

Zentren der Methanaktivierung auf Oberflächen von Lithium-dotiertem MgO**

Karolina Kwapien, Joachim Paier, Joachim Sauer,* Michael Geske, Ulyana Zavyalova, Raimund Horn,* Pierre Schwach, Annette Trunschke* und Robert Schlögl

Dem MPI für Kohlenforschung anlässlich des 100-jährigen Bestehens gewidmet

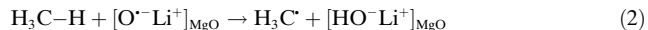
Abstract: Die mittels Dichtefunktionaltheorie berechneten Energiebarrieren für die H-Abstraktion durch Sauerstoffradikale in Li-dotiertem MgO sind viel kleiner ($12 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$) als die Barrieren, die man bei unterschiedlichen Methanaktivierungsexperimenten findet ($80\text{--}160 \text{ kJ mol}^{-1}$). Das nährt weitere Zweifel an Lunsfords Hypothese, dass Li^+O^- -Paare die aktiven Zentren sind. Temperaturprogrammierte oxidative Kupplungsreaktionen von Methan (OCM) zeigen, dass bei reinem und Li-dotiertem MgO die gleichen Zentren für die Reaktion verantwortlich sind. MgO-Katalysatoren, die durch Sol-Gel-Synthese hergestellt wurden, zeigen große Unterschiede zwischen anfänglicher Aktivität und der Aktivität im stationären Zustand. Transmissionselektronenmikroskopie zeigt, dass damit substanzielle morphologische Veränderungen und Restrukturierungen der Oberfläche einhergehen. Berechnungen an $(\text{MgO})_n$ -Clustermodellen ergeben, dass CH_4 heterolytisch an $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ -Paaren chemisorbiert wird, die sich an Stufen oder Ecken befinden. Die homolytische Freisetzung von Methylradikalen erfordert jedoch die Anwesenheit von O_2 auf der Oberfläche.

Taylors Konzept der aktiven Zentren^[1] hat für fast ein Jahrhundert die Katalyseforschung stimuliert, aber Jahrzehnte vergingen bevor mittels oberflächenphysikalischer Methoden der Nachweis gelang, dass unterkoordinierte Metallatome an Stufenkanten die aktive Zentren von Metall-

katalysatoren sind.^[2] Durch Kombination experimenteller Methoden und theoretischer Rechenverfahren konnte schließlich auch die komplexe Natur aktiver Zentren von Metallpartikeln auf Trägern^[3] und von Metalloxydkatalysatoren^[4,5] aufgeklärt werden. Mit der wachsenden Rolle von Erdgas als Rohstoff in der chemischen Industrie, gibt es wieder stärkeres Interesse an der Knüpfung von C-C-Bindungen, z.B. durch die oxidative Kupplung von Methan (OCM).^[6]



Neben einer großen Zahl komplexer Oxide ist Li-dotiertes MgO der einfachste Katalysator für diese Reaktion.^[7] Schon früh hat Lunsford zu Li^+ benachbarte O^- -Radikale als aktive Zentren postuliert (formal wird bei der Dotierung $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ durch Li^+O^- ersetzt),^[8] und auch vorgeschlagen, dass die C-H-Bindung durch H-Atomtransfer zu einem O^- -Ion homolytisch gespalten wird.^[9]



Es gibt aber auch Hinweise darauf, dass Li^+O^- -Paare nicht die aktiven Zentren sind und dass die C-H-Bindung auch heterolytisch gespalten werden könnte,^[6] wie auch Lunsford bereits 1995 in seinem Übersichtsartikel schrieb.^[7] Bei kürzlich durchgeführten ENDOR-Experimenten (Elektron-Kern-Doppelresonanz) gelang für keinen der Katalysatoren, die einer OCM-Reaktion ausgesetzt waren, der Nachweis von Li^+O^- -Zentren.^[10,11] Andererseits konnten diese Zentren in Li-dotierten MgO-Einkristallen nachgewiesen werden,^[10] die durch Lichtbogenschmelzen von $\text{MgO}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ hergestellt worden waren. Sorgfältige Charakterisierung durch unterschiedliche Methoden^[11,12] ergab, dass die Anwesenheit von Li zu einer solchen Umstrukturierung der MgO-Oberfläche führt, dass im Unterschied zu reinem MgO hochindizierte Flächen bzw. zahlreiche Stufen und Ecken vorhanden sind. Untersuchungen an dünnen Filmen mit oberflächenphysikalischen Methoden kamen zu ähnlichen Schlussfolgerungen.^[10]

Unsere experimentellen und quantenchemischen Untersuchungen liefern weitere Hinweise darauf, dass Li^+O^- -Paare nicht die aktiven Zentren sind und dass die Aktivität der OCM-Katalysatoren auf morphologischen Eigenschaften der Katalysatorkristallite beruht, die sich unter Reaktionsbedingungen herausbilden und die vom Syntheseprozess abhängen. Bereits Lunsford weist auf eine Diskrepanz hin, die

[*] Dr. K. Kwapien, Dr. J. Paier, Prof. Dr. J. Sauer
Institut für Chemie, Humboldt-Universität
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)
E-Mail: sek.qc@chemie.hu-berlin.de

Dr. M. Geske, Dr. U. Zavyalova, Prof. Dr. R. Horn, P. Schwach,
Dr. A. Trunschke, Prof. Dr. R. Schlögl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Prof. Dr. R. Horn

Gegenwärtige Anschrift: Institut für Chemische Reaktionstechnik,
Technische Universität Hamburg-Harburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Exzellenzclusters „Unifying Concepts in Catalysis“ gefördert. Wir danken Wiebke Frandsen für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der MgO-Proben. K.K. dankt der International Max Planck Research School „Complex Surfaces in Materials Science“ für ein Stipendium. J.S. dankt für eine Miller-Gastprofessur an der University of California, Berkeley, während der große Teile des Manuskriptes entstanden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310632> zu finden.

zwischen der gemessenen scheinbaren Barriere für die Bildung von Methylradikalen ($96 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[13] und quantenchemischen Berechnungen besteht. Im Jahre 2005 veröffentlichten Catlow und Mitarbeiter Dichtefunktionalresultate für die H-Abstraktion durch ein $\text{O}^{\cdot-}$ -Radikal an der (001)-Oberfläche von Li-dotiertem MgO, wobei sie große Festkörpermodelle benutzten.^[14] Die erhaltene Energiebarriere, 74 kJ mol^{-1} , war scheinbar in guter Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten von 85 kJ mol^{-1} (CH_4/CD_4 -Isotopenaustausch)^[15] und 90 kJ mol^{-1} (Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen).^[16] In mikrokinetische Simulationen wurden deutlich höheren Barrieren verwendet, 147 kJ mol^{-1} .^[17] In einer neueren Arbeit wird über die Instabilität von Li-dotierten MgO-Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen berichtet.^[18] Die nach 24 h Betriebszeit gemessenen Barrieren lagen zwischen 89 und 160 kJ mol^{-1} , je nach Synthesemethode.

Unsere quantenchemischen Rechnungen gehen über frühere Arbeiten hinaus, sowohl was die Modelle für das aktive Zentrum als auch die Methoden zur Lokalisierung der Übergangsstruktur und die Genauigkeit der quantenchemischen Methoden anbelangt. Wir erhalten im Vergleich zu den experimentellen Werten erstaunlich niedrige Barrieren, zwischen 7 ± 6 und $27 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Das lässt vermuten, dass die $\text{Li}^+\text{O}^{\cdot-}$ -Paare nicht die aktiven Zentren sind.

Diese Schlussfolgerung wird durch die Ergebnisse temperaturprogrammierter Experimente erhärtet, bei denen die Reaktivität von Li-dotiertem MgO mit der von reinem MgO verglichen wird. Die katalytische Umsetzung von CH_4 und O_2 beginnt bei beiden Proben bei der gleichen Temperatur von 410°C , und auch die Bildung von C_2 -Produkten wird bei beiden Proben ab etwa 540°C beobachtet. Der Unterschied besteht darin, dass zu Beginn der Reaktion das Li-dotierte MgO viel aktiver und auch selektiver bezüglich der Bildung von C_2 -Produkten ist als reines MgO. Wir schließen daraus, dass der gleiche Reaktionsmechanismus vorliegt und in beiden Materialien die gleichen Zentren katalytisch aktiv sind. Durch die Li-Dotierung wird die Zahl der aktiven Zentren erhöht, wahrscheinlich aufgrund morphologischer Veränderungen, die – im Vergleich zu reinem MgO – mit der Bildung einer größeren Zahl niedrig-kordinierter O^{2-} -Ionen an Ecken, Kanten und Stufen einhergeht.^[10–12]

Für weitere kinetische Experimente wurde ein reiner MgO-Modellkatalysator durch Sol-Gel-Synthese gewonnen und mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Die Aktivität in der Anfangsphase der OCM-Reaktion unterschied sich wesentlich von der im stationären Zustand, womit substantielle morphologische Veränderungen verbunden waren. Im stationären Zustand haben wir eine scheinbare Aktivierungsbarriere von $133 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ gemessen. Dieser Wert liegt innerhalb des Bereichs von 80 – 160 kJ mol^{-1} für die oben zitierten experimentellen Werte von Li-dotiertem MgO.^[15–18]

Um mehr über mögliche aktive Zentren zur CH_4 -Aktivierung an Li-freiem MgO zu erfahren, haben wir DFT-Rechnungen für die Wechselwirkung von CH_4 mit morphologischen Defekten (Stufen, Ecken) durchgeführt. Wir finden, dass die Addition der C-H-Bindung an ein $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ -

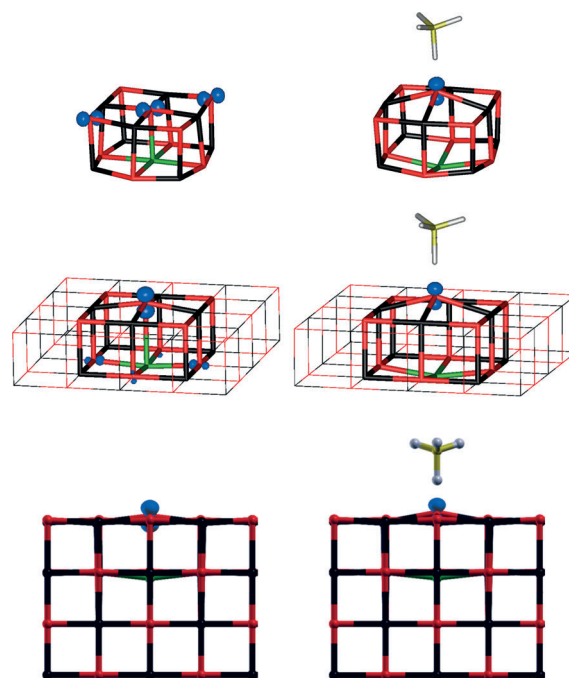


Abbildung 1. Von oben nach unten: Clustermodell, Clustermodell mit fixierten Atomen, eingebettet in ein periodisches Gitter von Punktladungen und periodisches Modell eines $\text{Li}^+\text{O}^{\cdot-}$ -Zentrums auf einem $\text{MgO}(001)$ -Terrassenplatz. Links: Struktur des aktiven Zentrums; rechts: Übergangsstruktur für die H-Abstraktion von CH_4 . O rot, Mg schwarz, Li grün, C gelb, H grau, Spindichte blau.

Ionenpaar heterolytisch erfolgt, dass jedoch die Freisetzung von Methylradikalen nur in Anwesenheit von O_2 möglich ist.

In Abbildung 1 sind sowohl Clustermodelle als auch periodische Modelle für $\text{Li}^+\text{O}^{\cdot-}$ -Zentren auf $\text{MgO}(001)$ -Terrassenplätzen dargestellt. Der $\text{LiO}(\text{MgO})_8$ -Cluster entspricht einem Zweischichtausschnitt aus der $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche. Im Clustermodell mit fixierten Atomen ist die Strukturrelaxation auf das Li^+ - und das $\text{O}^{\cdot-}$ -Ion in der Mitte des Clusters beschränkt, während alle anderen Ionen auf Positionen der MgO -Volumenphase fixiert sind.

Verwendet wurde das Hybridfunktional B3LYP,^[19,20] das Coupled-Cluster-Resultate (CCSD(T)) für die C-H-Bindungsspaltung von CH_4 an $\text{O}^{\cdot-}$ -Zentren von $(\text{MgO})_n^{+}$ -Gasphasenclusterkationen mit einer Abweichung von nur 6 kJ mol^{-1} beschreibt.^[21,22] CCSD(T)-Rechnungen gelten als „chemisch genau“. Mithilfe von B3LYP-Rechnungen konnte auch richtig vorhergesagt werden, für welche Metalloxidcluster mit Sauerstoffradikalzentren bei massenspektrometrischen Experimenten H-Abstraktion von CH_4 beobachtet wurde und für welche nicht.^[21,23]

In Abbildung 1 sind die geometrischen Strukturen der aktiven Zentren und der Übergangszustände mit den jeweiligen Spindichten dargestellt. Bindungslängen sind in den Hintergrundinformationen tabelliert. Bei allen Modellen kommt es bei der Übergangsstruktur zu einer Lokalisierung des Spins am Oberflächen-Sauerstoffion über dem Li-Ion. Für den Ausgangszustand erhält man Delokalisierung des Spins über insgesamt drei Sauerstoffionen, wenn man ein Modell ohne Strukturbeschränkungen verwendet. Diese

Tabelle 1: Scheinbare Energiebarrieren (kJ mol^{-1} , B3LYP-Funktional) für die Wasserstoffabspaltung von Methan an Li^+O^- -Zentren auf Terrassen- und Eckplätzen von $\text{MgO}(001)$.

Modell	Terrasse	Ecke-1	Ecke-2
Cluster, frei	61.3	18.9	21.7
Cluster, eingeschränkt ^[a]	57.3	22.8	22.4
Cluster, eingebettet ^[a,b]	41.2 [29.3] ^[c]	29.8	29.5
Periodisches Modell	26.8 (35.1) ^[d]	(23.7) ^[d]	(52.2) ^[d]
+ Dispersion	12.3 (26.8) ^[d]	(21.8) ^[d]	(42.1) ^[d]

[a] Nur das Oberflächen- O^- -Ion und das Li^+ -Ion darunter sind beweglich. [b] „Periodic electrostatic embedded cluster model“, Lit. [24]. [c] Einzelpunktrechnung für die B3LYP-Struktur des periodischen Modells. [d] Einzelpunktrechnung mit der Hybridmethode B3LYP(Clustermodell):PBE(periodisches Modell) für die PBE-Struktur des periodischen Modells

Abweichung wird behoben, wenn man das Clustermodell in ein periodisches Punktladungsgitter einbettet und eine endliche Zahl von Pseudopotentialen für die den Cluster umgebenden Ionen hinzufügt. Damit wird auch die berechnete Barriere um 20 kJ mol^{-1} niedriger (siehe Tabelle 1, „Terrasse“). Die für das periodische Modell berechnete Barriere ist nur 14 kJ mol^{-1} niedriger als die Barriere für den eingebetteten Cluster. Von dieser Differenz sind 12 kJ mol^{-1} auf die Relaxation der Position einer größeren Zahl von Ionen zurückzuführen. Das zeigen Einzelpunktrechnungen mit einem eingebetteten Cluster für die Struktur des periodischen Modells.

Wir gelangen zu der Schlussfolgerung, dass die Barriere für Li^+O^- -Zentren auf Terrassenplätzen nur $12 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt (siehe Tabelle 1). Dass früher eine viel höhere Barriere berechnet wurde (74 kJ mol^{-1}),^[14] führen wir darauf zurück, dass in dieser Arbeit Dispersion vernachlässigt wurde und die Optimierung der Übergangsstruktur unvollständig war. Für andere morphologische Situationen, z. B. für aktive Zentren an Ecken, finden wir um 5 kJ mol^{-1} niedrigere Barrieren („Ecke 1“) oder um 15 kJ mol^{-1} höhere Barrieren („Ecke 2“) als für Terrassenplätze (siehe Tabelle 1 letzte Zeile, Werte in Klammern).

Für die temperaturprogrammierten Reaktionsexperimente wurden je 150 mg reines MgO und mit 5 Gew.-% Li-dotiertes MgO eingesetzt. Beide Materialien wurden wie zuvor beschrieben durch Gelverbrennung synthetisiert.^[11] Als Brennstoff diente Glycerol, das mit wässrigen Lösungen von LiNO_3 und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ gemischt wurde. Nach Verdampfung des Wassers wurde ein energiereiches, brennbares Gel erhalten, in dem Li^+ - und Mg^{2+} -Ionen molekular dispergiert waren. Nach Zündung verbrannte das Gel heftig zum Oxid gefolgt von schneller Abkühlung. Obwohl bei dieser drastischen Behandlung Strukturen fern vom Gleichgewicht entstehen, konnten Li^+O^- -Defekte in keinem der auf diese Weise erzeugten Materialien nachgewiesen werden. Wie in Lit. [11] detailliert dargelegt, gelang das mit keiner der etablierten Methoden zum Nachweis von Li^+O^- -Defekten.^[10,25] Eingesetzt wurden CW-EPR, ENDOR und DR-UV/Vis. Mittels optischer Spektroskopie konnten jedoch morphologische Defekte, d. h. niedrig-kordinierte O^{2-} -Ionen an Kanten, Ecken und Stufen, identifiziert werden. Diese ent-

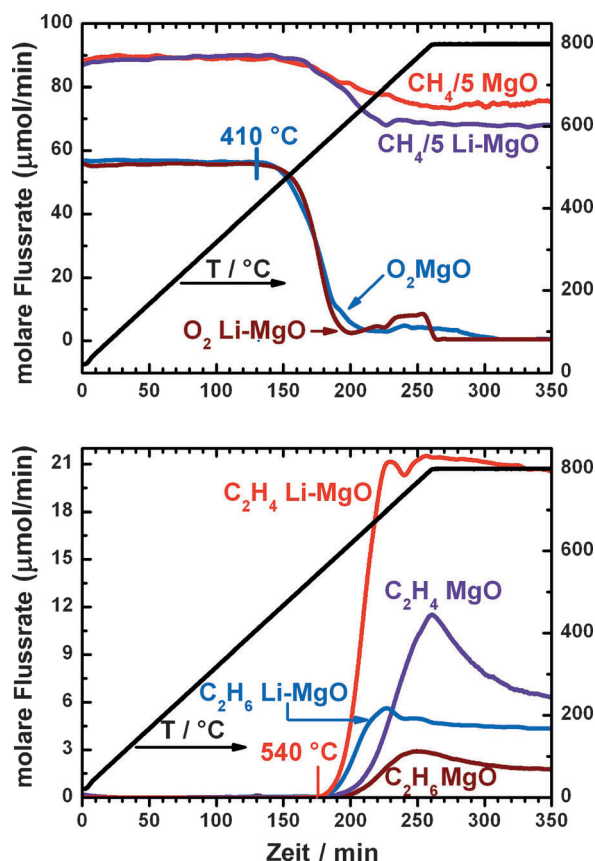


Abbildung 2. Molare Flussraten von CH_4 , O_2 (oben) und C_2H_6 , C_2H_4 (unten) bei der temperaturprogrammierten oxidativen Methankuppelung mit reinem MgO und 5 Gew.-% Li-dotiertem MgO .

stehen durch Verflüchtigung des Li, das ursprünglich als feste Lösung in der Probe enthalten war.

Der reine und der Li-dotierte MgO -Katalysator wurden in einem katalytischen Festbettreaktor mit einer OCM-Gas-mischung in Kontakt gebracht, die aus 10 mL min^{-1} CH_4 , 1.25 mL min^{-1} O_2 und 2 mL min^{-1} Ar als internem Standard bestand. Der Temperaturanstieg betrug 3 K min^{-1} . Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse für CH_4 , O_2 , C_2H_6 und C_2H_4 . Die entsprechenden Daten für CO und CO_2 sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Für beide Katalysatoren beginnt die Umsetzung von O_2 und CH_4 bei etwa 410°C , wobei CO_2 das absolut dominierende Oxidationsprodukt ist.

Arrhenius-Auftragungen für den O_2 -Umsatz (siehe Hintergrundinformationen) ergeben für reines MgO ähnliche scheinbare Aktivierungsenergien (205 kJ mol^{-1}) wie für Li- MgO (184 kJ mol^{-1}), was auf einen ähnlichen Mechanismus für die anfängliche O_2 -Aktivierung schließen lässt. CO -, C_2H_6 - und C_2H_4 -Bildung beginnt für beide Materialien bei 540°C , aber Li- MgO ist viel aktiver und selektiver für die Bildung von C_2 -Kupplungsprodukten als reines MgO .

TEM-Untersuchungen von MgO -Partikeln, die durch ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, zeigen, dass es im Laufe der Reaktion zu erheblichen morphologischen Veränderungen kommt. Abbildung 3 zeigt das TEM-Bild eines MgO -Katalysators nach Reaktionszeiten von 6 und 230 Stunden. Die kinetischen Daten für diesen Katalysator

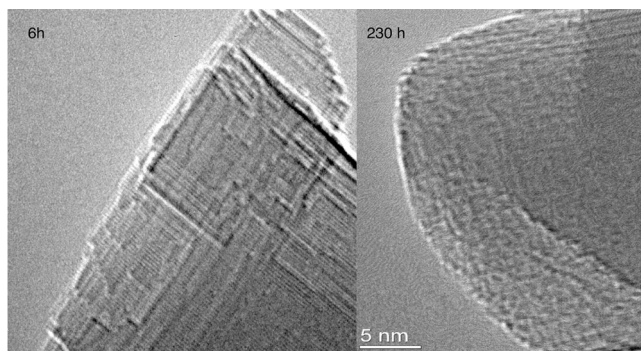


Abbildung 3. TEM-Bilder von reinem MgO nach 6 h (links) und nach Erreichen des stationären Zustandes (230 h, rechts).

Tabelle 2: Verhalten des Li-freien MgO-Katalysators bei der oxidativen Kupplung von Methan.

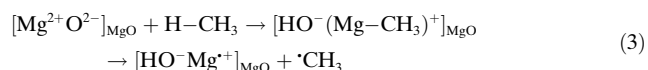
	Geschwindigkeit [$\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$]	Geschwindigkeit [$\mu\text{mol s}^{-1} \text{m}_{\text{cat}}^{-2}$]	X(CH ₄) [%] ^[a]	S(C ₂) [%] ^[a]
Anfangszustand	214.4	5.56	26.04	29.84
Endzustand	8.57	1.26	4.70	13.85

[a] X: Umsatz, S(C₂): Selektivität für Ethan und Ethylen.

sind in Tabelle 2 aufgeführt. Durch sorgfältigen Luftaustausch beim Transfer der Probe in das TEM konnten die Veränderungen der Oberflächenterminierung sichtbar gemacht werden: Anstelle der (100)-Orientierung von frisch präpariertem MgO bildet sich eine raue Oberflächenstruktur heraus. In beiden Proben ist eine erhebliche Anzahl von Mg-Ionen mit Koordinationszahlen kleiner als fünf vorhanden, die nicht zu Terrassen gehören und als aktive Zentren fungieren könnten. Die diffuse Terminierung des Katalysators nach 230 h deutet auf zusätzliche terminierende Spezies wie OH-Gruppen hin, die eine Methanadsorption blockieren können.

Parallel zu den morphologischen Änderungen änderte sich die katalytische Aktivität zwischen der Anfangsphase der OCM-Reaktion und dem stationären Zustand sehr stark (Tabelle 2). CH₄-Umsatz und C₂-Selektivität änderten sich von 26 bzw. 30 % auf 5 bzw. 14 %. Dass es dabei zu strukturellen Veränderungen des Katalysators kommt, wird auch dadurch belegt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit um das 25fache abnimmt, wenn sie auf die Katalysatormasse bezogen ist, aber nur um das 4.4fache, wenn sie auf die Katalysatoroberfläche bezogen ist.

Als Modell für morphologische Defekte (Kanten, Ecken) von Li-freiem MgO verwenden wir den (MgO)₉-Cluster. In Abbildung 4 ist das Energiediagramm für die Chemisorption von CH₄ dargestellt, bei der es zu einer heterolytischen Addition der C-H-Bindung an ein Mg²⁺O²⁻-Paar kommt.



Als Oberflächenspezies werden eine Hydroxygruppe (durch Protonierung von O²⁻) und ein Grignard-artiges Mg-

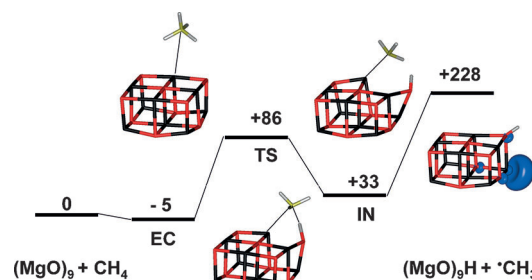
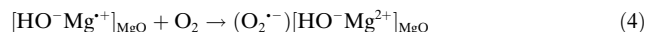
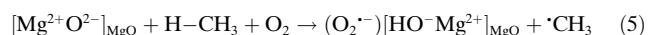


Abbildung 4. Energiediagramm für die Chemisorption von CH₄ an Ecken bzw. Kanten eines Mg₉O₉-Clusters durch Addition einer C-H-Bindung an ein Mg²⁺O²⁻-Paar. Die B3LYP-Energien sind in kJ mol⁻¹ angegeben. Reaktionsenergien, die Nullpunktsschwingungsbeiträge enthalten, sind in den Hintergrundinformationen zu finden. EC: Begegnungskomplex, TS: Übergangsstruktur, IN: Intermediat; Farbcode wie in Abbildung 1.

Methylat (durch Addition von CH₃⁻ an Mg²⁺) gebildet. Derartige Reaktionen sind zuvor diskutiert worden,^[26] z.B. für niedrig-kordinierte Ionen in γ-Aluminiumoxid.^[27] Die Barriere für diese leicht endotherme Reaktion liegt zwar im unteren Bereich der für die OCM-Reaktion typischen Werte, aber die (barrierelose) Freisetzung eines Methylradikals in die Gasphase erfordert nicht weniger als 228 kJ mol⁻¹. Andererseits könnte das dabei gebildete ungepaarte Elektron als Chemisorptionszentrum für O₂ dienen. Da dieser Prozess, bei dem eine Superoxospezies gebildet wird,



stark exotherm ist (−191 kJ mol⁻¹, siehe auch Lit. [28]), ist die Gesamtreaktion



fast thermoneutral ($\Delta E = 37 \text{ kJ mol}^{-1}$). Mit der Umwandlung zweier Gasphasenspezies in eines in Gleichung (5) ist natürlich ein Entropieverlust verbunden, der kompensiert werden muss. Gleichung (5) liefert zusätzlich eine Superoxo-Oberflächenspezies, die reaktiver ist als Gasphasen-O₂.

Mögliche Reaktionen von O₂ mit Mg-Methylat, bei denen neben Oberflächenperoxospezies auch Methylradikale gebildet werden könnten (siehe z.B. Lit. [29,30]), werden Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Das Für und Wider von Gleichung (5) als mögliche Quelle von Methylradikalen beim OCM-Prozess wurde bereits in Lit. [7] erörtert. Unsere Modellrechnungen sind ein starkes Argument dafür, dass an morphologischen Defekten wie Stufen und Ecken bei Anwesenheit von Sauerstoff heterolytische Chemisorption von CH₄ energetisch möglich wird und eine signifikante Rolle beim OCM-Prozess spielt. Ausgehend von dieser Vorstellung untersuchen wir zurzeit mögliche Mechanismen. Dabei kann die Quantenchemie zuverlässige Informationen über elementare Reaktionsschritte liefern. Der Vergleich mit experimentellen kinetischen Daten erfordert jedoch mikrokinetische Simulationen, die diese Daten als Input nutzen.

Zusammen mit den theoretischen Untersuchungen deuten unsere Experimente (siehe auch Lit. [31]) auf eine

besondere Rolle von nicht-reduzierbaren Oxiden als Katalysator bei der Methanaktivierung hin. Im Unterschied zu reduzierbaren Oxidkatalysatoren besteht ihre Rolle nicht darin, Elektronen mit den Reaktanten auszutauschen, sondern sie bleiben inert und ihre Rolle besteht lediglich darin, die Reaktanten zusammenzubringen und es diesen zu ermöglichen, Redoxäquivalente direkt miteinander auszutauschen. Eine solche Funktion, das Zusammenbringen von Reaktanten, ist dem Begriff „Katalysator“ immanent.

Eingegangen am 7. Dezember 2013,
veränderte Fassung am 19. Februar 2014
Online veröffentlicht am 24. April 2014

Stichwörter: Aktive Zentren · C-H-Aktivierung ·
Dichtefunktionaltheorie · Li-dotiertes MgO · Magnesiumoxid

- [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. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, 336, 893–897.
- [4] M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Popa, J. Sauer, H. L. Abbott, A. Uhl, M. Baron, D. Stacchiola, O. Bondarchuk, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2345–2349.
- [5] K. Amakawa, L. Sun, C. Guo, M. Hävecker, P. Kube, I. E. Wachs, S. Lwin, A. I. Frenkel, A. Patlolla, K. Hermann, R. Schlögl, A. Trunschke, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 13796–13800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13553–13557.
- [6] E. V. Kondratenko, M. Baerns, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Bd. 6 (Hrsg.: H. K. G. Ertl, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [7] J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1059–1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 970–980.
- [8] D. J. Driscoll, W. Martir, J. X. Wang, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 58–63.
- [9] T. Ito, J. Wang, C. H. Lin, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5062–5068.
- [10] P. Myrach, N. Nilius, S. V. Levchenko, A. Gonchar, T. Risse, K. P. Dinse, L. A. Boatner, W. Frandsen, R. Horn, H. J. Freund, R. Schlögl, M. Scheffler, *ChemCatChem* **2010**, 2, 854–862.
- [11] U. Zavyalova, G. Weinberg, W. Frandsen, F. Girgsdies, T. Risse, K. P. Dinse, R. Schloegl, R. Horn, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1779–1788.
- [12] U. Zavyalova, M. Geske, R. Horn, G. Weinberg, W. Frandsen, M. Schuster, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2011**, 3, 949–959.
- [13] M. Xu, C. Shi, X. Yang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6395–6398.
- [14] C. R. A. Catlow, S. A. French, A. A. Sokol, J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2005**, 363, 913–936.
- [15] V. S. Muzykantov, A. A. Shestov, H. Ehwald, *Catal. Today* **1995**, 24, 243–244.
- [16] M. Y. Sinev, V. Y. Bychkov, V. N. Korchak, O. V. Krylov, *Catal. Today* **1990**, 6, 543–549.
- [17] J. Sun, J. W. Thybaut, G. B. Marin, *Catal. Today* **2008**, 137, 90–102.
- [18] S. Arndt, U. Simon, S. Heitz, A. Berthold, B. Beck, O. Görke, J. D. Epping, T. Otremba, Y. Aksu, E. Irran, G. Laugel, M. Driess, H. Schubert, R. Schomäcker, *Top. Catal.* **2011**, 54, 1266–1285.
- [19] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [20] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [21] K. Kwapien, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, *ChemCatChem* **2010**, 2, 819–826.
- [22] K. Kwapien, „Active Sites for Methan Activation in MgO and Li-doped MgO“, Dissertation, Humboldt-Universität, **2011**.
- [23] S. Feyel, J. Döbler, R. Höckendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1972–1976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1946–1950.
- [24] A. M. Burow, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 174710.
- [25] M. M. Abraham, Y. Chen, L. A. Boatner, R. W. Reynolds, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, 37, 849–852.
- [26] C. Copéret, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 656–680.
- [27] R. Wischert, P. Laurent, C. Copéret, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14430–14449.
- [28] D. Ricci, G. Pacchioni, P. V. Sushko, A. L. Shluger, *Surf. Sci.* **2003**, 542, 293–306.
- [29] A. G. Davies, B. P. Roberts, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 387–392.
- [30] P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Loroño-González, A. Parkin, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4820–4828.
- [31] P. Schwach, W. Frandsen, M. Willinger, R. Schlögl, A. Trunschke, unveröffentlichte Ergebnisse, **2013**.