

Zufall und Unvermeidlichkeit: Die Entdeckung der Goldkatalyse

Masatake Haruta*

Gold · Heterogene Katalyse · Nanopartikel

Katalytische Wasserstoffverbrennung und Balandins Vulkan-Kurve

Ich werde oft gefragt, warum ich Gold für meine Katalyseforschungen gewählt habe. Meine Antwort ist einfach: Weil ich ein Neuling in der Katalyse war und keine vorgefasste Meinung über katalytische Elemente hatte.

Meine unabhängige Laufbahn begann am Osaka National Research Institute, nachdem ich 1976 an der Kyoto University über die Elektrochemie des Fluors promoviert hatte.^[1] Ich beteiligte mich an einem vom japanischen Industrieministerium geförderten Projekt, das Wasserstoff als Energieträger erforschte, und arbeitete an der Entwicklung von wasserstoffbetriebenen Heizöfen.^[2] Ich war der Meinung, dass staatlich geförderte Forschung langfristig angelegt sein sollte – im Gegensatz zu kurzfristig angelegter Technikverfeinerung –, und entschied mich deshalb, über unedle Metalloxide zu forschen, die Edelmetallkatalysatoren wie Palladium und Platin in der Wasserstoffverbrennung (Oxidation) bei Raumtemperatur ersetzen könnten. Nahezu alle Arten von unedlen Metalloxiden konnten durch verschiedene Methoden unter verschiedenen Bedingungen hergestellt werden. Darunter erwiesen sich MnO_2 , Co_3O_4 , NiO und Ag_2O als die aktivsten Oxide für die Wasserstoffoxidation. Wir erweiterten außerdem die Suche nach Katalysatoren auf binäre und ternäre Metalloxidsysteme des Silbers. Meine Arbeitshypothese war relativ einfach und basierte auf den von Balandin beschriebenen Vulkan-Beziehungen, die auf dem Prinzip von Paul Sabatier (Chemie-Nobelpreis 1912) beruhten.^[3]

Abbildung 1 zeigt die katalytische Aktivität unterschiedlicher Metalloxide, ausgedrückt durch die für 50 % Umsatz von 1.0 Vol.-% Wasserstoff in Luft bei einer Raumgeschwindigkeit von $20000\text{ h}^{-1}\text{ mL(g Kat.)}^{-1}$ benötigte Temperatur ($T_{1/2}$) als Funktion der Bildungsenthalpie des Metalloxids pro g-Atom Sauerstoff, die der Bindungsstärke der Metall-Sauerstoff-Bindung entspricht.^[4,5] Je niedriger $T_{1/2}$,

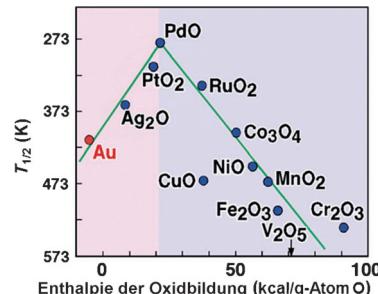


Abbildung 1. Vulkan-Diagramm, das die katalytische Aktivität für die H_2 -Oxidation (ausgedrückt durch die benötigte Temperatur für 50 % Umsatz) und die Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindung in Beziehung setzt.

desto höher ist die katalytische Aktivität. Das Diagramm korreliert kinetische mit thermodynamischen Eigenschaften. Für die unedlen Metalloxide auf der rechten Seite des Vulkan-Diagramms nimmt die katalytische Aktivität mit zunehmender Bindungsstärke der Metall-Sauerstoff-Bindung ab. Das liegt daran, dass die Geschwindigkeit der Sauerstoffabgabe der Metalloxide geringer wird. Bei den auf der linken Seite liegenden Ag_2O und Au ist hingegen die Metall-Sauerstoff-Bindung sehr schwach, weshalb die Sauerstoffsaueraufnahme aus der Gasphase relativ langsam und somit geschwindigkeitsbestimmend für die Oxidation ist. Diese Art von Vulkan-Beziehung war bereits für viele Reaktionen beschrieben worden.^[6-8] Was ich nun tat, war, gemischte Oxide von Metallen der linken Seite (Ag und Au) und solchen der rechten Seite herzustellen.

Eine Überraschung: CO-Oxidation bei 203 K

Die beste Methode zur Herstellung gemischter Metalloxide ist die gemeinsame Ausfällung (Kopräzipitation). Gemischte Oxide von Silber, wie $Ag\text{-Mn}$ - und $Ag\text{-Mn-Co}$ -Oxide, waren in der Wasserstoffoxidation aktiver als die reinen unedlen Metalloxide und nur etwas weniger aktiv als Palladium- und Platinkatalysatoren. Auf dem „Third International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts“ in Louvain-la-Neuve, Belgien, im September 1982 berichtete ich über die Ergebnisse der Experimente mit gemischten Silberoxiden. Clyde S. Brooks, damals technischer Referent in den USA, fragte mich, ob ich es mit

[*] Prof. M. Haruta

Research Center for Gold Chemistry, Department of Applied Chemistry, Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University
1-1 Minami-osawa, Hachioji, Tokyo 192-0379 (Japan)
E-Mail: haruta-masatake@tmu.ac.jp

Prof. M. Haruta
Gold Catalysis Research Center
Dalian Institute of Chemical Physics
457 Zhongshan Road, Dalian 116023 (P.R. China)

Gold versucht hätte. Ich antwortete, „Nein, weil Gold teurer als Platin ist.“ Er war mit meiner Antwort nicht zufrieden. „Wenn Ihre Hypothese stimmt, dann können Sie mit Gold viel aktivere Katalysatoren herstellen. Für die Forschung und Entwicklung ist das Entdecken neuer wissenschaftlicher Prinzipien wichtiger als Ökonomie.“ Kurze Zeit später, nach Ende meines einjährigen Forschungsaufenthalts bei Professor Delmon in Belgien, kehrte ich nach Osaka zurück und begann dort mit der Herstellung von Gold-Mischoxiden durch Ko-präzipitation. Ende des Jahres kam eine große Überraschung: Einige Katalysatoren waren in der Wasserstoffoxidation bei Raumtemperatur aktiv und zeigten eine unerwartete katalytische Aktivität in der CO-Oxidation. Das Kohlenmonoxid verschwand sogar bei 203 K aus dem Reaktionsgas und bildete CO_2 .^[9] Die nächsten eineinhalb Jahre verwandte ich mit meinen Studenten auf die Reproduktion unserer Experimente zur Katalysatorherstellung und der Messungen der katalytischen Aktivität.

Professor Iijima entdeckt Gold-Nanopartikel

Eine damals unbeantwortete Frage war, welcher Zustand des Goldes katalytisch aktiv ist. Im Röntgenspektrum der Mischoxide tauchten keinen neuen Peaks für Gold auf, und Signale für metallisches Gold konnten nicht nachgewiesen werden. Röntgenphotoelektronenspektroskopie zeigte Peaks mit einer kleinen chemischen Verschiebung von etwa 0.4 eV zu positiven Werten, die einer Mischung von metallischen Goldpartikeln und winzigen Goldclustern und -atomen zugeschrieben werden konnten. Eines Tages 1984 erfuhr ich aus den Abendnachrichten im Fernsehen, dass Professor Sumio Iijima von der Meijo University mithilfe eines Transmissionselektronenmikroskops ultrafeine Goldpartikel beobachtet hatte, die sich auf Siliciumoberflächen wie Amöben bewegten. Sofort kam mir in den Sinn, ihn zu bitten, meine Goldkatalysatorproben zu untersuchen. Er war so freundlich, die Proben binnen weniger Tage zu analysieren, und er berichtete mir sogleich am Telefon, dass meine Proben aus ultrafeinen Goldpartikeln bestanden (Abbildung 2).^[10] Ich fuhr sofort nach Nagoya und bekam dort von jeder Probe zehn Bilder aus verschiedenen Blickwinkeln ausgehändigt. In der aktivsten Katalysatorprobe beobachteten wir 3146 Partikel, und wir bestimmten den mittleren Durchmesser der Goldpartikel zu 4.5 nm mit einer Standardabweichung von 1.6 nm. Damit konnten wir die homogene Dispersion der Goldpartikel und eine enge Größenverteilung der Partikeldurchmesser bestätigen.

Welches Zustand von Gold ist katalytisch aktiv?

Meinem Vorschlag, dass die CO-Oxidation an der Be-rührungsfläche zwischen den Gold-Nanopartikeln (NPs) und dem Metallocidträger stattfindet,^[10] folgten viele andere Hypothesen, in denen verschiedene Spezies und Strukturen von Gold als katalytisch aktive Zentren vermutet wurden. Diese sind in Abbildung 3^[11] bezüglich Umsatzfrequenzen (TOF, Reaktionsgeschwindigkeit pro exponiertem Oberflä-

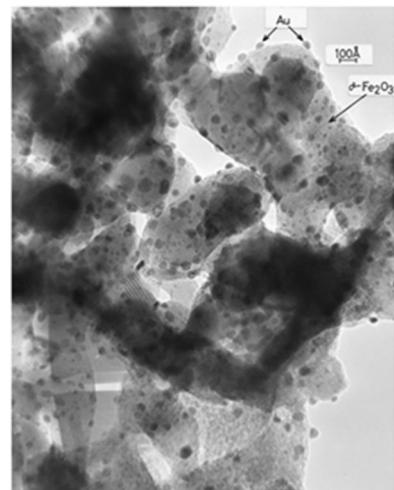


Abbildung 2. TEM-Bild (von Professor Iijima) einer Probe eines Au-Fe-Kopräzipitats (1:19), das bei 673 K an Luft kalziniert wurde.

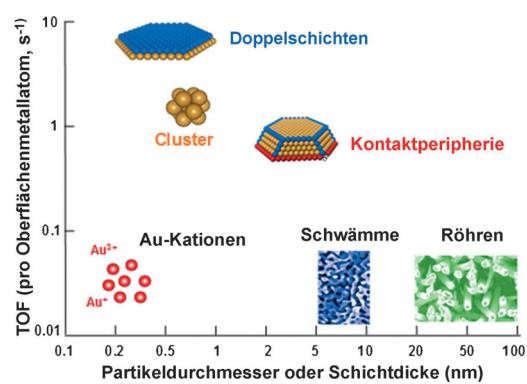


Abbildung 3. Umsatzfrequenz für die CO-Oxidation bei Raumtemperatur für Gold in verschiedenen Zuständen.

chenmetallatom) bei Raumtemperatur als Funktion der Goldpartikelgröße (Durchmesser oder Höhe) verglichen. Es sollte angemerkt werden, dass die beiden Extreme, atomar dissoziierte Goldkationen und trägerfreies metallisches Gold in Form eines Schwamms oder Röhrchens, um ein oder zwei Größenordnungen weniger aktiv sind als trägerfixiertes nanostrukturiertes Gold, wie z. B. Cluster, dünne Schichten und NPs. Offensichtlich gibt es für Gold einen optimalen Größenbereich von 0.5 bis 5 nm für eine Umsatzfrequenz von etwa 1 s^{-1} .

Trägerfreie Gold-Schwämme^[12,13] zeigen bei Raumtemperatur eine moderate katalytische Aktivität, die auf die unterstützende Wirkung von Ag_2O -Verunreinigungen zurückzuführen ist.^[14] In ein Polymer eingebettete Mikroröhrchen sind aktiv, doch nur in Gegenwart von wässriger Alkali-lösung.^[15] Goldkationen^[16] sind nicht inaktiv, sondern moderat aktiv, wobei sie auf basischen Metalloxidträgern eine größere Aktivität zeigen als auf neutralen Metalloxiden.

Wie bereits von Kubo vor fast fünfzig Jahren vorausgesagt wurde, verhalten sich kleine Metallcluster anders als massive Metallpartikel („Bulk“).^[17] Dieses Konzept wurde durch die elektronischen Strukturen von Metallclustern^[18] und ihre

katalytische Aktivität in der CO-Oxidation experimentell bestätigt. Auf einem einkristallinen MgO-Träger werden Cluster aus mindestens acht Goldatome benötigt,^[19] während auf Hydroxidträgern der Erdalkalimetalle (wie Be und Mg)^[20] und des Lanthans^[21] 13-atomige Cluster bei Temperaturen bis hinab zu 200 K außerordentlich aktiv sind. Charakteristische Präparationsbedingungen für Trägerkatalysatoren sind eine Kalzinierungstemperatur von 553 K, eine Metallbeladung von mehr als 10 Gew.-% und ein Durchmesser der Goldpartikel von unter 1 nm.

Mittels Modellkatalysatoren bestimmten Goodman und Mitarbeiter eine Doppelschicht als die kritische Dicke für katalytische Aktivität.^[22] Pacchioni und Mitarbeiter wiesen in einer theoretischen Studie darauf hin, dass das Molybdänsubstrat durch die dünne TiO_2 -Schicht hindurch die Goldschicht beeinflussen sollte,^[23] was den Modellkatalysator von Goodman als nicht optimal erscheinen lässt. Die Autoren untersuchten in dieser Studie die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Goldatomen und Gold-Nanodrähten, die in verschiedenen Bedeckungen auf dünnen $\text{TiO}_x/\text{Mo}(112)$ -Filmen abgeschieden wurden.

Andererseits zeigen bei 393 K getrocknete Au-Fe-Kopräzipitate, die einen relativ hohen Anteil an Doppelschichten enthalten, eine höhere katalytische Aktivität bei Raumtemperatur als bei 573 K kalzinierte Kopräzipitate.^[24] Die meisten Goldkatalysatoren werden durch Kalzinieren an der Luft bei 573 K oder höheren Temperaturen hergestellt, um Stabilität der Katalysatoren zu gewährleisten. Kürzlich fanden wir, dass einer der Goldkatalysatoren, den ich vor 27 Jahren hergestellt hatte, noch immer die hohe katalytische Aktivität wie zu Anfang aufwies. Viele direkte experimentelle Ergebnisse belegen, dass Gold-NPs katalytisch aktive Goldspezies sind und die Berührungsflächen als die Reaktionszentren wirken, wobei CO an die Gold-NPs und molekularer Sauerstoff an den Metalloxidträger adsorbiert. Tatsächlich wurde festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Oxidation proportional zum Umfang der Berührungsfläche ist.^[25]

Obgleich die ursprüngliche Hypothese von Goodman den Beitrag des Trägermaterials nicht einschließt, scheint es wahrscheinlich, dass Gold-Doppelschichten mit peripheren Reaktionszentren die effizientesten Gold-Katalysatoren darstellen. Diese Vorstellung resultierte aus Diskussionen auf der 152. Faraday Discussions-Konferenz in Cardiff 2011.^[11]

Selektive Oxidation mit molekularem Sauerstoff: die Suche nach einfacheren Reaktionen

Nachdem unsere Goldkatalysatoren 1992 in Japan zur Geruchsbeseitigung im Sanitärbereich kommerzialisiert wurden, bestand unser nächstes Ziel nun darin, praktische Anwendungsmöglichkeiten in der chemischen Industrie aufzuzeigen. Ich begann daraufhin, die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff zu untersuchen. Es gibt drei Wege, um Sauerstoffmoleküle zu aktivieren (Abbildung 4). Die elektrochemische Reaktion erfolgt problemlos, weil die Dissoziationsenergie von Disauerstoff negativ und sehr groß ist. Auch die reduktive Aktivierung von

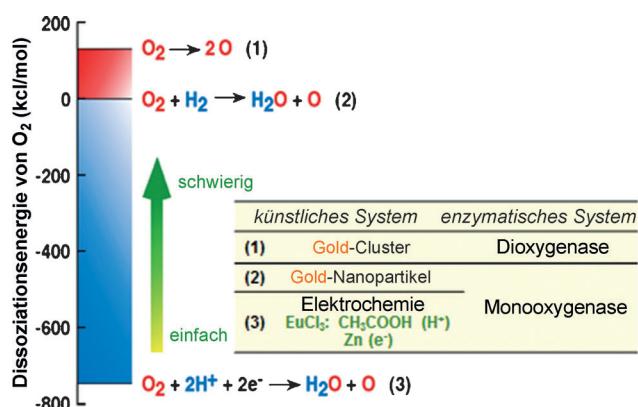


Abbildung 4. Dissoziationsenergien von molekularem Sauerstoff für drei unterschiedliche Aktivierungsmethoden.

O_2 mit Wasserstoff oder CO kann glatt verlaufen, da die Dissoziationsenergie nahezu null ist. Demgegenüber erfordert die Sauerstoffdissoziation ohne Reduktionsmittel eine enorme Energiemenge, etwa 118 kJ mol^{-1} . Unter solchen Bedingungen ist es problematisch, die Reaktivität der dissozierten Sauerstoffatome zu kontrollieren, und es erfolgt in erster Linie eine Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. Dies ist der Grund, weshalb die selektive Oxidation mit molekularem Sauerstoff so schwierig ist. Für mich gehört diese Reaktion zu den spannendsten Themen der Goldkatalyseforschung, und ich suchte mir Propylen als vorrangiges Substrat aus.

Vier Jahre lang resultierten alle unsere Experimente in der Verbrennung des Propylens, und unsere Motivation sank Jahr für Jahr. An einem kalten Wintertag diskutierten wir in der Forschungsgruppe, ob wir mit der Propylen-Epoxidierung weitermachen sollten oder nicht. Keiner verspürte den brennenden Wunsch, an diesem Thema weiterzuarbeiten, nur ich mochte das Forschungsprojekt nicht aufgeben. Ich schlug vor, den Reaktionsgasen Wasserstoff zuzufügen – nicht etwa zur reduktiven Aktivierung des Sauerstoffmoleküls, sondern weil mir eine simple Kochtechnik einfiel: Zenzai, eine süße Bohnensuppe, ist in Japan eine traditionelle Nachspeise in den Wintermonaten. Um den süßen Geschmack der Suppe zu verstärken, fügt man einfach eine kleine Menge Salz hinzu. Daraufhin begann Toshio Hayashi, die Epoxidierung von Propylen mit O_2 und H_2 zu untersuchen,^[26] und wir konnten schließlich eine ausreichend gute Aktivität in kommerziellen Anwendungen zeigen (8% Umsatz, >90% Selektivität, >30% Wasserstoffauslastung).^[27] Allerdings stellt die Explosionsgefahr ein hohes Sicherheitsrisiko dar.

Jiahui Huang entwickelte später ein wesentlich sichereres Verfahren durch Verwendung von Goldclustern mit Durchmessern unter 2 nm und Wasser als Promotor in der Gasphase.^[28] Gelänge es uns, für die Cluster eine spezifische, „magische“ Anzahl an Goldatomen zusammen mit passenden Trägermaterialien zu finden, wären wir in der Lage, Umsatz und Selektivität auf ein industriell erforderliches Niveau zu steigern.

Selektive Hydrierung: Dissoziation von Wasserstoffmolekülen an den Berührungsflächen

Eine andere wichtige Frage ist, ob Goldkatalysatoren Hydrierungsreaktionen vermitteln können oder nicht. Die Frage stellt sich deshalb, weil die Dissoziation von Wasserstoffmolekülen an Goldoberflächen sehr langsam ist.^[29] In meiner Gruppe untersuchte Tadahiro Fujitani die H₂-D₂-Austauschreaktion mithilfe von Au/TiO₂(110)-Modellkatalysatoren.^[30] Wie in Abbildung 5 gezeigt, steigt die Geschwindigkeit

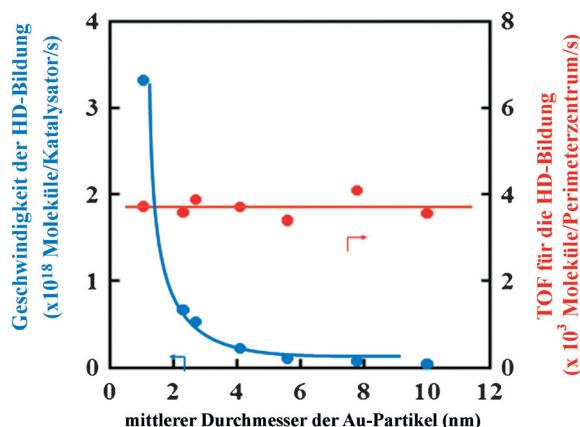


Abbildung 5. Geschwindigkeiten des H₂-D₂-Austauschs an Au/TiO₂(110)-Modellkatalysatoren als Funktion des mittleren Durchmessers der Gold-Nanopartikel.

digkeit der HD-Bildung pro Katalysatorpartikel (bei gleicher Gold-Beladung) exponentiell mit abnehmendem Durchmesser der Goldpartikel. Dagegen ist die Umsatzfrequenz pro Perimeterstelle unabhängig vom Partikeldurchmesser, was bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Umfang der Berührungsfläche ist und dass die Berührungsfläche der Reaktionsort für die Diwasserstoff-Dissoziation ist. Dieser Mechanismus führt zu der Strategie, die Gesamtumfänge der Berührungsflächen durch Minimieren des Durchmessers der Gold-NPs zu vergrößern.

Die große Zukunft der Goldkatalyse: Größenspezifität

Abbildung 6 zeigt, wie Mitte der 80er Jahre die Zahl an Veröffentlichungen über Goldkatalysatoren und Goldkatalyse langsam angestiegen ist, nach den unabhängigen Berichten von Hutchings^[31] und unserer Gruppe^[9] über die bemerkenswert hohe Katalyseaktivität von Gold(III)-chlorid in der Hydrochlorierung von Acetylen bzw. von gemischten Goldoxiden mit 3d-Übergangsmetallen in der CO-Oxidation. Ein zweiter Anstieg der Forschungsaktivität wurde in den späten 90er Jahren durch die Ergebnisse zur selektiven Oxidation ausgelöst. Prati und Rossi berichteten 1998, dass Polyalkohole in wässrigen Alkalilösungen mit molekularem Sauerstoff zu Carbonsäuren oxidiert werden können,^[32] und Hayashi et al. beschrieben die Epoxidierung von Propylen in der Gasphase mit O₂ und H₂.^[26] Diese Ergebnisse hatten ei-

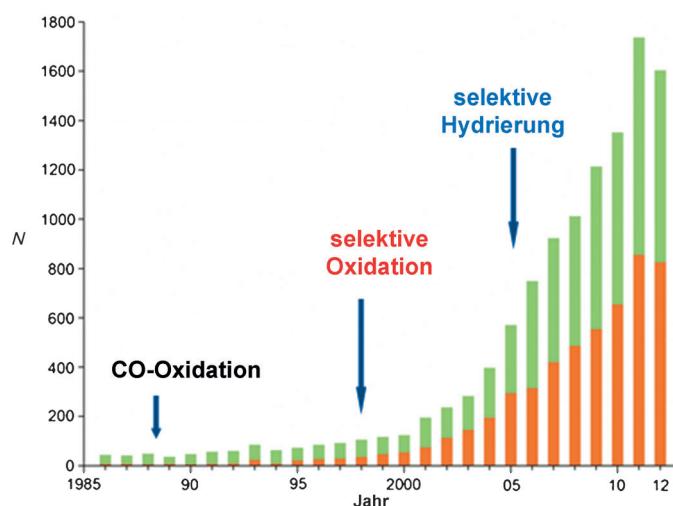


Abbildung 6. Anstieg der Zahl an Veröffentlichungen (N) über Goldkatalysatoren und Goldkatalyse zwischen 1985 und 2012. Grün: Au-Katalysatoren/Au-Katalyse außer Au-Nanopartikel/Au-Cluster; orange: Au-Nanopartikel/Au-Cluster.

nen wesentlichen Einfluss auf die akademische und industrielle Chemie und bewirkten einen exponentiellen Anstieg der Veröffentlichungen. Gegenwärtig erfahren wir eine dritte Welle mit rund 1600 Veröffentlichungen pro Jahr, ausgelöst durch Berichte über selektive Hydrierungen und Goldcluster. Etwa die Hälfte der Arbeiten beschäftigt sich mit Gold-NPs und Goldclustern (orangefarbene Balken), die andere Hälfte (grüne Balken) über andere Formen von Gold, wie z.B. massives Gold, kolloidales Gold, poröses Gold und organische Goldkomplexe. Homogene Goldkatalysatoren stellen das zweite Teilgebiet der Goldkatalyse dar.^[33-36] Durch Verwendung von Goldkomplexen werden insbesondere ausgezeichnete Selektivitäten in einigen Hydrierungsreaktionen erzielt.^[33-35]

Goldcluster mit einem Durchmesser unter 2 nm, die aus weniger als 200 Atomen bestehen, zeigen völlig neue Katalysatoreigenschaften^[37] wie Größenspezifität,^[38] perfekte Selektivität, überraschend hohe Aktivitäten^[39] und höchste Stabilität.^[40] Die elektronischen Bandstrukturen von Goldclustern unterscheiden sich von denen massiver Goldformen.^[17] Wie in Abbildung 7 gezeigt ist, stellen in einem aus 147 Atomen bestehenden Ikosaeder 49 % der gesamten

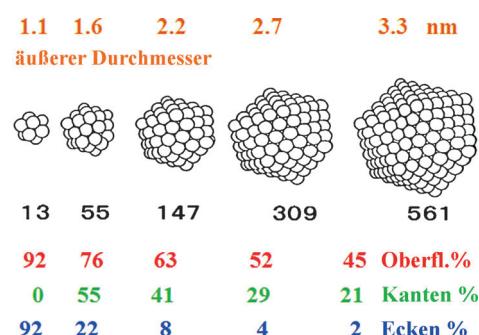


Abbildung 7. Äußerer Durchmesser von ikosaedrischen Clustern sowie Prozentangaben von Atomen an der Oberfläche sowie auf Kanten und Ecken.

Goldatome koordinativ ungesättigte Zentren wie Ecken und Kanten dar, und 63 % der Goldatome liegen an der Oberfläche. Da Trägermaterialien bei Clustern einen viel größeren Einfluss ausüben als bei den Gold-NPs, wird die Katalyse und Chemie von Goldclustern ein neues interessantes Forschungsgebiet werden.

Seit der „Sixth International Conference on Gold Science, Technology and its Applications“ in Tokio (5.–8. September 2012) sind kommerzielle Anwendungen der Goldkatalyse ganz besonders in den Fokus gerückt. Die Zahl der Konferenzteilnehmer (391) war etwa 10 % größer als bei der vorhergehenden Konferenz 2009 in Heidelberg. Die Hauptthemen der Tokioter Konferenz waren die Herstellung und Integration von Gold-NPs sowie ihre Anwendungen in der Elektronik, der Optik, der medizinischen Diagnostik und in Katalysatoren.

Dimetallische Pd-Au-Katalysatoren werden von Fiat (Italien) zur Abgasbehandlung von Dieselmotoren^[41] und von DuPont (USA) für die Grundwasserbehandlung (Umwandlung von organischen Chlorverbindungen wie Chloroform zu Methan) genutzt. Gold-NPs auf PET-Vlies (Polyethylenterephthalat) und Aluminiumoxidgewebe wurden von NBC Meshtec Inc. in Japan zur Luftreinigung entwickelt.^[42] Asahi Kasei Chemicals betreiben seit 2008 eine kommerzielle Anlage zur Herstellung von Methylmethacrylat aus Methacrolein unter Verwendung eines Au/NiO/SiO₂-Al₂O₃-MgO-Katalysators.^[43]

Eingegangen am 10. Juli 2013

Online veröffentlicht am 27. November 2013

Übersetzt von Dr. Ines Sprung, Edinburgh

- [1] N. Watanabe, M. Haruta, *Electrochim. Acta* **1980**, *25*, 461–464.
- [2] M. Haruta, H. Sano, *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, *7*, 801–807.
- [3] R. A. van Santen, M. Neurock, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 1415–1445.
- [4] M. Haruta, H. Sano, *Preparation of Catalysts III* (Hrsg.: G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs), Elsevier, **1983**, S. 225–234.
- [5] M. Haruta, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75–87.
- [6] B. H. Davis, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 21.
- [7] T. Seiyama, *Metal Oxides and Their Catalysis (in Japanisch)*, Kodansha Scientific, Tokyo, **1978**, S. 14.
- [8] M. A. Barreau, *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 175–183.
- [9] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405–408.
- [10] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1993**, *144*, 175–192.
- [11] M. Haruta, *Faraday Discuss.* **2011**, *152*, 11–32.
- [12] C. X. Xu, J. X. Su, X. H. Xu, P. P. Liu, H. J. Zhao, F. Tian, Y. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 42–43.
- [13] V. Zielasek, B. Jürgens, C. Schulz, J. Biener, M. M. Biener, A. V. Hamza, M. Bäumer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8421–8425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8241–8244.
- [14] Y. Iizuka, T. Miyamae, T. Miura, M. Okumura, M. Date, M. Haruta, *J. Catal.* **2009**, *262*, 280–286.
- [15] M. A. Sanchez-Castillo, C. Couto, W. B. Kim, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1160–1162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1140–1142.
- [16] V. Aguilar-Guerrero, B. C. Gates, *J. Catal.* **2008**, *260*, 351–357.
- [17] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, *17*, 975–986.
- [18] A. Visikovskiy, H. Matsumoto, K. Mitsuhashi, T. Nakada, T. Akita, Y. Kido, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 165428.
- [19] U. Landman, B. Yoon, C. Zhang, U. Heiz, M. Arenz, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 145–158.
- [20] D. A. H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Catal.* **1998**, *177*, 1–10.
- [21] T. Takei, I. Okuda, K. Bando, T. Akita, M. Haruta, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *493*, 207–211.
- [22] M. S. Chen, D. W. Goodman, *Science* **2004**, *306*, 252–255.
- [23] Y. Zhang, L. Giordano, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 191–200.
- [24] A. A. Herzing, C. J. Kiely, A. F. Carley, P. Landon, G. J. Hutchings, *Science* **2008**, *321*, 1331–1335.
- [25] T. Fujitani, I. Nakamura, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10326–10329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10144–10147.
- [26] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* **1998**, *178*, 566–575.
- [27] B. Chowdhury, J. J. Bravo-Suarez, M. Date, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 426–429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 412–415.
- [28] J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8002–8006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7862–7866.
- [29] B. Hammer, J. K. Norskov, *Nature* **1995**, *376*, 238–241.
- [30] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9679–9682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9515–9518.
- [31] G. J. Hutchings, *J. Catal.* **1985**, *96*, 292–295.
- [32] L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **1998**, *176*, 552–560.
- [33] F. D. Toste, V. Michelet, *Gold Catalysis. An Homogeneous Approach*, World Scientific, Singapore, **2013**, S. 1–108.
- [34] A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180–3211.
- [35] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936.
- [36] M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2448–2462.
- [37] T. Takei, T. Akita, T. Fujitani, I. Nakamura, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta, *Advances in Catalysis*, Bd. 55 (Hrsg.: B. Gates, H. Fentoft), Elsevier, Amsterdam, **2012**, Kap. 1, S. 1–124.
- [38] H.-G. Boyen, G. Kaestle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmueller, C. Hartmann, M. Moeller, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Science* **2002**, *297*, 1533–1536.
- [39] J. Oliver-Meseguer, J. R. Cabrero-Antonino, I. Dominguez, A. Leyva-Perez, A. Corma, *Science* **2012**, *338*, 1452–1455.
- [40] S. C. Parker, C. T. Campbell, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 3–13.
- [41] M. Peplow, *Nature* **2013**, *495*, S10–S11.
- [42] M. Ikegami, T. Matsumoto, Y. Kobayashi, Y. Jikihara, T. Nakayama, H. Ohashi, T. Honma, T. Takei, M. Haruta, *Appl. Catal. B* **2013**, *134–135*, 130–135.
- [43] K. Suzuki, T. Yamaguchi, K. Matsushita, C. Iitsuka, J. Miura, T. Akaogi, H. Ishida, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1845–1849.