



Der Einfluss von strukturellen Spannungen auf die Reaktivität von getragenen Metalloxidkatalysatoren**

Kazuhiko Amakawa, Lili Sun, Chunsheng Guo, Michael Hävecker, Pierre Kube, Israel E. Wachs, Soe Lwin, Anatoly I. Frenkel, Anitha Patlolla, Klaus Hermann, Robert Schlögl und Annette Trunschke*

Abstract: Durch Ionenaustausch wurde MoO_3 hochdispers (0.2–2.5 Mo-Atome nm^{-2}) auf die Oberfläche von mesoporösem SiO_2 (SBA-15) aufgetragen. Röntgenabsorption, UV/Vis-, Raman- und IR-Spektroskopie zeigten, dass zweifach verankerte tetraedrische MoO_4 -Dioxo-Einheiten unabhängig von der Beladung dominieren. Eine verbesserte Reduzierbarkeit bei Beladungen nahe der Monolage, die mittels temperaturprogrammierten Reduktion gemessen wurde, und der sprunghafte Anstieg der Reaktivität in der Metathese von Propen oder der oxidativen Dehydrierung von Propan bei 8 % Mo/SBA-15 werden auf die Frustration von MoO_4 -Spezies und laterale Wechselwirkungen zurückgeführt. DFT Modellrechnungen ermöglichen eine Zuordnung der Röntgenabsorptionsspektren an der O-K-Kante zu geometrisch verzerrten MoO_4 -Spezies, die in hochbeladenen Katalysatoren auftreten. Die eingeschränkte Verfügbarkeit von Silanol-Ankergruppen führt hier zur Bildung verzerrter Konfigurationen, denen die hohe katalytische Aktivität zugeschrieben wird.

Sir H. S. Taylor schlug im Jahre 1925 vor, dass nur wenige Oberflächenatome eines Katalysators, die sich energetisch in einem ungünstigeren Zustand befinden (z. B. koordinativ ungesättigte Zentren), für die Katalyse verantwortlich sind.^[1] Experimentelle und theoretische Bestätigung fand dieses Konzept erst Jahrzehnte später. Für Modellkatalysatoren konnten die Oberflächenwissenschaften in metallkatalysierten Reaktionen hochaktive, niedrigkoordinierte Atome an den Kanten von Stufen nachweisen.^[2] Jüngste Fortschritte in den Materialwissenschaften bestätigten, dass Taylors Konzept auch auf leistungsfähige Mehrkomponentenkatalysatoren, z. B. nanostrukturierte Cu/ZnO-Katalysatoren für die Methanolsynthese^[3] oder Gold-Nanopartikel auf TiO_2 ,^[4] angewendet werden kann, wobei hier Ensemble, die an Oberflä-

chendefekten oder an der Metall-Träger-Grenzfläche gebildet werden, die katalytische Aktivität bestimmen.

Monolagenkatalysatoren, bei denen eine Metalloxidphase als zweidimensionale Oberflächenschicht auf einen Träger aufgezogen wurde, bilden eine weitere wichtige Klasse von heterogenen Katalysatoren. Auch hier wird eine Strukturempfindlichkeit beobachtet. Die Tatsache, dass z. B. nur etwa 1.5 % der Molybdänatome in Siliciumdioxid-getragenen MoO_3 -Katalysatoren als aktive Zentren für die Olefinmetathese fungieren,^[5] erinnert an das Konzept von Taylor. Die katalytische Leistung von getragenen Metalloxiden weist mitunter eine nichtlineare Abhängigkeit bezüglich der Beladung mit dem Metalloxid auf, wobei es zu einem sprunghaften Anstieg der katalytischen Aktivität oberhalb eines kritischen Bedeckungsgrades kommt.^[6–10] Die Ursache für dieses experimentell beobachtete Phänomen blieb bislang ungeklärt.

In der vorliegenden Arbeit wurden Siliciumdioxid-getragene Molybdänoxide, die Modellkatalysatoren für Oxidationsreaktionen^[8] und die Olefinmetathese^[5,9] darstellen, ausgewählt, um den Einfluss der Beladung auf die katalytischen Eigenschaften zu studieren. Dabei wurde wasserfreies^[11] Molybdänoxid, aufgebracht auf mesoporöses Siliciumdioxid SBA-15 (MoO_x /SBA-15), zunächst mittels temperaturprogrammierter Reduktion mit Wasserstoff (H_2 -TPR) untersucht.^[6,9,10] Die H_2 -TPR-Profiles (Abbildung 1) zeigen einen Anstieg der Reduzierbarkeit mit zunehmender Molybdänoxid-Beladung. Bei der niedrigsten Beladung (2.1 % Mo) wird ein einziges, scharfes Reduktionssignal bei 1158 K beobachtet. Wird die Beladung stufenweise erhöht, erscheint neben der voranschreitenden Verbreiterung dieses Hochtemperatursignals ein neues Tieftemperatursignal bei 856 K, das auf ein vermehrtes Auftreten von Oberflächen-Molybdänoxidspezies mit verbesserter Reduzierbarkeit schließen lässt.

[*] Dr. K. Amakawa, Dr. L. Sun, Dr. C. Guo, Dr. M. Hävecker, P. Kube, Prof. Dr. K. Hermann, Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. A. Trunschke
Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: trunschke@fhi-berlin.mpg.de
Homepage: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/>
Dr. M. Hävecker
Solarenergieforschung, Helmholtz-Zentrum Berlin/BESSY II
Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin (Deutschland)
Prof. Dr. I. E. Wachs, S. Lwin
Operando Molecular Spectroscopy & Catalysis Laboratory
Department of Chemical Engineering, Lehigh University
Bethlehem, Pennsylvania 18015 (USA)

Prof. Dr. A. I. Frenkel, Dr. A. Patlolla
Department of Physics, Yeshiva University
245 Lexington Avenue, New York, NY 10016 (USA)

[**] Wir danken G. Weinberg, Dr. T. Cotter, M. Hashagen, G. Lorenz, Dr. F. Girmsdies, E. Kitzelmann, A. Klein-Hoffmann, C. V. T. Nguyen, den NSLS- und HZB-Angestellten für ihre professionelle Hilfe. I.E.W. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für einen Humboldt-Forschungspreis. A.I.F. erhielt Fördermittel aus dem U.S. DOE Grant No. DE-FG02-05ER15688 für die X18B-Strahlrohr-Betreibung. S.L. bedankt sich für die Förderung durch das U.S. DOE-Basic Energy Sciences (Grant No. FG02-93ER14350). K.A. ist der Firma Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc. dankbar für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306620> zu finden.

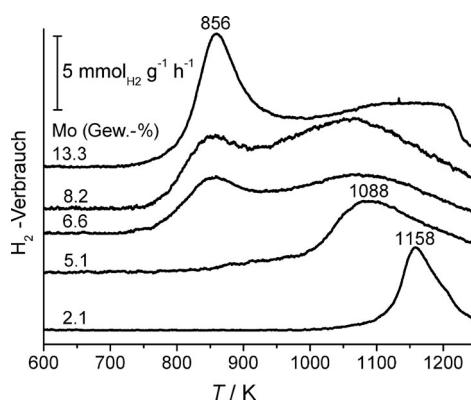


Abbildung 1. Temperaturprogrammierte Reduktion (H_2 -TPR) von $\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$ gemessen bei einer Heizgeschwindigkeit von 10 K min^{-1} in 2% H_2 in Ar nach Vorbehandlung in 20% O_2 in Ar bei 823 K für 0.5 h.

Der Einfluss des Bedeckungsgrades auf die Reaktivität von Monolagen-Übergangsmetallocidkatalysatoren wird gemeinhin Änderungen im Grad der Polymerisation, d.h. dem Auftreten von Monomeren, Polymeren und nanokristallinen Domänen, zugeschrieben.^[7] Die spektroskopische Untersuchung der vorliegenden Beladungsserie zeigt jedoch, dass sich die Struktur mit der Beladung in nur sehr eingeschränktem Maße ändert. Vergleichbare Bandenformen in den UV/Vis-Spektren und ähnliche spektroskopische Charakteristika an der Mo-K-Kante der Röntgenabsorptionsspektren (XANES) und vergleichbare Bandenformen in den UV/Vis-Spektren (Abbildung 2a,b) lassen lediglich geringfügige Änderungen im Polymerisationsgrad und der Koordinationsgeometrie vermuten.^[12] Molybdän liegt wie in der Vergleichsverbindung $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ vorrangig tetraedrisch koordiniert vor, worauf die intensive Vorkanten-Bande bei 20006 eV hindeutet (Abbildung 2b). Durch Auswertung der Feinstruktur der Röntgenabsorptionsspektren an der Mo-K-Kante (EXAFS; Abbildung 2c) werden zwei diskrete Bindungsabstände bei $R < 2 \text{ \AA}$ gefunden, die in Übereinstimmung mit der Lage der Schwingungsbanden in den Raman- und IR-Spektren Mo=O-Doppel- und Mo-O-Einfachbindungen zugeordnet werden können (siehe die Hintergrundinformationen; Abbildung S6, 980–997 cm⁻¹ für Mo=O, und 926–943 cm⁻¹ für Mo-O).^[13–16] Auch die durch DFT-Rechnungen gestützte Auswertung der Röntgenabsorptionsspektren an der Sauerstoff-K-Kante liefert konsistente Ergebnisse. Die beiden bei geringen Beladungen beobachteten Absorptionsbanden an der O 1s-Kante (Abbildung 2d; Banden bei 530.2 und 532.5 eV) stimmen bei Zugrundelegung von Modellen mit zweifach verankerten Dioxo-(Si-O-)₂Mo(=O)₂-Strukturen, die Si-Si-Abstände von etwa 4.6–4.7 Å aufweisen, gut mit den mit DFT^[17] simulierten Spektren überein (Cluster **a** und **b** in Abbildung S1, Abbildung S5 A, Tabelle S1). Auch bei der Anpassung der Röntgenabsorptionsspektren an der Mo-K-Kante (EXAFS) am selben Modell werden Mo-O-Bindungslängen in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen erhalten. (Abbildungen S1, S4, Tabellen S1, S3). Darüber hinaus geben die berechneten IR-Spektren des Dioxo-Modells das Experiment zufriedenstellend wieder (Abbildungen S6D, S7).

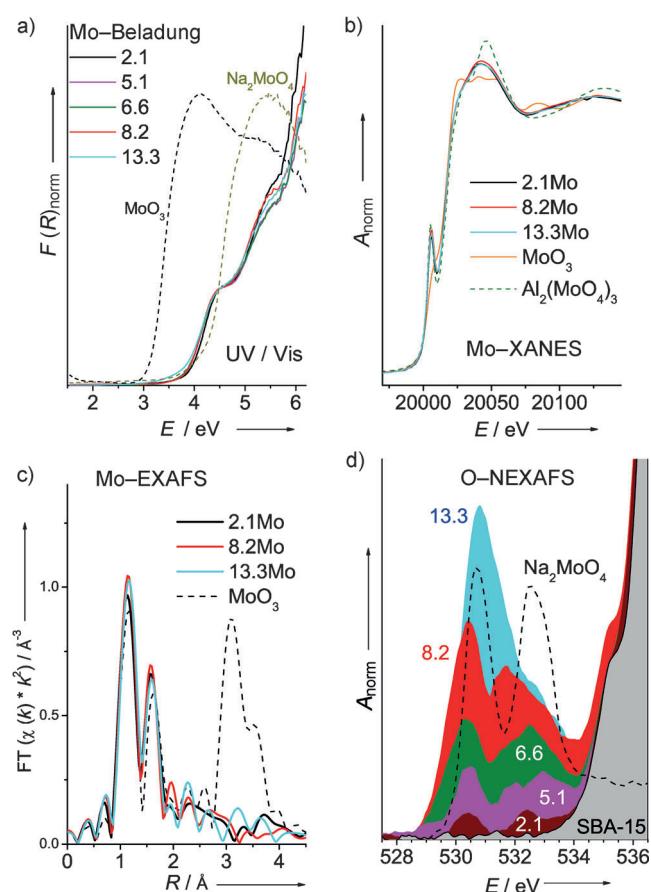


Abbildung 2. a) UV/Vis-, b) Mo-K-Kanten-XANES-, c) FT-Mo-K-Kanten-EXAFS- (nicht phasenkorrigiert) und d) O-K-Kanten-NEXAFS-Spektren von wasserfreiem $\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$.

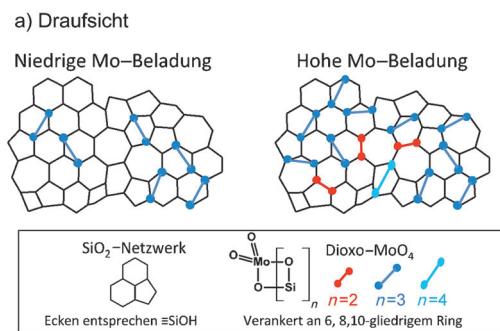
In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten^[13–17] zeigen alle diese Ergebnisse, dass es sich bei den zweifach verankerten, tetraedrischen Dioxo-(Si-O-)₂Mo(=O)₂-Einheiten um die dominierenden Oberflächenspezies in SiO_2 -getragenen Molybdänoxidkatalysatoren handelt.

Während die durch EXAFS ermittelten Bindungslängen in den dominierenden Oberflächenspezies keine Abhängigkeit von der Mo-Beladung aufweisen (Tabelle S3), offenbaren die Röntgenabsorptionsspektren an der O-K-Kante (NEXAFS) eine deutliche Varianz bezüglich der tetraedrischen Feinstruktur dieser Spezies. Mit zunehmender Beladung geht die im für Molybdänoxid charakteristischen Spektralbereich (528–534 eV) bei niedriger Beladung beobachtete gute Trennung der beiden Banden durch Bandenverbreiterung verloren und es tritt eine neue Komponente bei 531 eV auf (Abbildung 2d). Diese Veränderungen scheinen mit der Verbreiterung des Hochtemperatursignals und dem Auftreten eines neuen Tieftemperatursignals bei 856 K in den H_2 -TPR-Profilen (Abbildung 1) in Verbindung zu stehen. Die breite Absorption im NEXAFS bei höheren Beladungen ist jedenfalls nicht mit der klar getrennten Doppelbandenstruktur des kristallinen Na_2MoO_4 (Abbildung 2d), das aus einheitlichen, isolierten MoO_4 -Einheiten besteht, vereinbar. Wir vermuten, dass diese Diskrepanz auf Änderungen in den Bindungswinkeln zurückzuführen ist, die durch bedeckungs-

gradabhängige Änderungen in den Mo-Si-Abständen hervorgerufen werden. In Übereinstimmung mit dieser Vermutung zeigt die Auswertung der Röntgenabsorptionspektren an der Mo-K-Kante (EXAFS) mit zunehmender Beladung weder spezifische Banden, noch systematische Änderungen in Richtung größerer Abstände (Abbildung 2c), was auf das Fehlen einer definierten Ordnung jenseits der ersten Koordinationssphäre hinweist. Dagegen wird das Vorliegen einer breiten Verteilung von Mo-Si-Abständen in den verankerten Mo-O-Si-Gruppen anzeigt.

Die verschiedenen Mo-Si-Abstände resultieren aus der amorphen Natur des Siliciumdioxids, für das eine breite Verteilung der Si-Si-Abstände zwischen benachbarten Silanolgruppen charakteristisch ist.^[13,18,19] Die Silanolgruppen sind für die Verankerung der Molybdänoxidspezies verantwortlich. Wenn die Si-Si-Abstände variieren, ist auch eine Variation der durch die Verankerung erhaltenen Mo-O-Si-Bindungswinkel und O-Si-Bindungslängen zu erwarten. Zusätzlich können vereinzelt vierfach koordinierte, pentagonalische Monooxo-(Si-O-)₄Mo=O-Strukturen auftreten, wenn vier Silanolgruppen in vorteilhafter Weise an der Oberfläche angeordnet vorliegen.^[13] In der Tat können mit Resonanz-Raman-Spektroskopie zusätzliche Schwingungsbanden beobachtet werden, die Monooxo-Spezies zuzuordnen sind^[13,14] Mithilfe resonanter Raman-Spektroskopie lassen sich Minoritätsspezies nachweisen, die in der nichtresonanten Raman-Analyse unsichtbar sind (Abbildung S8).

Terminale Silanolgruppen werden durch die Bildung von Mo-O-Si Brückenbindungen bei der Verankerung des Molybdänoxids an der Siliciumdioxidoberfläche verbraucht. Die Dichte der isolierten Silanolgruppen fällt von 1.6 (reines SBA-15) auf 0.07 (13.3% Mo) Zentren pro Quadratnanometer (Tabelle S2, Abbildung S6C), was bedeutet, dass ein starkes Defizit an Silanolgruppen bei hohen Molybdänoxidbeladungen auftritt. Die begrenzte Verfügbarkeit von OH-Gruppen führt zu hohen strukturellen Spannungen bei der Verankerung von Molybdänoxidspezies mit mindestens zwei Bindungen zum Träger (z. B. in den Dioxo-Strukturen). Dieser Gedanke wird in Abbildung 3 schematisch erläutert. Die zweidimensionale (*x*-*y*-Achsen-)Beschreibung in Abbildung 3a zeigt ein Netzwerk von Siloxanringen mit verschiedenen Ringgrößen,^[18,20] während eine weitere zweidimensionale Perspektive in Abbildung 3b daran erinnern soll, dass im realen 3D-Raum auch Variationen in Richtung der *z*-Achse auftreten. Aus Abbildung 3a geht hervor, dass Dioxo-MoO₄-Einheiten, die bei geringen Beladungen verankert werden, wenig verzerrte Konfigurationen bilden, während nachfolgende Dioxo-MoO₄-Strukturen mit abnehmender Silanolgruppendichte zunehmend verzerrte Konfigurationen einnehmen müssen. Die Verteilung der Spezies wird aufgrund der hohen Oberflächenmobilität von Molybdänoxid^[11,22] höchstwahrscheinlich von ihrer thermodynamischen Stabilität bestimmt.^[21] In der zweidimensionalen Projektion können die geometrischen Einschränkungen annähernd an Hand der Größe des kleinsten Molybdosiloxanrings, der zu einer Dioxo-MoO₄-Einheit gehört, abgeschätzt werden (Abbildung 3a). Wird das 2D-Modell auf den 3D-Raum erweitert, ergeben sich weitere Kombinationsmöglichkeiten von Sila-



b) Seitenansicht

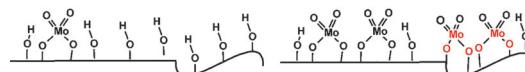


Abbildung 3. Mögliche Verankerungen von Dioxo-(Si-O-)₂Mo(=O)₂-Spezies an 2D-SiO₂-Oberflächen bei unterschiedlichen Molybdänbeladungen. Zwei 2D-Modelle (a,b) sollen den realen 3D-Raum veranschaulichen. Die verschiedenfarbigen Linien in der Draufsicht (a) stellen Dioxo-Spezies mit unterschiedlichem Grad von strukturellen Spannungen dar.

nolgruppen selbst bei gleicher Größe des Molybdosiloxanrings.

Spannungen in den ankernden Bindungen führen zu einer hohen potentiellen Energie an dieser Stelle, was unter Berücksichtigung der Brønsted-Evans-Polanyi-Beziehung,^[23,24] die offenbar auch auf Metallocide anwendbar ist,^[25] sehr wahrscheinlich zu einer Erhöhung der Reaktivität führt. Folglich lässt sich die verbesserte Reduzierbarkeit des Molybdänoxids bei hohen Beladungen (Abbildung 1) mit starken Spannungen in einem Teil der vorrangig aus Dioxo-MoO₄-Strukturen bestehenden Molybdänoxidspezies erklären. Das Auftreten des Tieftemperatursignals bei 856 K in den H₂-TPR-Profilen könnte das Vorliegen von diskreten Si-Si-Abständen anzeigen (die zu einer bestimmten Molybdosiloxan-Ringgröße gehören), welche gegenüber Wasserstoff eine besonders hohe Reaktivität aufweisen. Das ist einsehbar, da die Flexibilität des Siloxan-Netzwerkes nicht beliebig ist.

Da die Verfügbarkeit von Hydroxy-Ankergruppen eng mit dem Effekt der geometrischen Verspannung verbunden ist, könnte die Reaktivität nicht nur eine Funktion der Metallbeladung, sondern auch der Silanolgruppendichte des Trägermaterials sein. Diese lässt sich z. B. über die Dehydratisierungstemperatur während der Vorbehandlung einstellen. So steigt in der Tat die Aktivität von Siliciumdioxid-getragenen Chromoxidkatalysatoren (Phillips-Katalysatoren) mit steigender Aktivierungstemperatur bis 1198 K. Durch die Aktivierung kommt es zu einer zunehmenden Dehydroxylierung.^[26–28] Folglich könnte die Aktivitätssteigerung auch hier in Sinne zunehmender geometrischer Spannungen in den Oberflächen-Chromatspezies verstanden werden.^[27–30]

Um den Einfluss der Verankerungsgeometrie auf die NEXAFS Spektren an der O-K-Kante detaillierter zu untersuchen, wurde eine hochverzerrte Dioxo-(Si-O-)₂Mo(=O)₂-Struktur (Cluster c in Abbildung S1) berechnet, die an einem Silanolpaar verankert ist, das mit 3.07 Å einen viel kleineren

Si-Si-Abstand als in anderen Clustermodellen (4.6–4.7 Å) aufweist (Abbildung S1, Tabelle S1). Diese geometrische Einschränkung bewirkt eine signifikante Änderung des O=Mo=O-Bindungswinkels und der Mo=O-Bindungslänge, was sich wiederum deutlich im NEXAFS-Spektrum widerspiegelt (Tabelle S1, Abbildung S5 A). Die Änderung des O=Mo=O-Bindungswinkels in einem Clustermodell, bei dem alle anderen geometrischen Parameter eingefroren wurden, bewirkte deutliche systematische Änderungen in den berechneten O-K-NEXAFS-Spektren. Es wurde gefunden, dass einige der winkelmodifizierten Dioxo-Cluster eine intensive Absorption bei 531 eV aufweisen (Abbildung S5 B), was möglicherweise eine Erklärung für die experimentell beobachtete Intensitätserhöhung bei 531 eV an den hochbeladenen Proben liefert (Abbildung 2 d). Da MoO_x/SBA-15-Katalysatoren, wie durch H₂-TPR gezeigt, eine breite Verteilung von Spezies aufweisen, vermitteln die gemessenen NEXAFS-Spektren an der O-K-Kante lediglich das integrale Mittel aller Spezies. Auf Grund der begrenzten Zahl der hier verwendeten Clustermodelle können die Spektren somit nicht exakt simuliert werden. Trotzdem stimmt der experimentell beobachtete Trend gut mit den Simulationen überein, wenn zunehmende Spannungen in den (Si-O)₂Mo(=O)₂-Einheiten auf Grund von begrenztem Platz an der SiO₂-Oberfläche durch die Modelle eingeführt werden. Die höhere Empfindlichkeit der NEXAFS-Spektren an der O-K-Kante im Vergleich zu den UV/Vis- und XANES-Spektren an der Mo-K-Kante kann darauf zurückgeführt werden, dass NEXAFS auf der Anregung von Elektronen aus isotropen (sphärischen) O 1s-Orbitalen aller am Mo koordinierten Sauerstoffatome in unbesetzte, anisotrope Mo 4d-O 2p-Orbitale beruht.

Zusätzlich zu den durch die verankernden Mo-O-Si-Bindungen bedingten geometrischen Verspannungen können bei höheren Beladungen Wechselwirkungen benachbarter Molybdänoxidsspezies mit Auswirkungen auf spektroskopische Eigenschaften und Reaktivität ins Spiel kommen. Die abstoßende Wechselwirkung zweier benachbarter Dioxo-MoO₄-Einheiten wurde durch DFT-Rechnungen veranschaulicht (Cluster **b** in Abbildung S1). Eine zunehmende Oberflächendichte von MoO_x-Spezies ist zwangsläufig mit O-O-Wechselwirkungen verbunden, die eine Modifikation der O-Mo-O-Bindungswinkel oder anderer geometrischer Parameter zur Folge haben. Außerdem können Wasserstoffbrücken zwischen Silanolgruppen und Oberflächenmolybdänoxidsspezies die Reaktivität beeinflussen. In der Tat sind solche Wasserstoffbrücken in den IR-Spektren nachweisbar (Abbildung S6 C). Mit abnehmender Molybdänoxidbeladung, d.h., mit zunehmender Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Wasserstoffbrücken zu benachbarten Silanolgruppen, kommt es zu einer Verschiebung der Molybdän-Sauerstoff-Valenzschwingungen in den Raman- und IR-Spektren in Richtung niedrigerer Wellenzahlen (Abbildung S6 B,D).

Durch H₂-TPR (Abbildung 1) wurde eine Verteilung von Oberflächenmolybdänoxidsspezies nachgewiesen. Das Konzept von Taylor besagt, dass aus der Summe dieser Spezies nur einige „hochenergetische Zentren“ reaktiv genug sind, um katalytische Umsätze in heterogen katalysierten Reaktionen zu bewirken. Tatsächlich wurden bei 8.2% Mo-Beladung starke Anstiege in der katalytischen Aktivität sowohl in

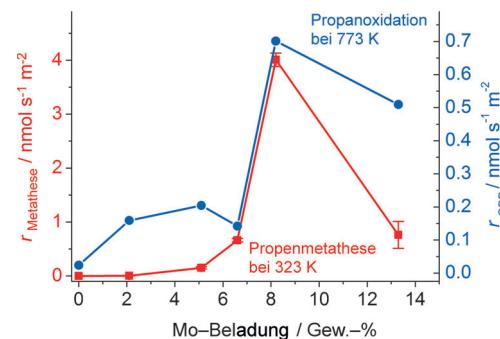


Abbildung 4. Spezifische Produktbildungsgeschwindigkeiten in der Metathese von Propen bei 323 K (Quadrat), und in der oxidativen Dehydrierung von Propan (ODP) bei 773 K (Kreis) an MoO_x/SBA-15. Die Selektivität zu den Zielprodukten erreichte >99.5% in der Metathese von Propen bzw. 49–83% in der ODP. Die Selektivitäten in der ODP sind Abbildung S9 zu entnehmen.

der Metathese von Propen, als auch in der oxidativen Dehydrierung von Propan an den untersuchten Katalysatoren beobachtet (Abbildung 4). Das belegt den signifikanten Einfluss geometrischer Spannungen in verankerten Metalloxidsspezies auf ihre Reaktivität. Wegen der großen Unterschiede hinsichtlich der Natur des Reaktanten (H₂, Propen, Propan und O₂) und der damit verbundenen unterschiedlichen Anforderungen an die aktiven Zentren (Abbildungen 1, 4, S9) sind die beobachteten Trends bei den drei betrachteten stöchiometrischen bzw. katalytischen Reaktionen im Detail nicht identisch. Auf Grund des komplexen Netzwerks an Parallel- und Folgereaktionen ist die oxidative Dehydrierung von Propan die anspruchsvollste der untersuchten Reaktionen (Abbildung S9). Aber auch hier spiegelt sich die zunehmende Verzerrung der Oberflächenmolybdänoxidsspezies mit zunehmender Beladung in der Bildungsgeschwindigkeit des Produktes wider, da die Aktivierung der Methylen-C-H-Bindung im Propan an Molybdänoxidsspezies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist.^[31]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der merkliche Anstieg in der Reaktivität von Siliciumdioxid-getragenen Molybdänoxidsspezies bei hohen Mo-Beladungen im Zusammenhang mit einer zunehmenden Frustration der Molybdänoxidsspezies steht. Die strukturellen Verspannungen resultieren aus geometrischen Einschränkungen bei der Verankerung der Spezies und lateralen Wechselwirkungen mit benachbarten Gruppen. Auf Grund struktureller Ähnlichkeiten ist es denkbar, dass vergleichbare Szenarien auch für andere Monolagenkatalysatoren gelten,^[14] insbesondere wenn SiO₂ als Trägermaterial verwendet wird, da hier bevorzugt isolierte Oberflächenmolybdänoxidsspezies gebildet werden.^[14] Eine Veränderung des Trägers (z.B. Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirconiumoxid usw.) ändert die Natur der Oberflächenmolybdänoxidsspezies sowohl bezüglich ihrer strukturellen,^[32] als auch elektronischen Eigenschaften.^[33] Trotz dieser Komplexität werden geometrisch induzierte „hochenergetische Zentren“ lokal immer dann an der Metalloxid-Träger-Grenzfläche existieren, wenn eine Verteilung von ankernden funktionellen Gruppen vorliegt, was praktisch in allen Systemen der Fall ist.

Wir schlagen die Frustration von Oberflächenmetall-oxidspezies als einen wichtigen neuen Deskriptor zur Beschreibung der Katalyse an getragenen Metalloxiden vor, der komplementär zu anderen bislang betrachteten strukturellen Klassifikationen (z. B. Grad der Polymerisation, Koordinationsgeometrie usw.) ist. Theoretische und experimentelle Untersuchungen in der heterogenen Katalyse sollten sich daher verstärkt metastabilen Zuständen zuwenden, die wegen ihrer Instabilität oder geringen Konzentration bisher weniger gründlich analysiert wurden. Das hier vorgestellte Konzept zur Bildung von „hochenergetischen Zentren“ eröffnet neue Wege im Sinne einer rationalen Katalysatorsynthese. So können Synthesestrategien gewählt werden, die künstlich die Bildung von „hochenergetischen Zentren“ begünstigen. Das kann durch die Einführung von Promotoren geschehen oder durch eine gezielte Vorbehandlung des Trägers (z. B. durch Variation der Aktivierungstemperatur wie im Fall der Phillips-Katalysatoren).

Experimentelles

Die $\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$ -Katalysatoren (Mo-Beladung von 2.1–13.3 Gew.-%/0.2–2.5 Mo-Atome nm^{-2}) wurden durch Ionenaustausch hergestellt. Einzelheiten bezüglich der Synthese, Charakterisierung, den DFT-Rechnungen und der katalytischen Testreaktionen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 29. Juli 2013

Online veröffentlicht am 20. Oktober 2013

Stichwörter: Getragene Katalysatoren · Heterogene Katalyse · Molybdän · Olefinmetathese · Oxidationen

- [1] H. S. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1925**, *108*, 105–111.
- [2] T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, *Science* **1996**, *273*, 1688–1690.
- [3] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kuehl, M. Haevecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B. L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Norskov, R. Schloegl, *Science* **2012**, *336*, 893–897.
- [4] I. X. Green, W. Tang, M. Neurock, J. T. Yates, *Science* **2011**, *333*, 736–739.
- [5] K. Amakawa, S. Wrabetz, J. Kröhnert, G. Tzolova-Müller, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11462–11473.
- [6] K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* **2002**, *209*, 35–42.
- [7] I. E. Wachs, *Catal. Today* **2005**, *100*, 79–94.
- [8] T.-C. Liu, M. Forissier, G. Coudurier, J. C. Védrine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1989**, *85*, 1607–1618.
- [9] R. Thomas, J. A. Moulijn, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 157–172.
- [10] Y. Lou, H. Wang, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Catal.* **2007**, *247*, 245–255.
- [11] M. Boer, A. J. Dillen, D. C. Koningsberger, J. W. Geus, M. A. Vuurman, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 227–239.
- [12] R. S. Weber, *J. Catal.* **1995**, *151*, 470–474.
- [13] J. Handzlik, J. Ogonowski, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5571–5584.
- [14] E. L. Lee, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14410–14425.
- [15] S. Chempath, Y. Zhang, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1291–1298.
- [16] L. J. Gregoriades, J. Döbler, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2967–2979.
- [17] C. S. Guo, K. Hermann, M. Hävecker, J. P. Thielemann, P. Kube, L. J. Gregoriades, A. Trunschke, J. Sauer, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15449–15458.
- [18] L. Lichtenstein, C. Büchner, B. Yang, S. Shaikhutdinov, M. Heyde, M. Sierka, R. Włodarczyk, J. Sauer, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 416–420; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 404–407.
- [19] S. Bordiga, S. Bertarione, A. Damin, C. Prestipino, G. Spoto, C. Lamberti, A. Zecchina, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *204–205*, 527–534.
- [20] F. Tielens, C. Gervais, J. F. Lambert, F. Mauri, D. Costa, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3336–3344.
- [21] M. A. Banares, H. C. Hu, I. E. Wachs, *J. Catal.* **1994**, *150*, 407–420.
- [22] S. Braun, L. G. Appel, V. L. Camorim, M. Schmal, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6584–6590.
- [23] J. N. Bronsted, *Chem. Rev.* **1928**, *5*, 231–338.
- [24] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 11–24.
- [25] 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. Norskov, F. Abild-Pedersen, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 244509.
- [26] B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, R. A. Schoonheydt, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3327–3350.
- [27] M. P. McDaniel, M. B. Welch, *J. Catal.* **1983**, *82*, 98–109.
- [28] M. P. McDaniel in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [29] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 115–184.
- [30] C. A. Demmelmair, R. E. White, J. A. van Bokhoven, S. L. Scott, *J. Catal.* **2009**, *262*, 44–56.
- [31] X. Rozanska, R. Fortrie, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6041–6050.
- [32] G. Tsilomelekis, S. Boghosian, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1869–1888.
- [33] T. Fievez, P. Geerlings, B. M. Weckhuysen, F. De Proft, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3281–3290.