

Anorganische Synthese

Nanokatalyse: alter Wein in neuen Schläuchen oder etwas wirklich Neues?

Robert Schlögl* und Sharifah Bee Abd Hamid*

Stichwörter:

Größeneffekte · Heterogene Katalyse · Hochdurchsatzexperimente · Nanochemie · Oxide

Das Nanofieber hat die Forschung über heterogene Katalysatoren erreicht. Begreift man Nanokatalyse als einen Paradigmenwechsel in der Katalysatorherstellung hin zur Synthese von Katalysatoren mit auf mehreren Größenskalen kontrollierten Eigenschaften, so ergibt sich folgender Ansatz: Die Struktur lässt sich durch einen Aufbau des Katalysators als anorganisches Polymer kontrollieren. Primäre, sekundäre und tertiäre Struktur des Polymers entsprechen molekularen Baueinheiten und deren Verknüpfungen, der Defektstruktur des Festkörpers bzw. der Teilchenmorphologie. Hochdurchsatzexperimente zur Optimierung der Syntheseparameter, die von in situ erhaltenen analytischen Daten der Herstellprozesse geführt werden, sind ein Weg zu Katalysatoren, welche die hohen Erwartungen, die sich mit dem Prädikat „nano“ verbinden, erfüllen können.

1. Nanotechnologie und Katalyse

Die Erkenntnis, dass ein und derselbe Stoff als Festkörper je nach Größe sehr unterschiedliche Eigenschaften haben kann, ist nicht neu. Kolloidchemie und Pigmentforschung waren frühe Beispiele für deren Nutzung. Seit sich die Mikroelektronik mit enormen Leistungssteigerungen der Bauteile zur Nanoelektronik weiterentwickelt hat, entstand überall auf der Welt ein breites Interesse an Nanoeigenschaften,^[1] das mit der „National Nanoinitiative“ der USA^[2] einen auch außerhalb von Wissenschaft und Technik wahrgenommenen Höhepunkt erreichte.

Die globale Dimension dieses Phänomens spiegelt sich in den Förderanstrengungen wider, deren geographische und zeitliche Entwicklung in Abbildung 1a angedeutet ist. Im Jahr 2002 unterhielten 37 Länder nationale Förderprogram-

me für Nanotechnologie. Die Industrie investiert in die Nanoforschung zusätzlich etwa dieselbe Summe, wie sie die öffentlichen Förderer aufbringen.^[1,2] Derartige Anstrengungen erzeugen entsprechende Aktivitäten bei wissenschaftlichen Publikationen, wie man aus den Daten in Abbildung 1b erkennen kann.^[3] Inhaltlich ist die Mehrzahl der

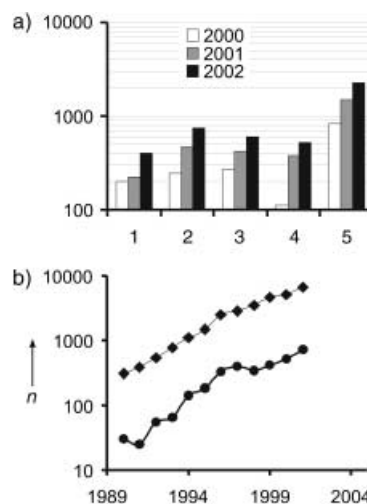


Abbildung 1. a) Öffentliche Förderung (in 10³ \$) von speziellen Programmen der Nanowissenschaften in den EU-Ländern (1), in den USA (2), in Japan (3), im Rest der Welt (4) und in der Summe (5). b) Zahl *n* der wissenschaftlichen Publikationen mit „nanoscience“ oder „nanotechnology“ im Titel für die Jahre 1989–2001. Quadrate: Originalarbeiten, Kreise: Übersichtsarbeiten. In beiden Graphiken sind die Ordinate logarithmisch unterteilt.

[*] Prof. Dr. R. Schlögl

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax (+49) 30-8413-4401
E-mail: acsek@fhi-berlin.mpg.de

Prof. Dr. S. B. Abd Hamid
COMBICAT Research Centre, 3rd Floor, Block A
Institute of Postgraduate Studies, University Malaya
50603 Kuala Lumpur (Malaysia)
Fax: (+603) 79676956
E-mail: ketua_combicat@um.edu.my

Arbeiten den physikalisch orientierten Nanotechnologien gewidmet.

Für den Bereich der Katalysatorforschung wurde in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel^[4] eine starke Verbindung zur Nanotechnologie hergestellt. Dort wird festgestellt, dass Trägerkatalysatoren eine der wichtigsten und ältesten Anwendungen der Nanotechnologie seien. Ihre Funktion als Lieferant neuer Verfahren zur Herstellung besserer Katalysatoren wurde herausgearbeitet. Betont wurde schließlich die Bedeutung einer Analyse der Katalysatorfunktion, die erforderlich sei, um für die Synthesechemiker entsprechend zielführende Aufgaben formulieren zu können.

Nanowissenschaften und Nanotechnologie, die häufig synonym genannt werden, sind gegenwärtig sehr breit definiert, um möglichst viele Initiativen unter das Dach dieser politisch so geförderten Forschungsrichtung zu bekommen. Es heißt,^[5] Nanowissenschaft sei „the ability to control and manipulate objects of atomic dimensions, that is, individual molecules“. Diese Definition beschreibt jedoch das gesamte Arbeitsgebiet der Chemie. Es ist daher kaum zu erwarten, dass unter einer so breiten Definition die Durchbrüche gelingen werden, die auf spezifischen Nanoeigenschaften beruhen. Die daraus folgende Enttäuschung der politischen und industriellen Förderer ist schädlich für die Entwicklung des Feldes. Daher scheint es angebracht, sich jetzt mit einer etwas begrenzteren Definition auseinanderzusetzen, welche die spezifischen Eigenheiten von Nanoteilchen berücksichtigt.

In den physikalischen Nano-Anwendungen besteht die Herausforderung darin, ein Material in seiner Größe optimal den charakteristischen Dimensionen des physikalischen Effekts anzupassen, auf dem die Anwendung beruht. Neben Pigmenten und Quantenpunktstrukturen sind moderne magnetische Speicherstrukturen^[6] ein ausgezeichnetes Beispiel. Hier wird die Größe des aktiven Materials so gewählt, dass es den Elementarmagneten, die bei Raumtemperatur noch nicht superparamagnetisch sind, optimal entspricht. In allen Nano-Anwendungen ist die Selbstorganisation der individuellen Objekte zu hierarchisch strukturierten Funktionseinheiten (Speichermedien) von elementarer Bedeutung. Daher sind die Kontrolle und Beeinflussung der Teilchen-Teilchen- und der Teilchen-Substrat-Wechselwirkungen^[7] zentrale Forschungsthemen einer Nanotechnologie, welche die Herstellung von Produkten zum Ziel hat.

Ein wesentliches Merkmal der Nanotechnologie ist die Beherrschung von Effekten auf unterschiedlichen Skalen von Raum und Zeit. Ein gutes Beispiel dafür ist das Verständnis des Klebens und Haftens eines Polymers an einem metallischen Substrat. Das dynamische Verhalten der Polymerkette auf mesoskopischer Skala bestimmt im Verbund mit der Rigidität funktioneller Endgruppen, die den molekularen Kontakt zum starren Substrat vermitteln, die Eigenschaften der Materialverbindung. Die enormen Fortschritte in Theorie und Modellierung erlauben heute eine quantitative Beschreibung solcher mehrskaliger Prozesse.^[8]

Die Objekte der Nanotechnologie sind hierarchische Strukturen, deren Funktion durch die kontrollierte Verknüpfung von Elementarbausteinen mit wohldefinierten individuellen Eigenschaften entsteht. Die geometrische Größe dieser Objekte ist daher nicht auf die nm-Längenskala begrenzt, sondern ergibt sich aus den charakteristischen Dimensionen der zugrunde liegenden Effekte. Dies spiegelt sich in der Arbeitsdefinition der EU-Kommission wider, die formuliert:^[9] „Nanotechnologie ist die Manipulation, Positionierung, Charakterisierung, Modellierung oder Herstellung von Materie mit Sub-100-nm-Dimensionen“. Eine allgemeine Konsequenz dieser Auffassung ist, dass sich die Nanotechnologie mit Objekten befasst, die mit sichtbarem Licht nicht abgebildet werden können. Die zentrale Bedeutung der Rastersonden- und elektronenmikroskopischen Methoden als unentbehrliche Handwerkszeuge der Nanotechnologie wird offensichtlich.

2. Größeneffekte in der heterogenen Katalyse

Technische Katalysatoren sind oft Trägerkatalysatoren, in denen nanostrukturierte Teilchen der „Aktivmasse“^[67] auf einem mesoskopisch strukturierten Träger vorliegen. Die Idee hinter solchen Katalysatoren ist,^[4] die geometrische Oberfläche des wertvollen Aktivmaterials maximal für die Reaktion nutzen zu können. Diese Motivation hat jedoch nichts mit der an die charakteristische Länge des Effekts angepassten Dimensionierung als Merkmal der Nanotechnologie zu tun. Katalysatoren enthalten typischerweise 2–6 nm große Aktivteilchen, während die Länge einer zu verändernden chemischen Bindung mit etwa 0.2 nm zehnmal



Nach dem Chemiestudium an der Ohio State University (BSc 1982) arbeitete S. B. Abd Hamid zwölf Jahre in der petrochemischen Industrie, studierte Katalysatorwissenschaften an der UKM-Universität in Malaysia (MSc 1989), promovierte 1993 an der Université Notre Dame in Belgien und arbeitete bis 2000 am Leverhulme Centre for Innovative Catalysis in Liverpool. In diese Zeit fielen Forschungsaufenthalte am Institute Du Petrole (Paris) und am Institute Du Recherche Catalyse (Lyon). Heute leitet sie das COMBICAT-Zentrum an der University of Malaya. Sie befasst sich mit dem Einsatz von Hochdurchsatzmethoden für eine Vielzahl an Anwendungen der heterogenen Katalyse.



R. Schlögl promovierte 1982 an der Ludwig-Maximilians-Universität München in Chemie. Es folgten Forschungsaufenthalte bei J. M. Thomas (Cambridge) und H. J. Güntherodt (Basel). Nach einer Tätigkeit in der Industrie habilitierte er sich 1989 an der Technischen Universität Berlin. Danach ging er als C4-Professor für Anorganische Chemie nach Frankfurt und 1994 wurde er zum wissenschaftlichen Mitglied und Direktor am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft berufen. Sein Hauptarbeitsgebiet ist die Aufklärung der Funktion und die Materialwissenschaft heterogener Katalysatoren.

kleiner ist. Somit stellt sich die Frage nach der Ursache des Nanoeffekts in der Katalyse.

Katalyse ist ein mehrskaliges Phänomen, dessen Eckpunkte in Abbildung 2 skizziert sind. Die Ursache dafür sind Verknüpfungen von zunächst unabhängigen Prozessen, die jedoch zusammen ablaufen müssen, um eine katalytische

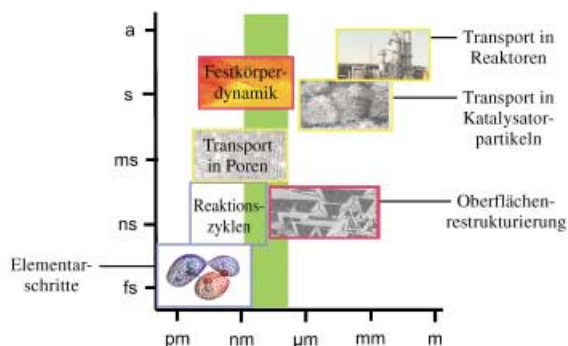


Abbildung 2. Katalysatoren benötigen Eigenschaften auf unterschiedlichen Längen- (horizontale Achse) und Zeitskalen (vertikale Achse). Die Farben bezeichnen Transporteigenschaften (gelber Rahmen), Reaktionen mit den Substraten (blauer Rahmen) und Festkörperprozesse (roter Rahmen). Der grüne Balken kennzeichnet die „Nanoregion“, womit deutlich wird, dass nur ein Ausschnitt des Eigenschaftsspektrums von ihr erfasst wird.

Wirkung zu erzielen. Die Reaktanten wechselwirken mit den aktiven Zentren des Katalysators auf molekularer Ebene, aber zugleich auch mit dem gesamten Katalysatormaterial auf größeren Längenskalen durch Phasenumwandlungen und Restrukturierungen oder durch das Ablagern von Nebenprodukten. Das Ausmaß dieser Wechselwirkungen,^[10] die weit über die idealisierten (entsprechend der Definition eines Katalysators nach Berzelius) schwachen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Katalysator hinausgehen, bestimmt die Parameter des Stoff- und Energietransports. Neben dem Material *Katalysator* (Porosität und Wärmeleitung auf allen Dimensionen vom Nanoteilchen bis zum Katalysatorformling) ist für diese Parameter auch der Reaktionsapparat *Reaktor* wesentlich. Daraus folgt der enorme Zeit- und Raumbereich, in dem ein Katalysator optimiert sein muss, um eine nachhaltige Wirkung in einer chemischen Reaktion zu erzielen.

Das Bild des dynamischen Katalysators, dessen Eigenschaften nicht starr durch die Materialeigenschaften vorgegeben sind, sondern von den Bedingungen seiner Umgebung abhängen, entstand in den vergangenen zehn Jahren als Folge der Fortschritte in der Oberflächenforschung und der chemischen Kinetik.^[11–14] Die Betrachtung macht offensichtlich, dass die Wirkung eines Katalysators nicht auf eine einzelne Größenskala festlegbar ist. Die Definition eines Katalysators als Nanoobjekt ist unvollständig und erlaubt es nicht, seine Wirkung in einer chemischen Reaktion zu beschreiben, obgleich diese Ansicht in der neueren Literatur^[4,15–20] häufig anzutreffen ist.

Eine Besonderheit der Katalysatewissenschaft innerhalb der Nanowissenschaften ist die Bedeutung der chemischen Reaktivität für die Funktion. Eine hohe Reaktivität ist

offensichtlich für die angestrebte Wirkung als Katalysator erforderlich, während für alle anderen Nanoteilchen eine minimale Reaktivität gefordert wird, um ihre Eigenschaften stabil und unbeeinflusst von den chemischen Umgebungsbedingungen zu halten.

Nanoteilchen als Bestandteile von Katalysatoren sind typischerweise größer als „Cluster“, die Materie im Übergang von Molekül- zu Festkörpereigenschaften beschreiben.^[21] Sie sind durch eine erhebliche Zahl an Atomen mit koordinativer Unterschüttung (cus) im Vergleich zur Volumenstruktur gekennzeichnet. Nimmt man eine Grenze von 20 % cus-Atomen als unteren Wert für signifikante Nanoeigenschaften an, so fallen Teilchen mit bis etwa 8000 Atomen und Größen zwischen 3 und 10 nm unter diese Definition. (Engere Grenzen lassen sich wegen der Vielfalt der katalytischen Materialien nicht angeben, bei denen sowohl Metalle als auch Verbindungen als aktive Massen vorkommen.) Genau solche Teilchen findet man oft in technischen Trägerkatalysatoren.

Die cus-Zentren weisen eine lokale elektronische Struktur auf, die von der Bandstruktur des Volumens entkoppelt ist. Es ergibt sich eine Energielücke zwischen den Volumen-zuständen und den cus-Zuständen, deren Größe von der Zahl der beteiligten Valenzelektronen im Nanoteilchen abhängt.^[22] Bei Raumtemperatur verschwindet die Energielücke bei Objektgrößen von etwa 300 Atomen. Folglich kann dieser an sich signifikante Effekt bei katalytischen Reaktionsbedingungen nur für sehr kleine Teilchen von etwa 1 nm Durchmesser reklamiert werden.^[23] Derartige Teilchen sind in freier Form^[24,25] nicht sehr stabil und neigen zu Agglomeration und Sinterung. Die wohlbekannten Clustereffekte einer modifizierten elektronischen Struktur im Grundzustand^[23,26] sind in der überwiegenden Zahl der Fälle also nicht für einen günstigen Nanoeffekt in der Katalyse verantwortlich. Allerdings konnte kürzlich in sehr eleganten Experimenten an einzelnen Nanoteilchen gezeigt werden,^[27] dass auch in Teilchen größer 1 nm die Existenz der cus-Atome die kollektiven Anregungen einer metallischen Elektronenstruktur beeinflusst und dass es lokalisierte Zustände neben einer mittleren metallischen Elektronenstruktur geben kann.

Eine erhebliche Abweichung der elektronischen Struktur von der eines metallischen Teilchens führt meist zu einer rapiden Verschlechterung der Katalysatefunktion, wenn die metallischen Bindungszustände an der Wirkung beteiligt sind. Daher beobachtet man oft eine nichtlineare Beziehung zwischen Teilchengröße und katalytischer Wirkung, die als „Vulkankurve“ bekannt ist. Der Vulkangipfel ist typischerweise bei Teilchengrößen zwischen 3 und 6 nm erreicht, was mit der Bedeutung der cus-Atome für die Wirkung gut übereinstimmt. Wir erkennen hier die Wichtigkeit der Defekte eines Materials, als welche cus-Atome anzusprechen sind, für die katalytische Funktion.

Ein gründlich analysiertes Beispiel ist die Chemisorption von CO auf Rh-Teilchen.^[28] Hier lässt sich die Reaktion von molekularer auf dissoziative Chemisorption umpolen, indem man Größe und Oberflächenrauigkeit der Rh-Teilchen manipuliert. cus-Zentren und Oberflächenrauigkeit als typische Defekte sind in mehreren Fällen auch mithilfe der Theorie überzeugend als Träger katalytischer Funktionen identifiziert worden.^[29–32] Das physikalische Prinzip hinter den Vulkan-

kurven ist der Ausgleich der Energien für die dissoziative Adsorption eines Moleküls und die Chemisorption der Fragmente. Nur wenn beide Prozesse mit etwa den gleichen Energiebeträgen verbunden sind, erhält man eine hohe Aktivität, ohne die aktiven Zentren zu blockieren. Die Einstellung der delikaten Energiebilanz erfordert eine wirk-same Feinabstimmung der elektronischen Eigenschaften der aktiven Zentren. Dies wurde theoretisch erkannt,^[33] bedarf aber in der präparativen Umsetzung enormer Anstrengungen, um planvoll ausgeführt werden zu können.

Andere Zusammenhänge von Teilchengröße und Funktion sind durch einen exponentiellen Abfall der Funktion mit zunehmender Teilchengröße gekennzeichnet.^[17,34–36] Als gemeinsame Erklärung hierfür kann angenommen werden, dass die Aktivmasse einen Nichtgleichgewichtszustand des Materials darstellt, etwa innere Verspannungen einer Phase oder mehrfach verzwilligte Objekte,^[37,38] oder eine metastabile Zusammensetzung, die wegen der geringen Teilchengröße kinetisch an der Gleichgewichtseinstellung gehindert ist.^[39]

Nanoteilchen sind dreidimensionale Objekte mit unterschiedlichen Typen von *cus*-Atomen: Terrassenplätze, Ecken, Kanten und Versetzungen, die unter dem Begriff „Rauigkeit“ zusammengefasst werden. In einem Experiment wurde nachgewiesen, dass die Verteilung der *cus*-Zentrentypen, die durch die Morphologie des Nanoteilchens bestimmt wird, die Selektivität von verzweigten Reaktionen steuern kann.^[40] Die katalytische Zersetzung von Methanol über Pd-Nanoteilchen wurde mit einer Kombination aus Molekülstrahl-experiment und In-situ-Schwingungsspektroskopie unter Verwendung von CO als strukturell empfindlichem Sonden-molekül untersucht. Die Reaktionsverzweigung resultiert aus den beiden Möglichkeiten C-H-Bindungsbruch und C-O-Bindungsbruch. Wasserstoff und Kohlendioxid bzw. Wasserstoff und elementarer Kohlenstoff sind die jeweiligen Reaktionsprodukte. Die C-H-Aktivierung findet an Terrassenplätzen und die C-O-Aktivierung an Kanten- und Eckplätzen statt, und zwar mit erheblich unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Eine Inhibierung der Kanten- und Eckplätze führt deshalb zu einer hohen Selektivität für die Dehydrierung. Dieses Beispiel illustriert die Komplexität der Struktur-Wirkungs-Beziehungen auch in einfachen chemischen Reaktionen und zeigt wiederum, wie übervereinfachend die Beschreibung von Nanoeffekten mit nur einem Größenparameter ist. Die Bedeutung von In-situ-Modellexperimenten für die Analyse der Nanoeffekte ist offensichtlich und wird auch in der Literatur hervorgehoben.^[4]

Die zentrale Eigenschaft nanostrukturierter Teilchen ist ihre Fähigkeit, Materie in Nichtgleichgewichtsformen so zu stabilisieren, dass keine Relaxation unter Anwendungsbedingungen erfolgt. Es ist schon oft spekuliert worden,^[30,41,42] dass derartige Nichtgleichgewichtsformen die Matrix für aktive Zentren oder gar die aktive Substanz^[30,32,43,44] selbst sind: Teilchen mit rauen Oberflächen, Gitterverspannungen oder vielfach gestuften Oberflächen enthalten besonders viele *cus*-Zentren pro Volumeneinheit und sind daher besonders gute Katalysatoren.

Abbildung 3 zeigt typische nanostrukturierte Formen von Nichtgleichgewichtsmaterialien. Der Einbau von Sauerstoff in elementares Silber stabilisiert eine Nichtgleichgewichtsfa-

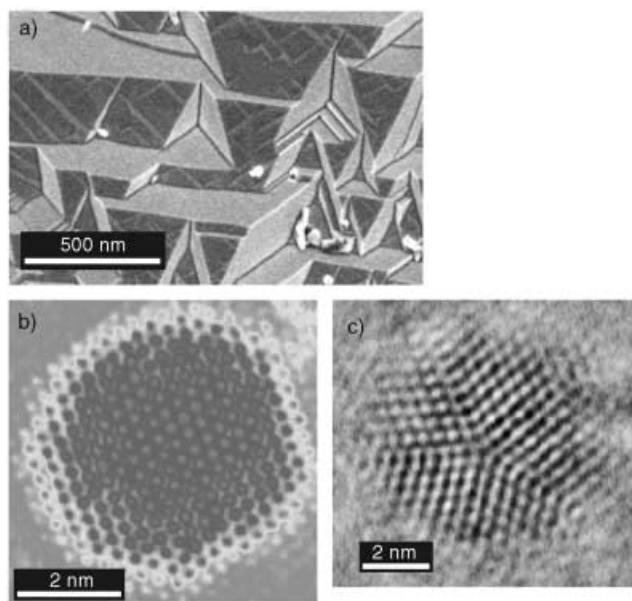


Abbildung 3. Katalytisch aktive Nanostrukturen weisen komplexe Morphologien auf: a) elementares Silber, restrukturiert in der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd mit Luft, b) Pd-Nanoteilchen auf Bornitrid, die durch Kondensation von Pd-Dampf erzeugt wurden, c) Cu-Nanoteilchen auf Kohlenstoff, ebenfalls durch Kondensation erzeugt.

cettierung auf mesoskopischer Skala, die eine selektiv oxidierend wirkende, verspannte (111)-Oberfläche bevorzugt auftreten lässt (Abbildung 3 a).^[45] Kleine Pd-Teilchen zeigen die Gleichgewichtsstruktur fcc in ihrem Kern, weisen aber Rauigkeit und Gitterausdehnungen^[46] an ihrer Peripherie auf,^[47] also dort, wo die Katalyse stattfindet (Abbildung 3 b). Nanoteilchen aus Kupfer können gezielt als metastabile mehrfach verzwilligte Formen hergestellt werden, die an den Stoßkanten mit dreizähliger Symmetrie eine regelmäßige, erhebliche Gitteraufweitung gegenüber der Volumenstruktur aufweisen (Abbildung 3 c).^[48] Alle gezeigten Objekte existieren unter Reaktionsbedingungen nur aufgrund kinetischer Hinderung der Gleichgewichtseinstellung.^[49] An der hemmenden Wirkung ist die Wechselwirkung der Gasphase mit einer erheblichen äußeren Oberfläche ursächlich beteiligt.^[50] Die große spezifische Zahl an Nichtgleichgewichts-atomen mit ihrer besonderen energetischen Situation^[50] bewirkt eine kinetische Barriere, die die Bildung von Keimen der Gleichgewichtsstruktur oder das Ausscheiden stabilisierender Verunreinigungen verlangsamt. Unterschiedliche *cus*-Strukturen und unterschiedliche Rauigkeiten ein und derselben Phase existieren je nach Zusammensetzung der Gasphase.^[51–53] Die Kopplung aus Nichtgleichgewichtsform des Katalysators und daraus resultierender Feinabstimmung der Eigenschaften bezüglich elektronischer Struktur und Chemisorption auf der einen Seite und die Mitwirkung der Gasphasenbestandteile an der Aufrechterhaltung dieses Zustands auf der anderen Seite erklären das oft gefundene dynamische Verhalten nanostrukturierter Katalysatoren. Dieses zeigt sich praktisch unter anderem in Desaktivierungsphänomenen wie dem reaktiven „Sintern“ von Nanoteilchen.

3. Katalysatorsynthese – eine Herausforderung

Heterogene Katalysatoren werden zurzeit *hergestellt*, aber nicht *synthetisiert*, denn die Herstellung basiert auf empirisch optimierten Kochrezepten, die die kinetisch limitierenden Randbedingungen nicht enthalten. Die Produktqualität variiert daher von Ansatz zu Ansatz, sodass bei jedem Ansatz getrennt die katalytische Funktion geprüft werden muss. Gleichbleibende Qualitäten großer Katalysatormengen werden durch Abmischen guter und schlechter Produkte erzeugt.

Es ist einer der wichtigsten Vorteile homogener Katalysatoren, meist gezielt und mit vorhersagbaren Eigenschaften erzeugt werden zu können. Dies ist die Voraussetzung für die Anwendung des erfolgreichen Konzepts des Ligandendesigns als rationale Alternative zur empirischen Feinabstimmung der katalytischen Eigenschaften bei heterogenen Katalysatoren. Es ist gegenwärtig schlicht nicht möglich, einen gewünschten heterogenen Katalysator mithilfe eines Baukastens von Syntheseverfahren und unter Verwendung definierter Bausteine zu synthetisieren. Methoden der Retrosynthese oder Syntheseplanung existieren kaum für anorganische Festkörper.^[54]

Eine Ursache dafür ist das mangelnde Wissen über Konstitutionen, Existenzbereiche und Reaktivitäten anorganischer Synthesebausteine, als welche die praktisch relevanten Hydroxo- und hydratisierten Oxokomplexe von Metallionen in Wasser anzusehen sind.^[55] Ein Grund für dieses Defizit ist die enorme strukturelle Vielfalt dieser Bausteine, der ein Mangel an strukturempfindlichen analytischen Methoden gegenübersteht. Die Bausteine reagieren in konzentrierten Lösungen vielfältig und meist sehr schnell. Daher wählt man den Umweg über nichtwässrige Systeme oder metallorganische Schutzliganden,^[56,57] um wenigstens an Modellsysteme, an deren Reaktivitäten und an eine tragfähige Analytik zu gelangen. Für die Synthese von technisch nützlichen Katalysatoren sind solche Verfahren aber wenig geeignet, da mit ihnen enorme Probleme bei der „Reinigung“ der Aktivkomponente einhergehen.^[58]

Damit sind wir beim dunkelsten Kapitel der Herstellung eines Katalysators angekommen, dem „Calcinierungsvorgang“ (Glühen an Luft). Alle Temperaturbehandlungen wie Trocknen, Aktivieren und Redoxbehandeln, deren Einfluss auf die Nanostruktur von zentraler Bedeutung ist, sind extrem schwer zu steuern. Diese Struktur bildenden Prozesse verlaufen unter kinetischer Reaktionskontrolle.^[59–61] Ein gutes Beispiel hierfür ist der „Glüheffekt“ bei der Herstellung sulfatierter Zirkoniumoxide,^[62] die als Katalysatoren für die Alkanisomerisierung wichtig sind. Obgleich die katalysierte Reaktion bei etwa 400 K abläuft, ist eine Aktivierung/Calcinierung bei 773 K erforderlich. In deren Verlauf entstehen aus ein und demselben Ausgangsmaterial Katalysatoren, die sich in der Wirkung um über einer Größenordnung unterscheiden. Die entscheidenden Kontrollfaktoren sind die Probengröße und die Geometrie des Ofens.

4. Nanokatalyse – eine Vision

Katalyse ist nur unter dem als ungenügend erkannten Kriterium „Objektgröße“ als Teil der Nanotechnologie

anzusehen. Deren Charakteristikum ist die Fähigkeit zur Einstellung und Vorherbestimmung funktionaler Eigenschaften aufgrund der auf mehreren Größenskalen beherrschten Strukturierung. Davon ist die Katalyse weit entfernt, wenngleich dies die Agenda der strapazierten „Designstrategie“ wäre. In der Praxis werden „Nanokatalysatoren“ weiterhin durch Versuch und Irrtum hergestellt und ohne Verknüpfung mit ihrer Entstehung funktional charakterisiert.^[18,19,34,61] Das Beherrschen der Strukturierung auf mehreren Größenskalen ist außer bei der Synthese von Zeolithen und mesoporenen Strukturen^[63–65] im Allgemeinen noch nicht einmal auf der Agenda der Katalysatorhersteller.

Auf die Titelfrage kann man eine positive Antwort geben, wenn man für die heterogene Katalyse eine Vision und nicht die Beschreibung des gegenwärtigen Zustands im Auge hat. In dieser Vision wird ein Katalysator als eine nichtstarre Verknüpfung von Basiseinheiten aktiver Zentren, die im Allgemeinen nicht den Elementarzellen von Festkörpern entsprechen, mit einer hierarchisch über die in Abbildung 2 aufgespannten Dimensionen reichenden Struktur begriffen. Diese dynamischen Objekte passen sich den Erfordernissen der Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Reaktant sowie zwischen Katalysator und Reaktor an. Nanokatalyse ist dann die Wissenschaft von der Synthese und In-situ-Charakterisierung („Metrologie“ aus dem Bereich der Elektronik) supramolekularer Materialien, welche die Kinetik chemischer Reaktionen kontrollieren können. Diese Wissenschaft unterscheidet sich von der gegenwärtigen Praxis durch das Design des Materials nicht nur um das aktive Zentrum herum, sondern auf allen relevanten Größenskalen, die wir dank der Ergebnisse der Physikalischen Chemie, wie sie in Abbildung 2 beschrieben sind, gut kennen.

Die Rolle der Metrologie ist in der Nanokatalyse weitergehend als in der heutigen Forschung, in der sie vor allem Zugang zur Funktion aktiver Zentren verschaffen soll. In der Nanokatalyse muss sie darüber hinaus die Synthese leiten und kontrollieren. Die Herstellung und die dynamischen Eigenschaften der Katalysatoren werden unmittelbar kontrolliert. Metrologie wird vom „akademischen Luxus“ zu einem Produktionswerkzeug.

Nanokatalyse benötigt als Führungsgröße eine verlässliche Prüfung der hergestellten Proben. Diese sollte angesichts der dynamischen Natur nicht, wie heute ausnahmslos üblich, unter festgelegten Testbedingungen, sondern unter individuell für jeden Katalysator optimierten Testbedingungen erfolgen. Hier ergibt sich ein Aufgabenfeld für Hochdurchsatzexperimente,^[66] bei denen nicht die chemische Zusammensetzung, sondern die Testbedingungen variiert werden.

5. Katalysatorherstellung heute

Will man die Vision einer Nanokatalyse umsetzen, so scheint es notwendig, das gegenwärtige Paradigma dieser Wissenschaft zu verändern. Heute arbeiten wir mit einem diffusen Wissen über Aktivmassen^[67] für eine gegebene katalytische Zielreaktion. Entweder nutzen die Optimierungsstrategien die chemische Reaktionstechnik und verändern das System aus Reaktor und Katalysator, oder sie nutzen

Vorstellungen über aktive Zentren und verändern die atomare Struktur des Katalysators in stabiler reaktionstechnischer Umgebung. Hierzu werden Additive und Promotoren sowie Träger eingesetzt, die alle die chemische Komplexität des Systems enorm erhöhen und zu Gemischen von Phasen und Verbindungen führen. Mehrere, oft kationische Additive werden den Aktivmassen zugeschlagen unter der Annahme, dass günstige Wirkungen sich linear unabhängig und proportional zu einer Konzentration entwickeln.

Die Produkte enthalten Grund-, Aufbau- und Hilfsphasen, die sich üblicherweise nichtlinear (Synergie) zu Wirkungsprofilen ergänzen,^[68–73] deren atomistische Ursache unergründbar ist. Die starke nichtlineare Komponente dieser Vorgehensweise hat zur Popularität der kombinatorischen Katalysatorentwicklung als universeller Strategie zur Optimierung einer chemischen Zusammensetzung geführt.^[66,74,75] Der Preis, der für solch ein Optimum bezahlt werden muss, ist eine kaum kontrollierbare Heterogenität der Produkte auf allen Größenskalen. Optimierte Zusammensetzungen ignorieren die Gesetze der Phasenbildung in Festkörpern. Abbildung 4 zeigt einen derartigen „optimalen Katalysator“. Solch

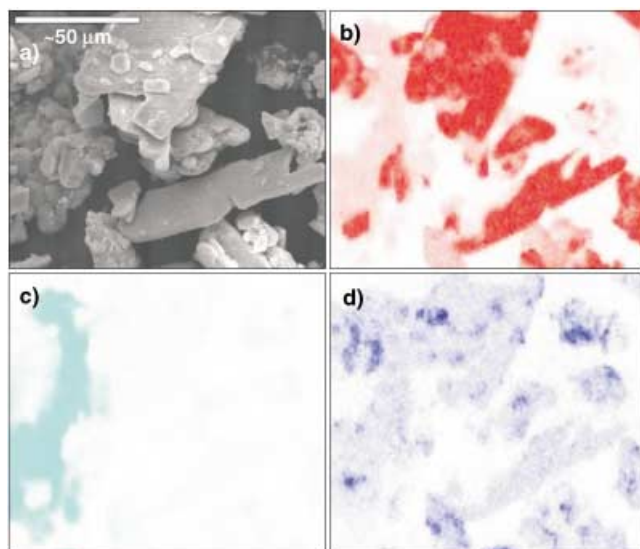


Abbildung 4. Ein mit Antimonoxid dotiertes Molybdatovanadat als heterogener Katalysator. Die Probe wurde durch Fällung unter pH-Wert-Senkung und unter Nutzung einer technischen Rezeptur hergestellt. a) Das Sekundärelektronen-Rastermikroskopbild, b) das Verteilungsbild für Mo (mittlerer Gehalt 64 % als MoO_3), c) das Verteilungsbild für V (8 % als V_2O_5), d) das Verteilungsbild für den Promotor Sb.

ein Material kann weder sinnvoll charakterisiert noch reproduzierbar hergestellt werden. Die stoffliche Vielfalt kann darüber hinaus eine erhebliche Reaktivität des Materials unter den Bedingungen etwa einer partiellen Oxidation zur Folge haben, die wegen der auftretenden Temperaturen, des Wasserdampfs und der Wirkung redoxaktiver Stoffe als „korrosiv“ wirkt und die Katalysatoren schnell deaktiviert.

6. Wege zu einer kontrollierten Synthese

In Kenntnis dieser Problematik und der bisher begrenzten Wirkung, welche die Hochdurchsatzentwicklung für den Erfolg der Katalyseforschung hatte, wurden mehrfach Strategien zur Überwindung der chemischen Komplexität vorgeschlagen. Allen gemeinsam ist jedoch die geringe Reichweite, sodass schnelle Versuch-und-Irrtum-Kampagnen und chemisch komplexe „geheimnisvolle“ Systeme immer noch hoch im Kurs stehen.

Eine vor allem für die Festkörpersynthese attraktive Strategie zur Begrenzung der chemischen Komplexität ist die Verwendung von Festkörpern, bei denen aktive Zentren und Struktur motive weitgehend identisch sind.^[76–78] Geschickte Nutzung von Selbstorganisation scheint eine gezielte Nanostrukturierung auf supramolekularer Ebene zu ermöglichen.^[46,79,80] Es ist allerdings fraglich, ob die so erhaltenen Stoffe wirklich katalytisch aktiv sind. Die Oberflächenstrukturen komplexer Festkörper unterscheiden sich meist von den Volumenstrukturen. Damit entfällt die Möglichkeit, die Struktur der aktiven Zentren, die immer an der Oberfläche liegen, vorherzubestimmen. Es bedarf wieder der Kenntnis der strukturellen Dynamik des allerdings einheitlichen Festkörpers, um Bildung und Lebenszyklus der aktiven Zentren indirekt über die Volumenstruktur zu steuern.^[81,82]

Eine andere Strategie ist die Aufspaltung komplexer Reaktionen in einfache Teilschritte und das Herunterbrechen der aktiven Zentren auf sehr einfache Zentren, die als „single Sites“ in isolierter Form auf inert gedachten Trägern fixiert werden. Damit entstünde ein Baukasten von Reaktionen und Sites, der auf atomarer Skala kontrollierbar sein sollte.^[23,83] Die Begrenzung dieses biologisch inspirierten Konzepts liegt in der starken elektronischen Veränderung, der eine single Site bei der Chemisorption eines Moleküls unterliegt,^[23] sodass es schwierig wird, die Eigenschaften des Zentrums zu bestimmen. Darüber hinaus fehlen meist die flexiblen Trägerstrukturen, wie sie in Proteinen vorliegen;^[84] die deshalb möglicherweise zu starren Verbindungen der Zentren zum Träger könnten deren Wirksamkeit einschränken. Eine elegante Erweiterung des Konzepts besteht im Einschluss der aktiven Teilchen in ein nanostrukturiertes Wirtssystem, um eine lose Fixierung zu erreichen. Dies führt allerdings zu Problemen bei der Zugänglichkeit der aktiven Zentren und bei der Stabilität der Aktivkomponente gegen Herauslösen.^[85–89] Es bleiben nur ganz wenige Anwendungsmöglichkeiten für derartige Systeme.

Eine radikale Lösung des Strukturierungsproblems ist der Einsatz von Aufdampf- und Lithographieverfahren aus der Halbleitertechnik. Diese mächtige und auch im Nanobereich weit entwickelte Technik erlaubt geometrische Präzision und hierarchische Strukturierung von 10 nm aufwärts auf allen Größenskalen. Die Methode ist jedoch kaum für große Flächen geeignet; sie bietet sich für Modellsysteme an^[90–92] sowie bei katalytischen Anwendungen, bei denen es nicht um die Bildung einer Substanz, sondern um das elektrische Signal einer chemischen Reaktion geht („Nanolabor“, künstliche Nase^[93]).

Eine Variante der Aufdampftechnik ist die Herstellung dünner geordneter Filme auf refrakteren Substraten. Man

erhält entweder dünne Schichten aktiver Materialien^[94,95] oder wohldefinierte Träger, auf die ebenfalls durch Verdampfung Nanoteilchen einer Aktivkomponente abgeschieden werden können.^[96,97] Solche Systeme sind äußerst nützlich für Modellstudien, sie ermöglichen den Einsatz leistungsfähiger Oberflächenanalytik, aber sie sind weit entfernt von einer praktischen Nutzung außerhalb der Anwendung als Sensoren.

Abbildung 5 zeigt ein derartiges Modellsystem für die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol über Eisenoxiden. Eine Reihe von Phasen mit genau eingestellten Morpholo-

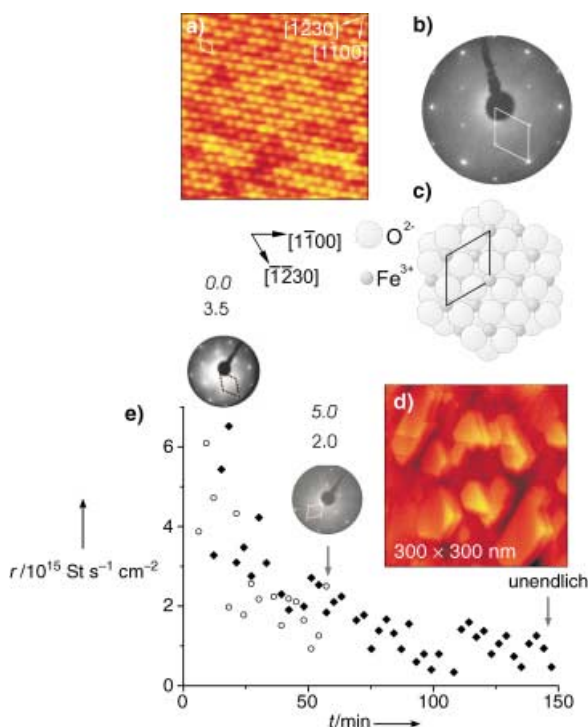


Abbildung 5. Herstellung eines Katalysators aus Eisenoxid durch Aufdampfen von Fe auf ein Pt(111)-Substrat und nachfolgende Oxidation unter genau eingestelltem Sauerstoffdruck. Das Rastertunnelmikroskopbild in (a) (20x20 nm) zeigt eine atomar aufgelöste Fe₂O₃-Oberfläche mit der gleichen Periodizität, wie sie das Beugungsbild langsamer Elektronen (LEED) in (b) aufweist. Die Oberflächenstruktur laut LEED-Analyse ist in (c) dargestellt. Kontrastvariationen in (a) weisen auf weitere, unregelmäßig verteilte Adatome der Oberfläche hin, die in (c) nicht berücksichtigt sind. Die Nanostruktur des Katalysators kann durch Wahl des Substrats (gestufter Kristall) beeinflusst werden, wie (d) zeigt. Die katalytische Wirksamkeit r (St = Zahl der Styrolmoleküle) einer Oberfläche wie der in (a) gezeigten ist in (e) als Funktion der Reaktionszeit t dargestellt. Für derartige Experimente wurde ein Mikroreaktor konstruiert, der katalytische Umsetzungen bei Atmosphärendruck im direkten Durchfluss zulässt ($T = 873 \text{ K}$, 10:1-Gemisch Wasserdampf/Ethylbenzol bei 50 mbar, Rest He). Die Umsatzniveaus konnten durch Oberflächenanalyse (Auger-Elektronenspektroskopie und LEED) den strukturellen Änderungen des einkristallinen Eisenoxidfilms zugeordnet werden. Der frische Fe₂O₃-Film (Fe:O 1:3.5) enthielt Fehlstellen und keinen Kohlenstoff. Nach 60 min war er zu wesentlich weniger aktivem Fe₃O₄ reduziert mit einem Fe:O-Verhältnis von 1:2 und einer teilweisen Bedeckung durch Kohlenstoff (C:Fe-Verhältnis 5.0:1). Nach 150 min ist ein stabiles Umsatzniveau bei etwa 15% der Ausgangsaktivität erreicht. In diesem Zustand ist der Katalysator vollständig von Kohlenstoff bedeckt. Für Details siehe Lit. [98,99].

gien (Rauigkeit, Stufenstruktur, Punktdefekten), die in Abbildung 5 exemplarisch zu sehen sind, konnte hergestellt und unter realitätsnahen Bedingungen einem Katalysetest unterzogen werden.^[94,98] Es zeigte sich, dass alle dreidimensionalen Phasen aktive Zentren tragen. Diese sind jedoch entweder ungleichartig oder ungleich häufig verteilt. Mithilfe oberflächenanalytischer Techniken konnte das Reaktionsgeschehen genau aufgeklärt werden: Mit zunehmender Reaktionszeit verwandelte sich die hochaktive Fe₂O₃-Phase in Fe₃O₄ und wurde schließlich mit einem dichten Kohlenstofffilm bedeckt, der ebenfalls aktiv ist.^[99] Seine Aktivität passt gut zur Aktivität technischer Systeme, was nahe legt, dass das Eisenoxid ein Katalysator für die Bildung eines besonderen Kohlenstoffs ist, der selbst die Dehydrierung katalysiert. Zugleich zeigen die Daten, dass unpromotiertes Fe₂O₃ mit geeigneten Oberflächendefekten ausgestattet^[100] ein viel besserer Katalysator für die Reaktion sein kann als der technische, chemisch komplex promotierte Katalysator. Das Problem sind die Reaktionsbedingungen, welche die aktive Form des Eisenoxids reduktiv destabilisieren. Hier lassen sich ebenfalls mithilfe der Modellsysteme Verbesserungen finden, da der Einfluss von Transporteffekten minimal ist.

Aufdampfverfahren sind sehr wenig leistungsfähig, wenn es um die Herstellung auch nur moderat chemisch komplexer Verbindungen geht,^[101] etwa von Oxiden mit genau eingestellter Sauerstoffstöchiometrie, und natürlich, wenn endliche Probenmengen benötigt werden. Daher wurde unter Beibehaltung des Prinzips der chemischen Einfachheit ein Verfahren entwickelt, um mit chemischen Methoden die strukturelle Komplexität einer Probe gezielt einzustellen. Als Zielreaktion wurde die partielle Oxidation von Alkanen gewählt. Damit sind die katalytisch aktiven Phasen Oxide von Molybdän, Vanadium und deren Nachbarlementen im Periodensystem. Unter dem Paradigma des aktiven Gittersauerstoffs^[102,103] müssen diese Katalysatoren besondere Anforderungen bezüglich der strukturellen Stabilität und – wegen des Prinzips der „Site Isolation“ – der Nanostrukturierung erfüllen. Zerfallen chemisch komplexe Systeme etwa aus Molybdänvanadiumoxiden in einfache Oxide, so geht nicht nur die ursprüngliche Wirkung verloren, sondern es bilden sich neue Katalysatoren, welche die Totalverbrennung der gebildeten Produkte effizient bewerkstelligen.^[104,105]

7. Ein Nanokatalysator für die selektive Oxidation

Das Konzept, Funktion durch strukturelle Komplexität chemisch einfacher Verbindungen zu erreichen, ist zentral in der Biologie und wurde erfolgreich in der Supramolekularen Chemie übernommen. In der Anorganischen Chemie^[54] ist es dagegen mit der prominenten Ausnahme der Chemie der Silicate und ähnlicher Verbindungen eher selten zu finden^[106,107] und noch seltener findet es sich in der praktischen Katalysechemie.^[108]

Die aktiven Zentren von Zielkatalysatoren entsprechen Defekten in der Kristallstruktur des Vorkatalysators, die nach In-situ-Studien metastabil sind^[103,109–113] und sich nicht „einfrieren“ lassen. Daher verwendet man als Annäherung an das aktive Zentrum ein Strukturmotiv der Mo₅O₁₄-Defektoxi-

de.^[71, 105, 114–117] Dieser Baustein,^[55] der in Abbildung 6 als Modell zu sehen ist, wird so verknüpft, dass ein stabilisiertes Netzwerk entsteht, das starre Verknüpfungen und die Vorbildung stabilerer Anordnungen aus Metallatomen in Sauerstoffoktaedern vermeidet. Die spontane Bildung kom-

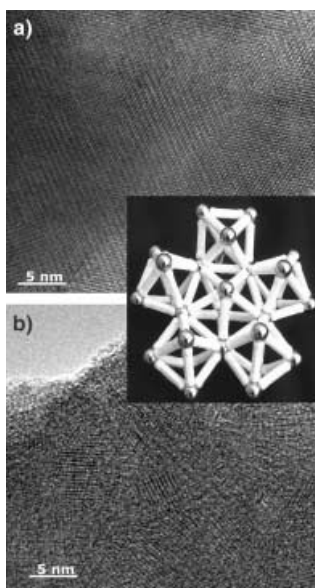


Abbildung 6. Hochaufgelöste TEM-Bilder eines metastabilen MoO_3 -Hydrats und ein Modell der durch Raman-Spektroskopie nachgewiesenen zentralen Baueinheit. Das in (a) gezeigte Präparat ist wohlgeordnet und katalytisch völlig inaktiv, während das von (b) typisch nanostrukturiert und in der partiellen Oxidation von Propen mit Sauerstoff zu Acrolein hoch aktiv ist. Oberhalb 543 K wandeln sich beide Proben in orthorhombisches MoO_3 um und werden schwach aktiv. Für Details siehe Lit. [114–117].

plexer Netzwerke^[55, 107] und amorpher Systeme^[99, 108] sollte dabei im Interesse der Erhaltung der Struktur des Oxoclusters aus Abbildung 6 vermieden werden. Somit wird eine hierarchische Struktur aus losen Schichten mit einer eindimensionalen Verknüpfung und gelegentlichen Quervernetzungen innerhalb der Schichtebenen angestrebt. Die Existenz von Verbindungen mit $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}$ -Struktur, die in einer molekularen Variante das Synthons der pentagonalen Bipyramide umgeben von Oktaedern enthält,^[118] lässt die Synthese eines nicht auf Scherstrukturdefekten basierenden Katalysators Erfolg versprechend scheinen. Die bekannten Keplerate aus Molybdänoxiden^[107] enthalten ebenfalls das gewünschte Synthons, neigen aber zur Depolymerisation, wenn das Kristallwasser bei höheren Temperaturen, wie sie für katalytische Wirkungen erforderlich sind, entfernt wird.

Die erfolgreiche Synthese eines supramolekularen Molybdänoxidhydrats erlaubte Katalysatortests anhand der partiellen Oxidation von Propen. Es zeigte sich, dass die Bildung einer wohlgeordneten kristallinen Struktur aus den Synthons allein nicht ausreicht, um Aktivität zu erzielen. Die Transmissionselektronenmikroskopie-Bilder in Abbildung 6 geben einen Eindruck von der notwendigen Nanostrukturierung. Die grobkristalline Form ist bis zu ihrem Zerfall in orthorhombisches MoO_3 völlig inaktiv.^[105, 117] Die nanokris-

talline Form mit geordneten Plättchen aus etwa 10–100 Synthons und Schichten von eckenverknüpften Oktaedern zeigt dagegen gute Aktivität und Selektivität für Acrolein unter trockenen Reaktionsbedingungen. In Abbildung 7 wird die katalytische Aktivität des reinen Molybdänoxids mit der

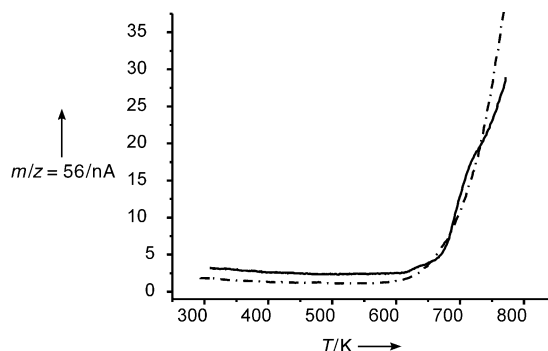


Abbildung 7. Katalytische Aktivität eines strukturoptimierten MoO_3 -Oxids in der supramolekularen Hydratphase (durchgezogene Linie)^[118] und eines einphasigen Mo-V-Oxids mit Mo_3O_{14} -Defektstruktur (gestrichelte Linie).^[117] In einem temperaturprogrammierten Experiment (TPRS) wurde Propen zu Acrolein oxidiert (Propen und Sauerstoff je 10%, Rest He, 100 mL min^{-1} , 50 mg Katalysator, Gaszusammensetzung gegen Ar als internen Standard kalibriert, Proben voraktiviert an Luft bei 673 K). Gezeigt ist die massenspektrometrisch ermittelte Ausbeute an Acrolein bei gleichen Versuchsbedingungen. Das Ausbeuteniveau bei 713 K im TPRS entspricht in stationären Experimenten etwa 40% Ausbeute an Acrolein. Die Selektivität für CO_2 ist für das binäre Oxid etwa halb so groß wie für die Mo-V-Oxidprobe.

eines promotierten Mo-V-Oxids verglichen, wie es gegenwärtig als Matrixphase in technischen Katalysatoren eingesetzt ist.^[104, 105, 116, 117] Es ist augenfällig, dass etwa gleiche Wirksamkeit pro Masse eingesetzten Katalysators erzielt wird. Somit kann man die chemische Komplexität des heute für diese Reaktion üblichen Systems durch Steuerung der Struktur eines binären Oxids überwinden. Die Strukturierung auf einer Längenskala wesentlich größer als molekulare Dimensionen ist allerdings entscheidend für die katalytische Funktion.^[117] Es bleibt zu ergründen, ob die Korngrenzen des Materials die aktiven Zentren enthalten oder ob es weitreichende Wechselwirkungen zwischen aktiven Zentren und ihrer Matrix sind, welche die Funktion steuern. Solche Wechselwirkungen wurden in Enzymen als essenziell nachgewiesen.^[119]

Die Werkzeuge für eine Steuerung der Nanostruktur und der Teilchenform sind die kinetischen Randbedingungen der ersten Festkörperbildung (Fällung). Die Vorgänge von Keimbildung und Wachstum und der Einbau von Lösungsmittel als Ligand werden in mehrfacher Weise von den Reaktionsbedingungen bestimmt. Abbildung 8 zeigt schematisch das Zusammenwirken von thermodynamischen und kinetischen Randbedingungen bei der Beeinflussung des Reaktionsverlaufs. Die Komplexität und Korreliertheit der Einflüsse erfordern eine sequentielle Optimierung. Weitere Parameter für die Nanostrukturierung sind die Bedingungen der Dehydratisierung, welche die flüchtigen Liganden entfernt.^[62] Diese milde thermische Behandlung ist wesentlich besser zu

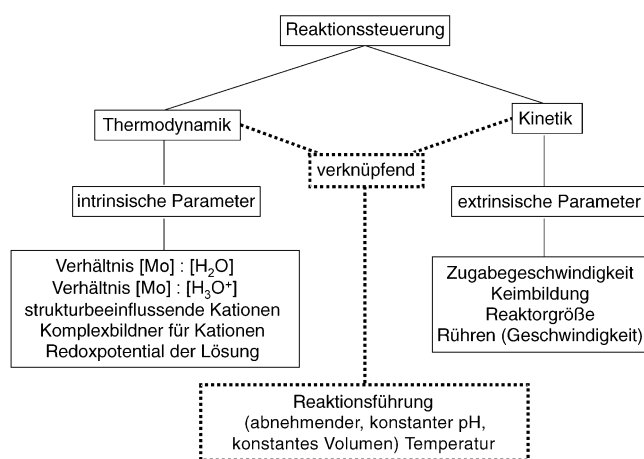


Abbildung 8. Schematische Darstellung der Faktoren, die eine Oxidfällung aus (wässriger) Lösung beeinflussen. Die Kontrollvariablen sind eingeteilt nach intrinsisch, extrinsisch und verknüpfend. Besonders kritisch sind die extrinsischen Faktoren, da diese von den experimentellen Details abhängen und somit auch bei formal gleichen Bedingungen nicht genau reproduziert werden.

steuern als das übliche „Calcinieren“, das den Sauerstoffgehalt des Oxids und damit dessen Nanostruktur durch Diffusionsprozesse im Festkörper einzustellen sucht. Dabei wird das Gitter beweglich, und die Chancen, dass eine zunächst erzeugte mittlere Nichtgleichgewichtsform des Oxids erhalten bleibt, werden sehr klein.

Dieser erste Versuch einer Nanokatalyse führte zu einem Katalysator mit minimaler chemischer Komplexität (binäres Oxid), der ohne Hochtemperatur-Calcinierung^[113] erzeugt wurde. Ausgangspunkt war die Untersuchung der Lösungschemie^[120] der Molybdänoxide.^[121,122] Vorausgegangene empirische Versuchsreihen zur Erzeugung alternativer Molybdänoxide hatten keinen nennenswerten Erfolg. Die Fällungsbedingungen wurden so gewählt, dass in der Mutterlösung das Synthon und die Verbindungselemente in Form monomerer Molybdate koexistieren konnten. Der erhebliche analytische Aufwand, der erforderlich war, um diesen einen geeigneten Punkt im Parameterraum zu finden, verhinderte die Optimierung der Synthese bezüglich der weiteren kritischen Parameter Teilchengröße, Oberflächenrauigkeit, Langzeitstabilität, andere Verbindungsmuster der Synthone. All dies kann erreicht werden, wenn man einen Überblick über den gesamten Parameterraum gewinnt, da dann eine vollständige kinetische Steuerung der Reaktion möglich wird. Dies wurde kürzlich für die Optimierung der Cofällung von Kupfer-Zinkoxid-Katalysatoren gezeigt.^[123,124] Die Komplexität dieses Unterfangens ist in Abbildung 8 angedeutet, wobei die Schritte der thermischen Ligandenabspaltung noch gar nicht berücksichtigt sind. Selbst für homonucleare Systeme ist die Bearbeitung mit konventioneller sequentieller Analyse nicht in akzeptabler Zeit zu bewältigen.

Hochdurchsatzexperimente könnten hier jedoch Abhilfe schaffen. Allerdings müsste die heutige Verfahrensweise – Variation der Zusammensetzung einer Substanzbibliothek ohne Rücksicht auf Strukturbildung – durch eine mit analytischen Verfahren unterstützte Untersuchung des Parameterraums mit der Randbedingung eines einphasigen Produkts

ersetzt werden. Statt der Zusammensetzung der Bibliothek wären Operationen wie Fällungsverfahren, Altern, Waschen, Trocknen und Calcinieren als Variable zu studieren. Dazu benötigt man universell programmierbare Robotersysteme, die von der Industrie entwickelt werden. Kombiniert man diese Experimente mit sinnvoll gewählten Variationen von Konzentrationen, Temperaturen und dem Zusatz von Auxiliaren (struktursteuernden Agentien, Trägern), so sollte eine Vielzahl an Übergangsmetalloxiden mit wohldefinierten nanostrukturierten und morphologischen Eigenschaften als einphasige Produkte erhalten werden können. Diese Situation ist heute in der Zeolithsynthese erreicht^[125,126] und kann als Vorbild für die Erzeugung redoxaktiver Katalysatoren dienen. Allerdings gibt es dafür und für den noch komplexeren Bereich der Cofällung von Metall-Träger-Systemen in allgemein zugänglicher Form weder generische Arbeitsstrategien noch die nötigen leistungsfähigen Gerätschaften und Analysetechniken.

8. Schlussfolgerungen

Begreift man Nanokatalyse als eine Syntheseinitiative, so ist sie wirklich ein neuer Ansatz in der langen Geschichte der Katalysatorforschung. Gegenstand ist die Konstruktion von Materialien aus molekularen Bausteinen, bei denen die supramolekulare Verknüpfung gezielt ausgeführt wird und zu anorganischen Polymeren mit hoher äußerer Oberfläche und einheitlichem chemischem Aufbau führt. Solche Strategien sind in der Organischen Chemie längst eingeführt, erweisen sich aber wegen fehlender Kenntnisse und des Mangels an guten analytischen Methoden in der heterogenen Katalyse als noch sehr schwierig. Insbesondere die Chemie wässriger konzentrierter Lösungen, die immer noch die besten Voraussetzungen für die notwendige flexible, dabei aber mit großen Stoffmengen operierende praktische Synthese von Katalysatoren bietet, sollte viel besser untersucht werden. In-situ-Analytik und Modellexperimente sind weiterhin dringend von Nöten,^[127] um die sehr bescheidene Basis von Kenntnissen über die Struktur von aktiven Zentren zu erweitern und damit die Vorlagen für die Gestaltung der Synthone zu liefern. Schließlich benötigen wir ein weitaus breiteres Verständnis der präparativen Möglichkeiten zur Nanostrukturierung anorganischer molekularer Netzwerke.^[128]

Eine Kombination von Hochdurchsatzexperimenten und die In-situ-Analyse der Synthese von Katalysatoren sind Werkzeuge, um die Vision der Nanokatalyse anzugehen. Die Synthone werden durch In-situ-Experimente und durch die sich rasant entwickelnde quantenchemische Theorie^[43] vorgegeben. Damit scheint es möglich, in akzeptablen Zeiten deutliche Fortschritte zu erreichen und so die Glaubwürdigkeit zu erlangen, die wegen der massiven finanziellen Unterstützung dieses Gebiets eingefordert werden wird. Um nicht ein weiteres Mal die Katalysatorforschung durch übertriebene Versprechungen an die Geldgeber in Misskredit zu bringen, scheint es geboten, die Erwartungen^[4,20,87,129,130] an das Nanofieber in der Katalyse zu qualifizieren: Nano ist kein „neuer Schlauch für alten Wein“, sondern ein Programm, um

die Forschung an heterogenen Katalysatoren, die fest in den Disziplinen der Physikalischen Chemie und der chemischen Reaktionstechnik verankert ist, auch in der Anorganischen Synthesechemie mit einem anspruchsvollen Konzept zu verankern. Auf diesem Weg sollten nicht nur bessere Katalysatoren zugänglich werden, sondern auch das Verständnis ihrer Funktion durch die Entzauberung der chemischen Komplexität als wohl nicht essenzielles Attribut leistungsfähiger Katalysatoren gefördert werden.

Die hier vorgestellte Strategie wird durch eine breite und intensive Zusammenarbeit unserer beiden Arbeitsgruppen möglich. Besonders engagiert haben sich dabei N. Abdullah, Q. Basher, D. Othman, S. Knobl, O. Timpe, D. Niemeyer, R. Jentoft, F. Girsdies, D. Su und J. Wagner. Die Untersuchung des Mo-V-Oxid-Systems wird in einer Kollaboration mit dem Boreskov-Institut für Katalyseforschung (Novosibirsk) durchgeführt. Wir danken G. A. Zenkovets und G. N. Kryukova für die nachhaltige Zusammenarbeit. COMBICAT wird durch das malaysische Ministerium für Forschung und Technologie (MOSTE) und die University of Malaya unterstützt. Die Arbeit am Fritz-Haber-Institut wird durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMBF), die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm SP 1091) und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Eingegangen am 16. Juli 2003 [M1684]

- [1] S. B. Abd Hamid, M. A. Yarmo, *Perspectives and Challenges in Nanotechnology: A National Strategy for Malaysia*, Proceedings of the National Symposium on Science and Technology, Kuala Lumpur, **2003**, S. 1–15.
- [2] NSF Report: *Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology* (Hrsg.: M. C. Rocco, W. S. Bainbridge), National Academy, Washington, **2001**; *Small Wonders, Endless Frontiers, A Review of the National Nanotechnology Initiative*, National Academy, Washington, **2002**.
- [3] Current Content Database (1195–2003) mit den Stichwörtern nanoscience, nanochemistry, nanotechnology.
- [4] A. T. Bell, *Science* **2003**, 299, 1688–1691.
- [5] www.nsf.gov/search„nanoscience“
- [6] B. Voigtländer, B. Meyer, N. M. Amer, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 10354–10357.
- [7] O. Fruchart, M. Klaua, M. Barthel, J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 2770–2774.
- [8] K. Kremer, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 257–264.
- [9] Renzo Tomellini: www.cordis.lu/nanotechnology/src/era.htm.
- [10] P. Kratzter, M. Scheffler, *Comput. Sci. Eng.* **2001**, 3, 16–25.
- [11] X. Bao, G. Lehmppfuhl, G. Weinberg, R. Schlögl, G. Ertl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 865–872.
- [12] „Elementary Steps in Ammonia Synthesis: The Surface Science Approach“: G. Ertl in *Catalytic Ammonia Synthesis* (Hrsg.: J. R. Jennings), Plenum, New York, **1991**, S. 109–158.
- [13] G. Ertl, H. J. Freund, *Phys. Today* **1999**, 52, 32–38.
- [14] H. H. Rotermund, G. Has, R. U. Franz, R. Tromp, G. Ertl, *Science* **1995**, 270, 608–610.
- [15] T. V. Choudhary, C. Sivadinarayana, C. C. Chusuei, A. K. Datye, J. P. Fackler, D. W. Goodman, *J. Catal.* **2002**, 207, 247–255.
- [16] O. Dominguez-Quintero, S. Martinez, Y. Henriquez, L. D'Ornelas, H. Krentzien, J. Osuna, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 197, 185–191.
- [17] M. Haruta, M. Date, *Appl. Catal. A* **2001**, 222, 427–437.
- [18] C. W. Hills, N. H. Mack, R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 2626–2636.
- [19] X. F. Lai, D. W. Goodman, *J. Mol. Catal. A* **2000**, 162, 33–50.
- [20] G. A. Somorjai, K. McKrea, *Appl. Catal. A* **2001**, 222, 3–18.
- [21] „Application of the Jellium Model and its Refinements to the Study of the Electronic Properties of Metal Clusters“: W. Ekardt, W.-D. Schöne, J. M. Pacheco in *Metal Clusters* (Hrsg.: W. Ekardt), Wiley, Chichester, **1999**, S. 1–27.
- [22] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 29–35.
- [23] B. C. Gates, *J. Mol. Catal. A* **2000**, 163, 55–65.
- [24] A. M. Ferrari, K. M. Neyman, T. Belling, M. Mayer, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 216–226.
- [25] Y. Ikemoto, T. Nakano, M. Kuno, Y. Nozue, *Physica B + C* **2000**, 281, 691–693.
- [26] Y. Takasu, R. Unwin, B. Tesche, A. M. Tesche, A. M. Bradshaw, M. Grunze, *Surf. Sci.* **1978**, 77, 219–232.
- [27] N. Nilius, N. Ernst, H. J. Freund, *Phys. Rev. B* **2002**, 6511, 5421.
- [28] M. Mavrikakis, M. Baumer, H. J. Freund, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **2002**, 81, 153–156.
- [29] S. Dahl, A. Logadottir, R. C. Egeberg, J. H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Törnqvist, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 1814–1816.
- [30] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1995**, 343, 211–220.
- [31] B. Hammer, O. H. Nielsen, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **1997**, 46, 31–35.
- [32] P. Kratzter, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1996**, 359, 45–53.
- [33] C. J. H. Jacobsen, S. Dahl, B. S. Clausen, S. Bahn, A. Logadottir, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8404–8405.
- [34] M. Haruta, *CATTECH* **2002**, 6, 102–115.
- [35] M. M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2001**, 71, 37–44.
- [36] M. M. Günter, T. Ressler, R. E. Jentoft, B. Bems, *J. Catal.* **2001**, 203, 133–149.
- [37] C. Ammer, K. Meinel, H. Wolter, H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* **1997**, 377–379, 81–84.
- [38] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2819–2822.
- [39] S. Valkealahti, M. Manninen, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 9459–9462.
- [40] J. Hoffmann, I. Meusel, J. Hartmann, J. Libuda, H. J. Freund, *J. Catal.* **2001**, 204, 378–392.
- [41] G. A. Somorjai, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1986**, 318, 81.
- [42] D. R. Strongin, J. Carrazza, S. R. Bare, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1987**, 103, 213–215.
- [43] R. Schlögl, *CATTECH* **2001**, 5, 146–170.
- [44] C. Stampfl, M. V. Ganduglia-Pirovano, K. Reuter, M. Scheffler, *Surf. Sci.* **2002**, 500, 368–394.
- [45] A. Nagy, G. Mestl, T. Ruhle, G. Weinberg, R. Schlögl, *J. Catal.* **1998**, 179, 548–559.
- [46] M. Klimenkov, S. Nepijko, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, R. Schlögl, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **1997**, 391, 27–36.
- [47] F. W. Telgheder, J. Urban, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 4479–4483.
- [48] V. G. Gryaznov, J. Heydenreich, A. M. Kaprelov, S. A. Nepijko, A. E. Romanov, J. Urban, *Cryst. Res. Technol.* **1999**, 34, 1091–1119.
- [49] D. Schröder, A. Fiedler, W. A. Herrmann, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2714–2717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2517–2520.
- [50] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 046103.
- [51] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl, *Science* **2000**, 287, 1474.

- [52] T. W. Hansen, J. B. Wagner, P. L. Hansen, S. Dahl, H. Topsøe, C. J. H. Jacobsen, *Science* **2001**, 294, 1508–1510.
- [53] I. Böttger, T. Schedel-Niedrig, O. Timpe, R. Gottschall, M. Havecker, T. Ressler, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1870–1876.
- [54] M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3896–3917; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3746–3766.
- [55] L. Cronin, P. Kögerler, A. Müller, *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 57–67.
- [56] K. Fauth, U. Kreibitz, G. Schmid, *Z. Phys. D* **1991**, 20, 297–300.
- [57] D. Putten, R. Zannoni, C. Coluzza, G. Schmid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1721–1725.
- [58] Y. M. Chung, H. K. Rhee, *Catal. Lett.* **2003**, 85, 159–164.
- [59] S. Berndt, D. Herein, F. Zemlin, E. Beckmann, G. Weinberg, J. Schütze, G. Mestl, R. Schlögl, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, 102, 763–774.
- [60] „The Selective Oxidation of Methanol: A Comparison of the Mode of Action of Metal and Oxide Catalysts“: D. Herein, H. Werner, T. Schedel-Niedrig, T. Neisius, A. Nagy, S. Berndt, R. Schlögl, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 110, 103–122.
- [61] S. B. Derouane-Abd Hamid, J. R. Anderson, I. Schmidt, C. Bouchy, C. J. H. Jacobsen, E. G. Derouane, *Catal. Today* **2000**, 63, 461–469.
- [62] A. Hahn, T. Ressler, R. E. Jentoft, F. Jentoft, *Chem. Commun.* **2001**, 6, 537–538.
- [63] N. Arsenova, H. Bludau, R. Schumacher, W. Haag, H. G. Karge, E. Brunner, U. Wild, *J. Catal.* **2000**, 191, 326–331.
- [64] R. Schumacher, K. Ehrhardt, H. G. Karge, *Langmuir* **1999**, 15, 3965–3971.
- [65] E. G. Derouane, G. Crehan, C. J. Dillon, D. Bethell, H. He, S. B. Derouane-Abd Hamid, *J. Catal.* **2000**, 194, 410–423.
- [66] F. Schütth, O. Busch, C. Hoffmann, T. Johann, C. Kiener, D. Demuth, J. Klein, S. Schunk, W. Strehlau, T. Zech, *Top. Catal.* **2002**, 21, 55–66.
- [67] C. Wagner, *Ber. Bunsen-Ges.* **1970**, 74, 401–409.
- [68] B. Delmon, *Surf. Rev. Lett.* **1995**, 2, 25–41.
- [69] „Classification of the Roles of Oxides as Catalysts for Selective Oxidation of Olefins“: L. T. Weng, P. Ruiz, B. Delmon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1992**, 72, 399–413.
- [70] L. T. Weng, B. Delmon, *Appl. Catal. A* **1992**, 81, 141–213.
- [71] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2002**, 21, 79–88.
- [72] W. C. Conner, J. L. Falconer, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 759–788.
- [73] I. S. Metcalfe, *J. Catal.* **2001**, 199, 259–272.
- [74] C. L. Hill, R. D. Gall, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 114, 103–111.
- [75] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2467–2477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2333–2336.
- [76] C. Bouchy, C. Pham-Huu, B. Heinrich, E. G. Derouane, S. B. Derouane-Abd Hamid, M. J. Ledoux, *Appl. Catal. A* **2001**, 215, 175–184.
- [77] N. H. Batis, H. Batis, A. Ghorbel, J. Vedrine, J. C. Volta, *J. Catal.* **1991**, 128, 248–263.
- [78] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996**, 41, 113–252.
- [79] K. Inumaru, *Chem. Lett.* **1996**, 559–560.
- [80] T. Ito, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9958–9963.
- [81] M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. W. Mayer, M. Fait, H. Bluhm, R. Schlögl, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2002**, 125, 79–87.
- [82] R. Schlögl, A. Knop-Gericke, M. Havecker, U. Wild, D. Frickel, T. Ressler, R. E. Jentoft, J. Wienold, G. Mestl, A. Blume, O. Timpe, I. Uchida, *Top. Catal.* **2001**, 15, 219–228.
- [83] C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J. M. Basset, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 164–191; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 156–181.
- [84] A. Kohen, R. Cannio, S. Bartolucci, J. P. Klinman, *Nature* **1999**, 399, 496–499.
- [85] R. Raja, T. Khimyak, J. M. Thomas, S. Hermans, B. F. G. Johnson, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4774–4778; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4638–4642.
- [86] G. Sankar, J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, C. M. Barker, D. Gleeson, N. Kaltsoyannis, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 9028–9030.
- [87] J. M. Thomas, R. Raja, *Chem. Rec.* **2001**, 1, 448–466.
- [88] U. Junges, F. Schütth, G. Schmid, Y. Uchida, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1631–1634.
- [89] D. E. De Vos, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 457–473.
- [90] J. Grunes, J. Zhu, M. C. Yang, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **2003**, 86, 157–161.
- [91] P. L. J. Gunter, J. W. H. Niemandsverdriet, F. H. Ribeiro, G. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1997**, 39, 77–168.
- [92] I. G. Salisbury, R. S. Timsit, S. D. Berger, C. J. Humphreys, *Appl. Phys. Lett.* **1984**, 45, 1289–1291.
- [93] Y. Joseph, I. Besnard, M. Rosenberger, B. Guse, H.-G. Notthofer, J. M. Wessels, U. Wild, A. Knop-Gericke, D. Su, R. Schlögl, A. Yasuda, T. Vossmeier, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7406–7413.
- [94] C. Kuhrs, Y. Arita, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2001**, 14, 111–123.
- [95] W. Weiss, W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* **2002**, 70, 1–151.
- [96] M. Bäumer, H. J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, 61, 127–198.
- [97] D. R. Rainer, D. W. Goodman, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 131, 259–283.
- [98] D. Zscherpel, W. Ranke, W. Weiss, R. Schlögl, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 9506–9515.
- [99] G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller, V. V. Roddatis, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2122–2125; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2066–2068.
- [100] Y. Joseph, M. Wünn, A. Niklewski, W. Ranke, W. Weiss, C. Wöll, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 5314–5319.
- [101] V. E. Henrich, *Prog. Surf. Sci.* **1979**, 9, 143–164.
- [102] A. Bielanski, J. Haber, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1979**, 19, 1–41.
- [103] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2001**, 15, 93–101.
- [104] G. Mestl, C. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A* **2000**, 162, 455–484.
- [105] O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 185, 291–303.
- [106] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1210–1215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1162–1167.
- [107] A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1347–1358.
- [108] A. Baiker, J. D. Grunwaldt, C. A. Müller, L. Schmid, *Chimia* **1998**, 52, 517–524.
- [109] J. M. Thomas, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, 31, 651–661.
- [110] P. L. Gai-Boyes, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1992**, 34, 1–54.
- [111] P. L. Gai, *Science* **1995**, 267, 661–663.
- [112] B. K. Datye, D. J. Smith, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1992**, 34, 129–178.
- [113] T. Ressler, J. Wienold, R. E. Jentoft, F. Girgsdies, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 301–312.
- [114] O. Ovsitser, A. Blume, Y. Uchida, G. Mestl, R. Schlögl, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, 73, 691.
- [115] Y. Uchida, G. Mestl, O. Ovsitser, J. Jäger, A. Blume, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 187, 247–257.
- [116] H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1997**, 44, 153–163.
- [117] S. Knobl, G. A. Zenkovets, G. N. Kryukova, O. Ovsitser, D. Dieterle, R. Schlögl, G. Mestl, *J. Catal.* **2003**, 215, 17–187.

- [118] I. Paulat-Bösch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 780–782.
- [119] E. Z. Eisenmesser, D. A. Bosco, M. Akke, D. Kern, *Science* **2002**, 295, 1520–1523.
- [120] S. B. Abd Hamid, D. Othman, N. Abdullah, O. Timpe, S. Knobl, D. Niemeyer, J. Wagner, D. Su, R. Schlögl, *Top. Catal.* **2003**, 24, 89–95.
- [121] K. H. Tytko, G. Baethe, E. R. Hirschfeld, K. Mehmke, D. Stellhorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 503, 43–66.
- [122] K. H. Tytko, O. Glemser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 19, 239.
- [123] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, D. Herein, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2039–2052.
- [124] M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy, I. Kassatkine, J. Urban, H. Wilmes, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3945–3947; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3815–3817.
- [125] F. Schüth, W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 629–638.
- [126] F. Schüth, P. Bussian, P. Agren, S. Schunk, M. Linden, *Solid State Sci.* **2001**, 3, 801–808.
- [127] J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1557–1562.
- [128] J. M. Thomas, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 316–319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 308–312.
- [129] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, B. F. Johnson, D. W. Lewis, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2973–2978.
- [130] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, 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, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 953–996.