**, *137*, 139--157; f) A. Baiker, D. Gasser, J. Lenzner, A. Reller, R. Schlögl, *J. Catal.* **1990**, *126*, 555--571.
- [322] a) P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. F. Yu, Z. C. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 454--460; b) A. Logadottir, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **2001**, *489*, 135--143; c) J. M. Schultz, *J. Catal.* **1972**, *27*, 64--69.
- [323] A. J. Medford, A. C. Lausche, F. Abild-Pedersen, B. Temel, N. C. Schjodt, J. K. Nørskov, F. Studt, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 135--142.

- [324] J. S. Hummelshøj, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 272--274; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 278--280.
- [325] a) M. Armbrüster, M. Behrens, F. Cinquini, K. Föttinger, Y. Grin, A. Haghofer, B. Klötzer, A. Knop-Gericke, H. Lorenz, A. Ota, S. Penner, J. Prinz, C. Rameshan, Z. Revay, D. Rosenthal, N. Rupprechter, P. Sautet, R. Schlögl, L. Shao, L. Szentmiklosi, D. Teschner, D. Torres, R. Wagner, R. Widmer, G. Wowsnick, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1048--1063; b) D. Teschner, J. Borsodi, Z. Kis, L. Szentmiklosi, Z. Revay, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Torres, P. Sautet, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2293--2299.
- [326] V. Viswanathan, H. A. Hansen, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1654--1660.
- [327] a) P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2770--2778; b) S. Koh, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12624--12625.
- [328] I. C. Man, H. Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martinez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1159--1165.
- [329] a) A. A. Topalov, I. Katsounaros, M. Auinger, S. Cherevko, J. C. Meier, S. O. Klemm, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12613--12615; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12782--12785; b) K. Schlögl, K. J. J. Mayrhofer, M. Hanzlik, M. Arenz, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *662*, 355--360.

- [330] X. G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1038--1041.
- [331] K. H. Schwarz, P. Blaha in *Fifth World Congress on Computational Mechanics* (Hrsg.: H. A. Mang, F. G. Rammerstorfer, J. Eberhardsteiner), Proceedings, Vienna, **2002**.
- [332] M. Saeys, M. F. Reyniers, J. W. Thybaut, M. Neurock, G. B. Marin, *J. Catal.* **2005**, *236*, 129--138.
- [333] F. J. Melendez, A. Degollado, M. E. Castro, N. A. Caballero, J. A. Guevara-Garcia, T. Scior, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *420*, 149--158.
- [334] a) J. Wang, C. Y. Fan, K. Jacobi, G. Ertl, *Surf. Sci.* **2001**, *481*, 113--118; b) Y. D. Kim, H. Over, G. Krabbes, G. Ertl, *Top. Catal.* **2001**, *14*, 95--100; c) H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl, *Science* **2000**, *287*, 1474--1476; d) D. W. Goodman, C. H. F. Peden, M. S. Chen, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, L124--L126; e) F. M. Hoffmann, M. D. Weisel, C. H. F. Peden, *Surf. Sci.* **1991**, *253*, 59--71.
- [335] a) K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 045407; b) K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 165403.
- [336] D. Rosenthal, F. Girgsdies, O. Timpe, G. Weinberg, R. Schlögl, *Z. Phys. Chem.* **2011**, *225*, 57--68.
- [337] R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeirotos, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, L. Gregoratti, A. Barinov, M. Kiskinova in *Nanostructured Catalysts: Selective Oxidation*,

Vol. 19 (Hrsg.: C. Hess, R. Schlögl), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2011**, S. 248--265.

- [338] a) T. C. R. Rocha, M. Havecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *J. Catal.* **2014**, *312*, 12--16; b) Y. Lei, F. Mehmood, S. Lee, J. Greeley, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, R. J. Meyer, P. C. Redfern, D. Teschner, R. Schlögl, M. J. Pellin, L. A. Curtiss, S. Vajda, *Science* **2010**, *328*, 224--228; c) D. S. Su, T. Jakob, T. W. Hansen, D. Wang, R. Schlögl, B. Freitag, S. Kujawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5005--5008; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5083--5086; d) V. I. Bukhtiyarov, A. I. Nizovskii, H. Bluhm, M. Hävecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *J. Catal.* **2006**, *238*, 260--269; e) V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Kinet. Catal.* **2003**, *44*, 432--440; f) V. I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, V. V. Kaichev, A. Knop-Gericke, R. W. Mayer, R. Schlögl, *Phys. Rev. B* **2000**, *67*, 235422; g) Y. Uchida, X. Bao, K. Weiss, R. Schlögl, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1998**, *401*, 469--475; h) T. Schedel-Niedrig, X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, *Ber. Bunsen-Ges.* **1997**, *101*, 994--1006; i) X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, Y. Uchida, G. Lehmppfuhl, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 171--183; j) B. Pettinger, X. Bao, I. Wilcock, M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 85--86; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 113--115; k) X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1993**, *22*, 215--225; l) A. Nagy, G. Mestl, *Appl. Catal. A* **1999**, *188*, 337--353; m) R. B. Grant, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **1984**, *146*, 256--268; n) C. Backx, C. P. M. Degroot, P. Biloen, W. M. H. Sachtler, *Surf. Sci.* **1983**,

- 128, 81--103; o) R. W. Joyner, M. W. Roberts, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *60*, 459--462.
- [339] T. E. Jones, T. C. R. Rocha, A. Knop-Gericke, C. Stampfl, R. Schlögl, S. Piccinin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9002--9014.
- [340] A. J. Nagy, G. Mestl, R. Schlögl, *J. Catal.* **1999**, *188*, 58--68.
- [341] a) W. X. Li, C. Stampfl, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 045407; b) W. X. Li, C. Stampfl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 066104.
- [342] a) C. Rehren, M. Muhler, X. Bao, R. Schlögl, G. Ertl, *Z. Phys. Chem.* **1991**, *174*, 11--52; b) L. Lefferts, J. G. Vanommen, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* **1987**, *34*, 329--339; c) L. Lefferts, J. G. Vanommen, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* **1987**, *31*, 291--308; d) L. Lefferts, J. G. Vanommen, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* **1986**, *23*, 385--402.
- [343] a) P. J. Van den Hoek, E. J. Baerends, R. A. Vansanten, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6469--6475; b) C. Backx, J. Moolhuysen, P. Geenen, R. A. Vansanten, *J. Catal.* **1981**, *72*, 364--368.
- [344] V. I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, V. V. Kaichev, A. Knop-Gericke, R. W. Mayer, R. Schlögl, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 235422.
- [345] S. Linic, J. Jankowiak, M. A. Barteau, *J. Catal.* **2004**, *224*, 489--493.
- [346] a) N. Schweitzer, H. Xin, E. Nikolla, J. T. Miller, S. Linic, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 348--356; b) P. Christopher, S. Linic, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 78--83.

- [347] a) S. Zander, E. L. Kunkes, M. E. Schuster, J. Schumann, G. Weinberg, D. Teschner, N. Jacobsen, R. Schlögl, M. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6536--6540; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6664--6669; b) J. T. Kozlowski, M. Behrens, R. Schlögl, R. J. Davis, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1989--1997; c) S. Kaluza, M. Behrens, N. Schiefenhövel, B. Kniep, R. Fischer, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 189--199.
- [348] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J. O. Muller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893--4908.
- [349] a) T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1765--1772; b) G. Jones, J. G. Jakobsen, S. S. Shim, J. Kleis, M. P. Andersson, J. Rossmeisl, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, S. Helveg, B. Hinnemann, J. R. Rostrup-Nielsen, I. Chorkendorff, J. Sehested, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2008**, *259*, 147--160.
- [350] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2333--2336; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2467--2470.
- [351] S. B. Abd Hamid, R. Schlögl, H. J. Fecht, M. Werner in *The Nano-Micro Interface: Bridging the Micro and Nano Worlds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 139--150.
- [352] a) A. Guram, A. Hagemeyer, C. G. Lugmair, H. W. Turner, A. F. Volpe, Jr., W. H. Weinberg, K. Yaccato, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 215--230; b) L. Chen, E. G. Derouane, J. C. Vedrine, *Appl. Catal. A* **2004**, *270*, 157--163.
- [353] a) A. Tompos, J. L. Margitfalvi, L. Vegvari, A. Hagemeyer, T. Volpe, C. J. Brooks, *Top. Catal.* **2010**, *53*,

- 100--107; b) M. Woodhouse, B. A. Parkinson, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 197--210.
- [354] a) C. Baltès, S. Vukojevic, F. Schüth, *J. Catal.* **2008**, *258*, 334--344; b) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317--321.
- [355] W. D. Pyrz, D. A. Blom, N. R. Shiju, V. V. Guliants, T. Vogt, D. J. Buttrey, *Catal. Today* **2009**, *142*, 320--328.
- [356] a) B. Cormary, F. Dumestre, N. Liakakos, K. Soulantica, B. Chaudret, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12546--12553; b) U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1387--1388.
- [357] J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1673--1691; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1735--1753.
- [358] R. Schlögl, Carbon in Catalysis in *Advances in Catalysis, Vol. 56* (Hrsg.: B. C. Gates, F. C. Jentoft), Elsevier, Amsterdam, **2013**, S. 103--185.

Abbildung 1 Dimensionen in der Katalyse: A) Änderung der Energie (E) eines katalytischen Systems über die Reaktionskoordinate (RC) für wesentliche Teilschritte: Tm: Transport makroskopisch, Tp: Transport in Poren oder Solvathüllen, Ch: Chemisorption, AC: Aktivierung (Dissoziation), Re: Reaktion, De: Desorption, Dissoziation. Die rot dargestellten Energieänderungen deuten Wirkungen der Reaktion auf das aktive Zentrum an, das hier als adaptiv angenommen wurde. B) Raum-zeitliche Skalen für einen heterogen katalytischen Prozess: blau: die molekulare Reaktion, rot:

chemische Dynamik am Katalysator, grün: Transportprozesse der Reaktanten. Die senkrechten Balken geben die gebräuchlichen sprachlichen Bezeichnungen für die räumlichen Dimensionen wieder.

Abbildung 2 Ein einfaches Reaktionsnetzwerk für die Aktivierung von Sauerstoff. Wasserstoff und ein nicht genannter Elektronendonator werden dazu benötigt. Rot bezeichnet die formale Oxidationsstufe -1 und blau die Stufe -2.

Abbildung 3 Die wissenschaftliche Aktivität in der oxidativen Kupplung von Methan (OCM) als Funktion der Zeit. Im unteren Schaubild sind die erfolgreichen Katalysatoren in einem Umsatz-Selektivitäts-Diagramm aufgetragen.^[71]

Abbildung 4 EPR-Spektren (X-Band) von MgO nach Ausheizen im Vakuum bei 1073 K. Die Messung erfolgte bei 77 K. Für Spektrum (a) wurde nur Sauerstoff (50 mbar) zugefügt, für Spektrum (b) wurden Sauerstoff und Methan zugegeben. Es lassen sich drei unterschiedliche axial anisotrope Umgebungen für das Hyperoxidradikal erkennen.

Abbildung 5 Sehr vereinfachtes Reaktionsnetzwerk für die Aktivierung von Methan über MgO. Die zweimalige Anführung von "CH₃" dient der Übersichtlichkeit und hat keinen mechanistischen Grund.

Abbildung 6 A) Modell einer Stufe auf der (100)-Fläche von MgO. Die Sauerstoffionen (rot) sind in realistischer Größe relativ zu den Mg²⁺-Ionen (grau) dargestellt. Der Einschub zeigt zum Vergleich eine polare (111)-Stufe. B) IR-Transmissionsspektrum von MgO nach Adsorption von Methan

(durchgezogen) und nach Koadsorption von Methan und CO (gestrichelt) (Messtemperatur 77 K, Adsorptionsdruck 5 mbar). Die Schemata geben die Bindungsverhältnisse der Adsorbate wieder. C) Aberrationskorrigiertes TEM-Bild eines MgO-Nanopartikels.

Abbildung 7 Korrelation der Verbrauchsraten von Methan sowie der Bildungsraten der C₂-Zielprodukte mit der Fläche der Absorptionsbande des IR-Spektrums von CO bei 2147 cm⁻¹, das aus einer Zerlegung der komplexen Bandenform gewonnen wurde. Überschneidungen mit den Absorptionen anderer Anordnungen von CO auf MgO-Defekten bestimmen weitgehend die Fehler.

Abbildung 8 Zwischenstufen der Aktivierung von Methan an MgO: (1) an einer freien (100)-Stufe, (2) an einer O-terminierten (111)-Stufe. Die Hydroxylierung dort wurde nicht gezeichnet.

Abbildung 9 Nanopartikel von Metallen weisen teilweise exponierte Atome auf. A) Modell aktiver Zentren^[102] von Taylor. B--F) Aberrationskorrigierte TEM-Bilder von Nanopartikeln aus Kupfer. Teilbild (B) zeigt eine freie Oberfläche. Die "Unschärfe" der terminierenden Atome stammt von der Stimulierung während der TEM-Beobachtung. C--F) Vergrößerungsreihe an einem Nanopartikel (grün umrandet in (C)), das unterschiedliche Formen von Defekten innerhalb eines Teilchens aufweist.

Abbildung 10 Struktur-Funktions-Beziehung für Cu-Nanopartikel. A) Katalytische Aktivität bei 483 K (blau) und 523 K (rot) im stationären Zustand für ein stöchiometrisches Reaktantengemisch bei 60 bar Druck als [Masse Methanol/Masse

Katalysator \times Cu-Oberfläche] in willkürlichen Einheiten. Wäre die Cu-Oberfläche die steuernde Größe, würde sich eine Parallele zur x-Achse ergeben. B) HR-TEM eines Cu-Nanopartikel im Inneren zur Abbildung der Verschiebungen in der Stapelfolge der Atome. Die rote Strecke gibt die Versetzung einer Atomreihe relativ zu ihrer Sollposition durch den Stapelfehler an. C) Stapelfehler bewirken eine Änderung der Oberflächeterminierung in Cu-Nanopartikeln. Drei Zwillingsgrenzen (gelb) verändern jeweils die Oberflächenorientierung (rot: (100), blau: (110), grün (111)). Nach Lit. [56e].

Abbildung 11 Katalytisches Ätzen in mesoskopischen Dimensionen (im SEM). A--C) Silber in der Oxidationskatalyse. Die Partikel aus (A) sind nach 100 h Betrieb in der Epoxidation von Ethen bei 523 K vollständig miteinander versintert. Teilbild (B) zeigt die Bildung von Kristallfacetten durch Transport von Volumenatomen an: Die kleinen hellen Objekte sind Partikel von ursprünglich im Volumen gelösten Verunreinigungen,^[125] die als Oxide segregieren. C) Einkristalline Kugel, die verdeutlicht, dass katalytisches Ätzen struktursensitiv ist und nicht auf (111)-Flächen angreift. Die hellen Objekte sind umgelagertes Silber Metall. D) Platin ebenfalls nach der Methanoxidation. Siehe Lit. [126]. Man beachte die unterschiedlichen Orientierungen der Körner, die sich in der Richtung der darauf erkennbaren (111)-Facetten ausdrücken.

Abbildung 12 Sehr einfache Darstellung der Schritte einer heterogenen Reaktion nach dem Standardmodell. Die Schritte (1)--(4) sind in der Aufsicht auf eine geordnete Oberfläche

aus zwei Atomsorten mit einer monoatomaren Stufe gezeigt. Sie stellen dar: (1) molekulare Adsorption, (2) Inselbildung, (3) Diffusion zum aktiven Zentrum, (4) Dissoziation. Die Schritte (5)–(7) sind im Querschnitt durch die Oberfläche gezeigt. Reaktant ist ein zweiatomiges Molekül (grün-blau). Sie stellen dar: Reaktion (A) Desorption des Produkts, Reaktion (B) Desorption eines Produkts und Bildung einer Oberflächenverbindung des anderen Produkts, (C) Desorption eines Produkts und Bildung einer Subsurface-Verbindung mit dem anderen Produkt.

Abbildung 13 STM-Bild des Zerfalls von 0.3 L NO auf Ru(0001) bei 300 K nach 30 min Reaktionszeit. Die dunkle Line stellt in Aufsicht eine monoatomare Stufe dar. Aus Lit. [132c].

Abbildung 14 Zur Untersuchung der Dehydrierung von EB zu ST. A) Mikroreaktor für die Untersuchung von Einkristallen. B) LEED-Bilder (75 eV) einer $\text{Fe}_2\text{O}_3(111)$ -Fläche vor (oben) und nach (unten) einer Reaktion bei 873 K mit EB. C) Änderung der Geschwindigkeit des EB-Verbrauches über die Zeit an einem einkristallinen Fe_2O_3 -Katalysator; (1) nur mit EB und Wasser (1:10), (2) mit EB und Sauerstoff (1:10:0.5). D) Wie (C) mit einem polykristallinen Fe_2O_3 -Katalysator (Fotographie).

Abbildung 15 Einflussfaktoren, die den Bedeckungsgrad eines Stoffes in einer heterogenen Reaktion im Grenzfall des Hochleistungsumsatzes kontrollieren.

Abbildung 16 Eine realitätsnahe Beschreibung der Rückkopplungen zwischen der Materialchemie eines heterogenen Katalysators und seiner Funktion. Die Farbgebung unterscheidet Ebenen der Chemie und ist im Text erläutert.

Abbildung 17 Unterschiedliche dynamische Steuerelemente wirken auf einen heterogenen Katalysator in unterschiedlichen Dimensionen von Raum und Zeit. Siehe auch Abbildung 1.

Abbildung 18 Elektronenmikroskopische Aufnahmen aktivierter Metallkatalysatoren. Man blickt auf zweidimensionale Projektionen von Säulen aus Atomreihen. Das "Rauschen" stammt von Strukturelementen, die nicht aus den Säulen der Hauptkomponente gebildet werden (Promotoren). A) Eisen mit Promotoren für die Ammoniaksynthese, B) Kupfer mit ZnO für die Methanolsynthese. Bild (A) stellt ein Plättchen aus Eisenmetall in [010]-Orientierung dar, das zahlreiche Baufehler enthält und von Inseln von Promotoroxiden (K, Ca, Al) bedeckt ist, die um die Randfläche eine "Kruste" bilden. Das Kupferteilchen ist verzwillingt und weist mehrere Facetten und interne Gitterbaufehler auf. Es wird gestützt und umhüllt von ZnO, das eine sehr dünne Schicht im oberen Teil bildet und dort als graphitisches ZnO^[13a] vorliegt, während im mineralischen Trennteil im unteren Bildteil vor allem defektiertes ZnO in Zinkblendestruktur vorliegt. Die Strukturen wurden jeweils durch EELS und Analyse der Fourier-Transformierten der Gitterstrukturen zugeordnet. Die Proben wurden in einem Nanoreaktor erzeugt und unter Luftausschluss in das Mikroskop eingebracht.

Abbildung 19 Schema des wissensbasierten Katalyseansatzes. Die Pfeile deuten die Arbeitsabfolge an, die mehrfach durchlaufen werden muss, um zu einer insgesamt günstigen Lösung zu gelangen. Die Farbgebung deutet die interdisziplinäre Kooperation an, die am produktivsten in Teamarbeit erledigt wird. Wichtig scheint, dass die Seite der

Realisierung durch Verfahrenstechnik von Anfang an eingebunden ist, um kritische Parameter des Verfahrens mit der Reaktionsentwicklung frühest möglich abzustimmen. Sehr unproduktiv ist die oft übliche sequentielle Bearbeitung aus Synthese und Testung, welche die anderen Disziplinen erst "zur Hilfe" ruft, wenn man keine unmittelbare Verbesserung der Leistung in der Reaktion mehr erreicht. Nicht gezeichnet ist die ständige Begleitung durch ökonomische Betrachtungen, welche die sich ständig ändernden Umfeldbedingungen und Unternehmensziele im Hinblick auf die Realisierung im Auge hat.

Abbildung 20 Ausbildung der aktiven Phase am Katalysator MoVNbTeO_x in der Reaktion von Propan mit Sauerstoff zu Acrylsäure. A) Entwicklung der relativen Anteile der verschiedenen Kationen im Volumen und in der Terminierungsschicht (Photoemission bei 620 eV kin. Energie) in verschiedenen Umgebungen.^[61] B) Auswahl von morphologischen Daten: Die Nadeln der Kristalle weisen entlang der (001)-Wachstumsachse zahlreiche Stufen auf. Lange Nadeln^[210b] weisen eine wesentliche höhere Selektivität (60%) zum Zielprodukt auf als kurze (5%). C) Die Einwirkung von Wasserdampf führt zur Bildung einer fünfwertigen Vanadiumspezies an der äußeren Oberfläche, während das vierwertige Vanadium in den tieferen Schichten vorkommt und nicht auf Wasser reagiert. Über eine Reaktionszeit von 10 h unter 1 mbar Reaktionsdruck wird der Anteil der V⁵⁺-Phase größer. Zugleich verbessert sich die Ausbeute an Acrylsäure (AA). Die Elementkonzentration in der segregierten Terminierungsschicht bleibt dagegen unverändert.^[61]

Abbildung 21 Einige Beobachtungen^[300a] zum Einsatz von A) Pd, B) PdGa und C, D) Pd₂Ga als Katalysatoren für die selektive Hydrierung von C₂H₂ zu C₂H₄. A) In-situ-Pulverröntgendaten (Ausschnitt im Bereich der Pd(111)-Reflexes) von ca. 4 nm großen Pd-Teilchen auf Kohlenstoffnanoröhren: a) frischer Katalysator in He bei 300 K, b) in Wasserstoff (4%) bei 400 K, c) in Acetylen (2%)/Wasserstoff (4%) bei 400 K, d) wie (c) bei 503 K, e) in Stickstoff bei 503 K. Die blauen Linien zeigen Reflexlagen des reinen Pd, die rote Linie die Verschiebung für β -PdH, die Reflexe dazwischen zeigen die Bildung von PdC_x.^[310] B) Temperaturprogrammierte Desorption von CO von Einkristallen der (111)-Orientierung von Pd, Pt und PdGa in zwei Terminierungen. C) XPS von Pd- und Pd₂Ga-Nanopartikeln auf Kohlenstoffnanoröhren: a) Pd in 0.2 mbar He, b) Pd₂Ga in 0.2 mbar He, c) Pd₂Ga in 0.2 mbar H₂. Es bildet sich keine Hydridphase für die intermetallische Verbindung. D) TEM- und EDX-Analyse von Pd₂Ga auf Kohlenstoffnanoröhren. Das TEM-Bild verdeutlicht die gute Verankerung des kristallinen Pd₂Ga, die EDX-Analyse die Homogenität der Elementverteilung.^[225]

Abbildung 22 Beziehung zwischen den Barrierenhöhen für die Aktivierung eines Reaktanten und der Stärke seiner Wechselwirkung mit einer Reihe von aktiven Phasen (oben) und der Reaktionsgeschwindigkeit der zugehörigen katalytischen Umsetzung (unten). Die Verhältnisse sind für zwei Reaktanten (rot, schwarz) gezeigt. Das rote Feld deutet Bereiche des Materialdeskriptors (D_{mat}) von zu starker Bindung des Reaktanten an den Katalysator an, das grüne Feld Bereiche von zu schwacher Wechselwirkung. E_{Rea} ist die Reaktionsenthalpie

des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses, E_A ist seine Aktivierungsbarriere.

Abbildung 23 Einige experimentelle Befunde zu Silber als Oxidationskatalysator. A) Stadien der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Silber ab ca. 423 K. a) Adsorption und Rekonstruktion, b) Oberflächenoxid und erleichterte Defektbildung, c) wie (b) plus elektrophiler Sauerstoff durch Subsurface-Sauerstoffeinbau, d) Oberflächenoxid. Der Prozess des Einbaus von Sauerstoff in das Volumen ohne Bildung eines Oxids geht erheblich weiter bei etwa 723 K, wobei sich nur noch wenig adsorbierter Sauerstoff an der Oberfläche aufhält. B) XP-Spektren (O1s) von Silber in 0.5 mbar Sauerstoff: unten 2 h 423 K, Mitte 30 min 723 K, oben 5 h 723 K. C) XPS-Serie (O1s) der Desorption von Sauerstoff aus dem Zustand (c) der Abbildung (B). D) XP-Spektren (O1s) von Silberpartikeln (100 nm) in Sauerstoff und Ethylen (1:2, 0.5 mbar) bei 503 K für die angegebenen Zeiten. E) Korrelation des Mengenverhältnisses von elektrophilem (magenta und dunkelgrün in (D)) zu nukleophilem (rot, hellgrün in (D)) Sauerstoff gegen die in situ beobachtete Selektivität zu Ethylenoxid. Nach Lit. [21b, 339].

Tabelle 1 Einige thermodynamische Daten für katalytische Oxidationsreaktionen. Die Molzahl für das Wasser bezieht sich auf das Zielprodukt.

<u>Edukt</u>	<u>Ziel- produkt</u>	<u>Mol Wasser pro Mol Edukt</u>	ΔH_{298} <u>Zielprodukt</u>	ΔH_{298} <u>Totaloxidati</u>
CH ₃ OH	CH ₂ O	1	-311	-675

C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O	0	-438	-1323
C ₃ H ₆	C ₃ H ₄ O	1	-365	-1959
i-C ₄ H ₈	C ₄ H ₆	1	-242	-2522

Tabelle 2 Selektivitäten eines M1-Katalysators bei unterschiedlichen Drücken.^[a]

<u>Selektivität [%]</u>	<u>25 Pa</u>	<u>1000 Pa</u>
Oxidation von Ethan		
C ₂ H ₄	98	97
CO	2	1
CO ₂	1	2
Oxidation von Propan		
C ₃ H ₆	51	64
CO	19	8
CO ₂	29	11

[a] Temperatur 673 K, Stoffzufuhr stöchiometrisch, Fluss 9000 GHSV bei 1000 Pa.

Tabelle 3 Einige Parameter^[166a, f] der Sorption von Ethylbenzol (EB) und Styrol (St) an einkristallinen Modellkatalysatoren.^[a]

Oberfläche E_{des} St E_{des} EB θ EB θ St θ St/

			[%]	[%]	θ EB
Fe ₃ O ₄ (111)	118	86	92	100	250
Fe ₂ O ₃ (111)	73	64	37	29	0.8
KFeO ₂ (111)	65	65	25	6	0.2

[a] Desorptionsenergien in kJ mol⁻¹. Die Bedeckungsgrade beziehen sich auf einen Reaktantendruck von 100 mbar und eine Reaktionstemperatur von 900 K.

Tabelle 4 Beispiele für chemische Dynamik heterogener Katalysatoren. Die Referenzen verweisen auf Literatur, welche den Zusammenhang erschließt.

Reaktion	Basisphase	Aktive Phase	Lit.
Ammoniaksynthese	Fe	Fe ₁₈ N _{1<M->x}	[213]
Formaldehydsynthese	Ag	Ag _{sub} O	[214]
Formaldehydsynthese	Cu	Cu _{sub} O	[215]
Methanolsynthese	Cu	Cu _{sub} O+ZnO _{gr}	[56e]
Ethylen Epoxidation	Ag	Ag _{sub} O+O	[216]
Ethylen Epoxidation	AgCu _x	Ag _{sub} O+CuO _{1<M->x}	[217]
Selektivhydrierung	Pd	Pd _{sub} C	[218]
Selektivhydrierung	PdGa	Pd@PdGa	[56d]
Selektivhydrierung	Pt	C@Pt	[219]
Formaldehydsynthese	RuO ₂	Ru _{sub} O	[220]

CO-Oxidation	Ru, RuO ₂	Ru _{sub} O	[221]
Styrolsynthese DH	Fe ₃ O ₄	KFeO ₂	[164a]
Styrolsynthese DH	Fe ₂ O ₃	C@Fe ₃ O ₄	[170b]
Styrolsynthese ODH	C	C _x H _y O _z	[37e]
Butan zu MSA	VOP ₂ O ₇	V _x O _y +H ₃ PO ₄	[222]
Butan zu MSA	V ₂ O ₅ ×H ₂ O	V _x O _y	[223]
Propan zu Acrylsäure	MoNbVTeO _x	V _x O _y +TeO ₂	[224]
Propan zu CO	NiO	Ni _{sub} O	[160b]

Tabelle 5 Einige der heute gebräuchlichen Verfahren und ihre Einsatzgrenzen.

<u>Methode</u>	<u>In-situ-Fähigkeit</u>	<u>Untersuchte Katalysator</u>
Physisorption	Nein	Oberfläche, Morphologie
Chemisorption, temperatur-programmierte Desorption	Beschränkt	Reaktive Zentren, quant
Mikrokalorimetrie	Beschränkt	Sorptionswärme
Schwingungsspektroskopie	Ja	Struktur und Bindungsge
Optische Spektroskopie	Ja	Elektronische Struktur
Photoelektronenspektroskopie	Ja	Quantitative Oberfläche Adsorbatphasen, Oberflä

Ionenstreuung	Nein	Zusammensetzung und Str
Röntgenabsorption	Ja	Elektronische Struktur und geometrische Strukt
Rasterelektronenmikroskopie	Ja	Morphologische Struktur Skala
Röntgenmikroskopie	Ja	Morphologie, chemische mesoskopisch
Transmissions- elektronenmikroskopie	Beschränkt	Atomare Struktur aktive chemische Zusammensetzun atomarer örtlicher Aufl
Röntgenstreuung	Beschränkt	Translationssymmetrisch Volumen und Oberfläche Defekte
Neutronenstreuung	Ja	Realstruktur und Defekt
Inelastische Streuung von Röntgen- und Neutronenstrahlen	Ja	Adsorbatphasen unter ha Temperatur)
Thermische Analyse	Beschränkt	Chemische Dynamik, Adso
Magnetische Resonanz	Beschränkt	Struktur und Dynamik ak

Tabelle 6 Einige Eigenschaften aktiver Zentren.

<u>Eigenschaft</u>	<u>Statische Zentren</u>	<u>Dynamische Zentren</u>
Entstehung	Bei der Synthese	Im Kontakt mit Reaktanten
Aktivierung	Nicht notwendig	Matrix zu Beginn der Aktiv

Struktur	Statisch, beobachtbar	Dynamisch, fluid, "amorph"
Zusammensetzung	Nahe Volumenphase	Ohne Bezug zur Volumenphase
Existenz	Immer als hochenergetisches Zentrum	Stochastisch als seltenes
Wirkung	Spaltung kleiner Moleküle	Bildung empfindlicher Mole
Regenerierung	Durch Desorption	Durch molekulare Dynamik
Bestandteil	Der Volumenphase	Eine von der Volumenphase (Matrix)
Realisierung	Stufen, Gitterdefekte, Dotierung	Zweidimensionale Schichten durch Unterlage definierte

*Robert Schlögl (*23.2.1954 München) studierte und promovierte im Fach Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Nach Forschungsaufenthalten in Cambridge und Basel und Habilitation wurde er 1994 als Direktor an das Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft berufen. Seit 2011 ist er zusätzlich Gründungsdirektor am Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion in Mülheim a.d. Ruhr.*

Forschungsschwerpunkte: Anorganische Chemie, heterogene Katalyse, Nanostrukturen, Materialforschung zur chemischen Energieumwandlung, Konzepte zur nachhaltigen Energieversorgung und -speicherung.