

Der elektronische Faktor in der Alkanoxidationskatalyse**

Maik Eichelbaum, Michael Hävecker, Christian Heine, Anna Maria Wernbacher,
Frank Rosowski, Annette Trunschke und Robert Schlögl*

Abstract: Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der fundamentalen Frage, inwieweit halbleiterphysikalische Konzepte nützlich sind, um die Arbeitsweise heterogener Oxidationskatalysatoren zu beschreiben und ob es mithilfe dieser Konzepte sogar möglich ist, zwischen selektiven und unselektiven Reaktionspfaden zu differenzieren. Mit In-situ-Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnte am Beispiel der Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid über dem hochselektiven Katalysator Vanadylpyrophosphat und der mäßig selektiven $\text{MoVTeNbO}_x\text{-M1-Phase}$ anhand der Gasphasenabhängigkeit der Austrittsarbeit, der Elektronenaffinität und der Oberflächenpotentialbarriere gezeigt werden, dass sich diese Katalysatoren wie halbleitende Gassensoren mit einem dynamischen Ladungstransfer zwischen Volumen und Oberfläche verhalten. Demgegenüber hat die Gasphase nur einen geringen Einfluss auf die Halbleitereigenschaften des Verbrennungskatalysators V_2O_5 , und es wurde in diesem Fall keine dynamische Oberflächenpotentialbarriere beobachtet. Das Oberflächenpotential wird demnach als Deskriptor für selektive Katalysatoren vorgeschlagen.

Seit der Mitte des letzten Jahrhunderts wurden Konzepte aus der Halbleiterphysik vorgeschlagen, um die Arbeitsweise selektiver Alkan- und Alkenoxidationskatalysatoren zu beschreiben.^[1–7] Die Vision dieses Ansatzes bestand und besteht darin, die katalytische Aktivität und Selektivität potentieller Katalysatormaterialien in verschiedenen Reaktionen auf Basis ihrer elektronischen Struktur (dem sogenannten

„elektronischen Faktor“) vorhersagen zu können. Zieht man halbleiterphysikalische Konzepte zur Beschreibung der Adsorbat-Katalysator-Wechselwirkung heran, so ergibt sich die Triebkraft für einen Ladungstransfer über die Volumen-Oberfläche-Adsorbat-Grenzfläche aus der Differenz zwischen dem Fermi-Potential des halbleitenden Katalysators und dem Redoxpotential des Adsorbats.^[5,8] Dieser Ladungstransfer verursacht wiederum einen Potentialgradienten und demzufolge ein elektrisches Feld zwischen der Oberfläche und dem Festkörpervolumen und kann leitende Kanäle mit stromgleichrichtenden Eigenschaften wie an einer p/n-Halbleiter-Kontaktstelle bewirken.^[9] Die Höhe der dadurch gebildeten Oberflächenpotentialbarriere, welche Ladungsträger auf ihrem Weg vom Volumen zur Oberfläche überwinden müssen, kann einen großen Einfluss auf die Kinetik der Oxidationsreaktion auf der Oberfläche und der Aktivierung von Sauerstoff haben.^[5] Das Oberflächenpotential unter Reaktionsbedingungen könnte demzufolge ein geeigneter Deskriptor für die katalytische Leistungsfähigkeit von Oxidationskatalysatoren sein. Bisher stand jedoch noch der eindeutige experimentelle Nachweis aus, ob Oxidationskatalysatoren unter Reaktionsbedingungen überhaupt als halbleitende Gassensoren unter Ausbildung einer gasphasenabhängigen Oberflächenpotentialbarriere beschrieben werden können.

Von generellem Interesse ist das Verständnis der Arbeitsweise des Vanadylpyrophosphat-Katalysators (VPP). VPP wird kommerziell als Katalysator für die Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid eingesetzt^[10–14] und gilt als Referenzsystem in der selektiven Alkanoxidationskatalyse,^[15–21] welche wiederum im Kontext des bevorstehenden Rohstoffwandels zu einer der bedeutendsten heterogen katalysierten Reaktionsklassen zählt.^[22] Aufgrund der erhöhten elektronischen Leitfähigkeit an Luft und abnehmenden Leitfähigkeit in *n*-Butan-haltigen Gasmischungen wurde VPP als p-Halbleiter mit Elektronenlöchern als Majoritätsladungsträgern identifiziert.^[10–14,23–25] Allerdings ist ein reversibles gasphasenabhängiges Leitfähigkeitsverhalten allein offensichtlich kein ausreichender Deskriptor für selektive Katalysatoren, da auch die Leitfähigkeit von Vanadium(V)-oxid reversibel auf die Gasphase und Reaktionsbedingungen reagiert, jedoch ausschließlich die vollständige Verbrennung von *n*-Butan zu CO_2 (und CO) katalysiert.^[26]

Hier berichten wir über die erfolgreiche Anwendung der In-situ-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (near-ambient pressure XPS, NAP-XPS), um den Einfluss der reaktiven Gasphase auf die Oberflächenpotentialbarriere in VPP unter Bedingungen der *n*-Butan-Oxidation mit nachgewiesener Produktion von Maleinsäureanhydrid zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Transfer von Ladungsträgern zwischen dem Festkörpervolumen und der Oberfläche mit-

[*] Dr. M. Eichelbaum, Dr. M. Hävecker, Dr. C. Heine, A. M. Wernbacher, Dr. A. Trunschke, Prof. R. Schlögl
Abteilung für Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: me@fhi-berlin.mpg.de

Dr. M. Eichelbaum, Dr. F. Rosowski
BasCat, UniCat BASF JointLab, TU Berlin
Marchstraße 6, 10587 Berlin (Deutschland)

Dr. M. Hävecker
Helmholtz-Zentrum Berlin/BESSY II, Energiekatalyse
Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin (Deutschland)

Dr. F. Rosowski
Process Research and Chemical Engineering
Heterogeneous Catalysis, BASF SE
Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit dem BasCat JointLab der BASF SE, der TU Berlin, dem FHI und dem Exzellenzcluster UniCat durchgeführt. Wir danken den Mitarbeitern des HZB für ihre Unterstützung der Elektronenspektroskopie-Aktivitäten des FHI am BESSY II.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410632> zu finden.

hilfe der bisher nur theoretisch von Boudart,^[1] Schwab,^[2] Volkenshtein^[3] und Morrison^[4,5] beschriebenen Halbleiterkonzepte erklärt werden kann. Wir vergleichen dieses Ergebnis mit dem elektronischen Verhalten des unselektiven Oxidationskatalysators V₂O₅ und dem mäßig selektiven Katalysator MoVTeNbO_x (orthorhombische M1-Phase), um ein generell gültiges Konzept zur Erklärung katalytischer Selektivität zu finden.

Der polykristalline Katalysator VPP wurde mit NAP-XPS bei 25 Pa und 400°C in 1:10-Mischungen von *n*-Butan/Sauerstoff (C₄H₁₀/O₂), Helium/Sauerstoff (O₂) und *n*-Butan/Helium (C₄H₁₀) entsprechend dem in den Hintergrundinformationen beschriebenen Protokoll untersucht. Der verwendete VPP-Katalysator produziert in einem Festbettdurchflussreaktor bei 1 bar Maleinsäureanhydrid mit einer Selektivität zwischen 70 und 80%.^[24] In der Halbleiterphysik kann eine gasphasenabhängige Oberflächenpotentialbarriere (Bandbiegung) und demnach ein Austausch von Ladungsträgern zwischen der Volumen- und Oberflächenphase nachgewiesen werden, wenn die Austrittsarbeit, die Valenzbandenergie und die Bindungsenergien sämtlicher Rumpfelektronen konsistent um denselben absoluten Betrag bei Adsorption verschiedener Gase verschoben werden (siehe auch Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen).^[8] Daher wurde die Abhängigkeit der Valenzbandkante, des V3d-Valenzzustands, der Austrittsarbeit (durch Messung der Sekundärelektronenabrisskante) und der O1s-, V2p- und P2p-Rumpfelektronenniveaus von VPP in den verschiedenen Gasmischungen gemessen. Abbildung 1 zeigt Photoelektro-

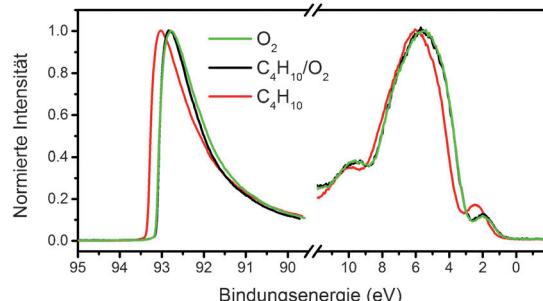


Abbildung 1. In-situ-Röntgenphotoelektronenspektren im Hoch- (Sekundärelektronenabrisskante; links) und Niedrigenergierbereich (Valenzband mit V3d-Zustand bei ca. 2 eV; rechts) von VPP bei 400°C unter katalytischen (C₄H₁₀/O₂), oxidierenden (O₂) und reduzierenden Bedingungen (C₄H₁₀). Die Spektren wurden mit einer Anregungsenergie von 100 eV aufgenommen.

nenspektren bei hohen (Sekundärelektronenabrisskante) und niedrigen Energien (Valenzband) in den drei verschiedenen Gasatmosphären. Das Maximum bei 2–2.5 eV unterhalb des Fermi-Niveaus (0 eV) und neben dem Valenzband wird einem besetzten Vanadium-3d-Zustand zugeschrieben. Es wird beobachtet, dass die Sekundärelektronenabrisskante, die Valenzbandkante und der V3d-Zustand zu höheren Bindungsenergien unter reduzierenden C₄H₁₀-Bedingungen verschoben werden, während nur geringe Unterschiede in den Spektren zwischen der C₄H₁₀/O₂- und O₂-Atmosphäre wahr-

genommen werden können. Weiterhin fällt auf, dass die Intensität des dem V3d-Zustand zugeschriebenen Teils des Spektrums in C₄H₁₀ ansteigt. Dies zeigt eine höhere Besetzung dieses Zustands mit Elektronen und demnach eine Reduktion des Katalysators an.

In Abbildung 2 sind die beobachteten Änderungen der Austrittsarbeit, des V3d-Zustands, des Vanadiumoxidationszustands (erhalten aus dem V2p_{3/2}-Spektrum) und der Elektronenaffinität zusammengefasst. Die Bindungsenergiever-

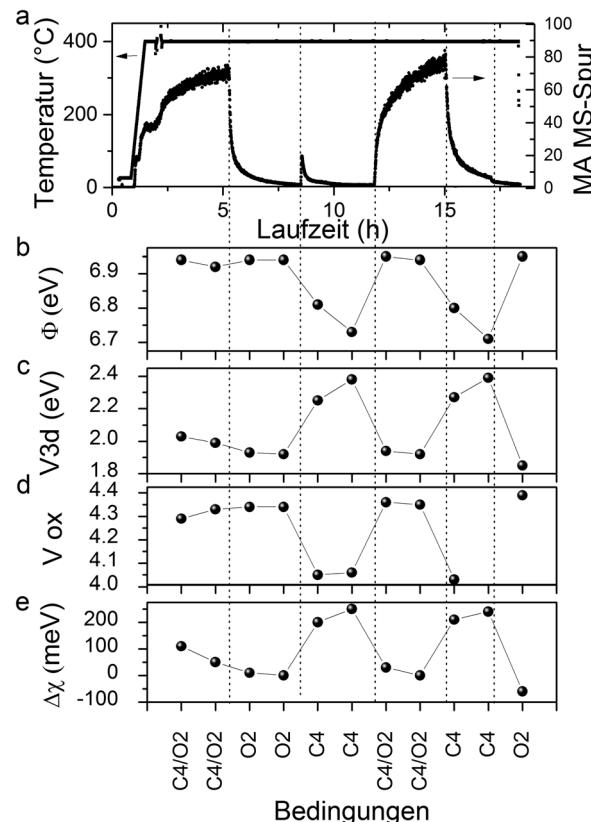


Abbildung 2. a) PTR-MS-Spur von Maleinsäureanhydrid (MA; protierte Masse 99) während der Laufzeit des Experiments unter den auf der Abszisse von (e) bezeichneten Bedingungen, b) Austrittsarbeit Φ , c) Bindungsenergie des V3d-Valenzzustands, d) durchschnittlicher Vanadiumoxidationszustand (V_{ox}), berechnet aus dem V2p_{3/2}-Spektrum, und e) Elektronenaffinitätsänderung $\Delta\chi$ ($\Delta\Phi - \Delta BE(V3d)$, Differenz zur 2. O₂-Bedingung) von VPP bei 400°C in verschiedenen Gasmischungen.

schiebungen der Rumpfelektronenniveaus V2p_{3/2}, O1s und P2p sind in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der V3d-Zustand reversibel um bis zu 540 meV und die Rumpfelektronenniveaus um ca. 500 meV zwischen der oxidierenden O₂- und reduzierenden C₄H₁₀-Gasphase verschoben werden. Dieses konsistente Verhalten ist ein starkes Indiz für einen Ladungstransfer zwischen Volumen und Oberfläche und der damit einhergehenden Ausbildung einer Raumladungszone sowie einer gasabhängigen Oberflächenpotentialbarriere (d.h. dem Auftreten einer Bandbiegung). Das Protonentransfer-Massenpektrometrie(PTR-MS)-Signal bei *m/z* 99 (Masse von pro-

toniertem Maleinsäureanhydrid), aufgenommen während des NAP-XPS-Experiments (Abbildung 2 a), beweist, dass unter C_4H_{10}/O_2 -Reaktionsbedingungen Maleinsäureanhydrid produziert wird und demzufolge der Katalysator tatsächlich unter katalytischen Arbeitsbedingungen untersucht wurde.

Die Austrittsarbeit Φ wird aus der Differenz der Anregungsenergie und der Energie an der Hälfte des Maximalwerts der Sekundärelektronenabrißkante berechnet. Die ermittelten Austrittsarbeiten liegen für VPP zwischen 6.94 eV in O_2 und 6.70 eV in C_4H_{10} (Abbildung 2 b). Diese Werte liegen in der Nähe der Austrittsarbeit des binären Oxids V_2O_5 ($\Phi = 7.0$ eV).^[27] Wie bereits zuvor erwähnt, kann die Ausbildung einer Oberflächenpotentialbarriere aufgrund der Angleichung des Fermi-Potentials an das Potential eines Adsorbat-induzierten Oberflächenzustands nachgewiesen werden, wenn die Austrittsarbeit und sämtliche Valenz- und Rumpfelektronenniveaus um denselben Energiebetrag während der Adsorption verschiedener Gase verschoben werden. Allerdings ist die gemessene maximale Änderung von Φ mit 240 meV signifikant kleiner als die bei den Valenz- und Rumpfelektronenniveaus gemessenen Verschiebungen. Adsorbate können jedoch auf Oberflächen nicht nur elektronische Oberflächenzustände induzieren, die eine Bandbiegung verursachen, sondern gleichfalls die dipolare Oberflächenstruktur beeinflussen.^[8] Dieser Effekt würde sich in einer veränderten Oberflächenelektronenaffinität bemerkbar machen (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Weil nun die Energieverschiebungen in den verschiedenen Gasmischungen bei der Austrittsarbeit und den Valenz-/Rumpfelektronenbindungsenergien unterschiedlich sind, haben die Adsorbate auf VPP sowohl Oberflächendipole als auch Oberflächenzustände modifiziert.^[8] Aus dieser Differenz in den Verschiebungen kann die Adsorbat-induzierte Veränderung der Elektronenaffinität $\Delta\chi$ direkt berechnet werden (Abbildung 2 e).

Ein weiteres Ergebnis ist die gasabhängige Veränderung des Vanadiumoxidationszustands, welcher mit fast 4.4 am höchsten in O_2 und mit 4.0 am niedrigsten in C_4H_{10} ist (Abbildung 2 d). Weil die Rumpfelektronenspektren bei einer kinetischen Energie aufgenommen wurden, welche einer mittleren freien Elektronenweglänge von 0.7 nm entspricht und somit weitgehend die erste(n) Oberflächenlage(n) umfasst, ist die Oberfläche von VPP offensichtlich unter O_2 - und C_4H_{10}/O_2 -Bedingungen oxidiert im Vergleich zum Oxidationszustand VPP im Volumen, wo der Vanadiumoxidationszustand 4.0 beträgt.

Die erhaltenen Resultate für das Verhalten der elektronischen Struktur von VPP in den verschiedenen Gasphasen sind schematisch in einem vereinfachten Banddiagramm dargestellt (Abbildung 3). Es ist zu beachten, dass die elektronische Struktur nicht notwendigerweise durch delokalisierte Bänder beschrieben werden muss. Im Gültigkeitsbereich der Fermi-Dirac-Elektronenstatistik können zur Beschreibung der Struktur auch lokalisierte Zustände/Molekülorbitale herangezogen werden, und die Leitfähigkeit kann durch aktivierte Hüpfprozesse von Ladungsträgern zwischen diesen lokalen Zuständen erklärt werden. Auch in diesem Fall könnten sich eine elektrochemische Doppelschicht und ein elektrisches Feld zwischen Oberfläche und Volumen ausbil-

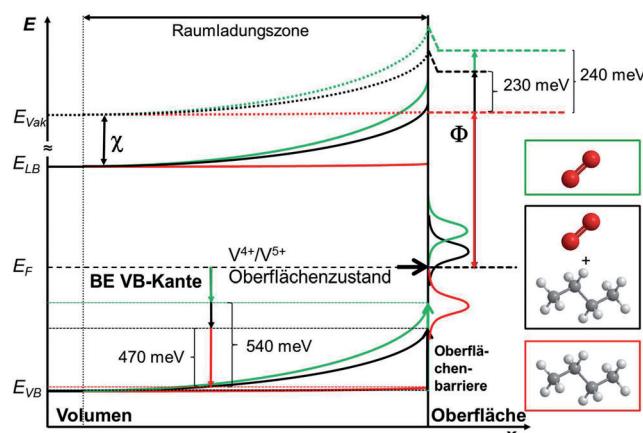


Abbildung 3. Schematisches Banddiagramm von VPP mit den experimentell erhaltenen Werten für die Bindungsenergie(BE)-Änderungen der Valenzbandkante (VB) und der Austrittsarbeit Φ gemessen in *n*-Butan/Helium (rot), *n*-Butan/Sauerstoff (schwarz), Sauerstoff/Helium (grün). E_{VB} : Energie der Valenzbandkante, E_F : Fermi-Energie, E_{LB} : Energie des Leitungsbandminimums, E_{Vak} : Energie des Vakuumlevels, χ : Elektronenaffinität.

den, welches sich ebenfalls in einer entsprechenden Verschiebung der Bindungsenergien der Valenz- und Rumpfelektronenniveaus bemerkbar machen würde.

Wie zuvor erwähnt, werden die Bandbiegung und die Oberflächenpotentialbarriere durch die Angleichung des Fermi-Potentials an das Oberflächenzustandspotential verursacht, welches wiederum vom chemischen Potential der Gasphase abhängt. Die Oberflächenzustände auf VPP könnten mit einem V^{4+}/V^{5+} -Redoxpaar auf der Oberfläche beschrieben werden. In diesem Fall wäre die Fermi-Energie (E_F) durch folgende Gleichung gegeben:^[5]

$$E_F(\text{mit Oberflächenzuständen}) = E_t + kT \ln \frac{[V^{4+}]}{[V^{5+}]} \quad (1)$$

E_t könnte näherungsweise durch die Redoxenergie des V^{4+}/V^{5+} -Redoxpaars beschrieben werden. Die vorgeschlagene Beziehung zwischen der Oberflächenbarriere (Bandbiegung) und dem Vanadiumoxidationszustand ist aufgrund der simultan zur Bindungsenergieverschiebung beobachteten Modulation des durchschnittlichen Vanadiumoxidationszustands (Abbildung 2 d) und der Intensität des V3d-Valenzzustands (Abbildung 1) plausibel. Die Höhe der Oberflächenpotentialbarriere qV_B ist durch die Differenz zwischen den Fermi-Energien des Katalysators ohne Oberflächenzustände und mit Oberflächenzuständen gegeben, wobei letztere wiederum durch die Gasphase (bzw. durch den Vanadiumoxidationsgrad), wie in Gleichung (1) beschrieben, modifiziert wird:

$$qV_B = E_F(\text{ohne Oberflächenzustände, Flachband}) - E_F(\text{mit Oberflächenzuständen}) \quad (2)$$

Aktuelle oberflächenempfindliche Experimente an VPP unter Reaktionsbedingungen haben gezeigt, dass der Katalysator durch eine zweidimensionale Vanadium(IV,V)-oxid-

Schicht terminiert ist, die deutlich von der Volumenkristallstruktur abweicht.^[24,28–30] Die vorgeschlagenen V^{4+}/V^{5+} -Oberflächenzustände können demnach als Teil dieser Terminierung betrachtet werden, bzw. in der Nomenklatur der Halbleiterphysik^[5] als extrinsische Oberflächenzustände einer Oberflächenterminierung mit gebrochener Translationssymmetrie bezeichnet werden. Eine solche Terminierung von Katalysatoren wurde bereits allgemein von Boudart in seinem Konzept eines „defect one-phase surface system“ vorgeschlagen.^[1]

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich, dass ein hohes V^{5+}/V^{4+} -Verhältnis die Oberflächenpotentialbarriere qV_B derart erhöhen kann, dass der Transport von Elektronen vom Volumen zur Oberfläche stark (kinetisch) gehemmt wird. Unter solchen Bedingungen ist demzufolge auch die Aktivierung (Reduktion) von Sauerstoff aus der Gasphase stark beeinträchtigt. Als Konsequenz folgt, dass das Oberflächenpotential die Konzentration an aktiviertem Sauerstoff auf der Oberfläche kontrollieren kann. Da eine Anreicherung aktiven Sauerstoffs auf der Oberfläche zu einer vermehrten Totaloxidation des gewünschten Oxygenats zu CO_x führt, könnte die Oberflächenpotentialbarriere auch die katalytische Selektivität beeinflussen.

Um diese vorgeschlagenen Beziehungen zwischen dem Oberflächenpotential und der Selektivität zu überprüfen, wurde der unselektive (d. h. ohne Selektivität zu Maleinsäureanhydrid, sondern nur zu CO und CO_2) Katalysator Vanadium(V)-oxid ebenfalls mit NAP-XPS untersucht. Unter stark oxidierenden Bedingungen in O_2 wurden eine maximale Austrittsarbeit von 7.00 eV und ein Vanadiumoxidationszustand von 4.9 gemessen (Abbildung 4a). Eine Reduzierung des Vanadiumoxidationszustands zu 4.8 wird in C_4H_{10} beobachtet (Abbildung 4a). Die Austrittsarbeit hat sich unter diesen Bedingungen allerdings nur leicht auf 6.96 eV verringert. Auch die Valenzbandkante hat sich nur gering von 2.18 eV (O_2) nach 2.22 eV (C_4H_{10}) verschoben. Obwohl all diese Veränderungen reversibel und somit real sind, ist auffällig, dass die Differenzwerte zwischen den Bedingungen

deutlich kleiner als beim VPP ausfallen. Demzufolge hat die Gasphase nur einen geringen Einfluss auf die Oberflächenpotentialbarriere. Dies kann zunächst durch die deutlich höhere Leitfähigkeit von V_2O_5 erklärt werden.^[26] Aufgrund der vergleichsweise hohen Ladungsträgerdichte ist die relative Verarmung an Ladungsträgern im Volumen aufgrund des Ladungstransfers zwischen Katalysator und Gasphase vernachlässigbar klein, sodass die Oberflächenpotentialbarriere bzw. die Raumladungszone auch nicht durch die Gasphase modifiziert wird. Dies könnte zur Folge haben, dass die Sauerstoffaktivierung nicht durch das Oberflächenpotential limitiert ist, und somit ließe sich die beobachtete Totaloxidation von n-Butan zu CO_x auf V_2O_5 erklären.

Des Weiteren wurde der mäßig selektive n-Butan-Oxidationskatalysator MoVTeNbO_x (orthorhomatische M1-Phase) untersucht, der eine Maleinsäureanhydrid-Selektivität von mehr als 40 % aufweist.^[31] In diesem Fall wurden als Bedingungen 1:2-Mischungen aus Ethan/ O_2 und n-Butan/ O_2 gewählt, um eine stärker oxidierende bzw. reduzierende Atmosphäre zu gewährleisten. In O_2 oder n-Butan/Helium-Mischungen ist dieser Katalysator unter reduziertem Druck nicht stabil. Zwischen den angewendeten Bedingungen veränderte sich der Vanadiumoxidationszustand reversibel zwischen 4.6 und 4.5 (die Oxidationszustände der übrigen Metalle blieben gleich),^[31] die Austrittsarbeit verschob sich um 200 meV und die Valenzbandkante um 70 meV (Abbildung 4b). Dieses Resultat weist demnach auf eine gasabhängige Oberflächenpotentialbarriere sowie eine Änderung der Oberflächenlektronenaffinität um ca. 130 meV hin. Da diese Veränderungen signifikant größer sind als bei V_2O_5 , und das obwohl bei MoVTeNbO_x die Oxidations-/Reduktionsbedingungen deutlich milder geändert wurden, sind diese Ergebnisse in Übereinstimmung mit der moderaten Selektivität dieses Katalysators und stützen das Konzept des Oberflächenpotential-abhängigen Volumen-Oberfläche-Ladungstransfers und dessen Einflusses auf die katalytische Selektivität. Die deutliche Umstrukturierung der Oberfläche unter Reaktionsbedingungen, die bei beiden selektiven Katalysa-

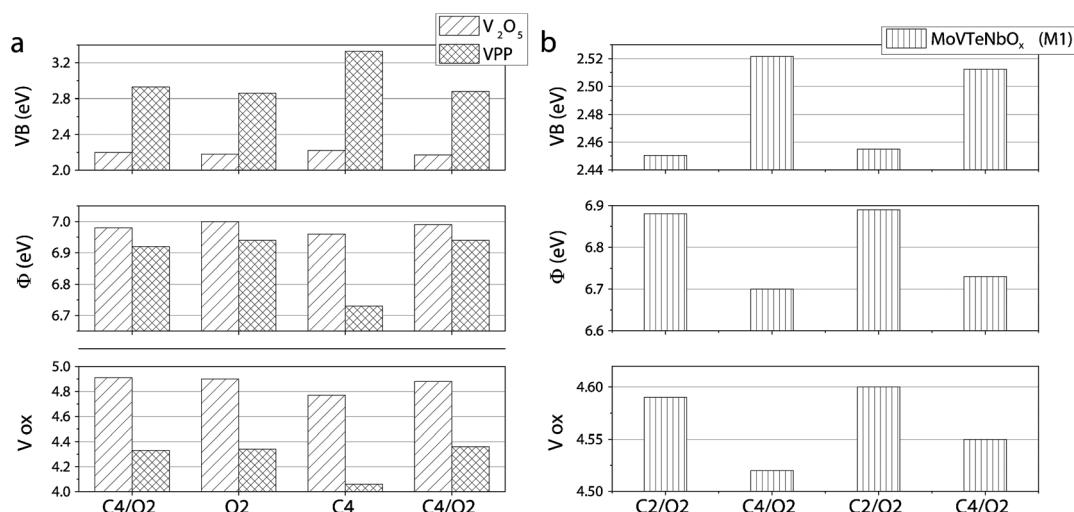


Abbildung 4: Valenzbandkante (VB), Austrittsarbeit Φ und Vanadiumoxidationszustand (V_{ox}) auf der Oberfläche von VPP, V_2O_5 (a) und der MoVTeNbO_x -M1-Phase (b) bei 400°C in verschiedenen Gasmischungen.

toren durch die Änderung der Elektronenaffinität angezeigt wird, ist in Übereinstimmung mit der Theorie, dass sich die aktive Oberfläche erst unter Reaktionsbedingungen ausbildet und wird allgemein bei selektiven Oxidationskatalysatoren beobachtet.^[32]

Zusammenfassend wurde mit NAP-XPS bewiesen, dass die selektiven Alkanoxidationskatalysatoren VPP und MoVTeNbO_x (M1-Phase) wie halbleitende Gassensoren unter Reaktionsbedingungen mit einer gasphasenabhängigen Oberflächenpotentialbarriere reagieren. Diese Ergebnisse können demnach als experimenteller Beweis für die frühen Halbleiterkonzepte zur Beschreibung von Katalysatoren von Boudart,^[1] Schwab^[2] und Volkenshtein^[3] gelten. Die Ausbildung einer dynamischen Oberflächenpotentialbarriere könnte zudem eine rationale Erklärung für die katalytische Selektivität in Oxidationsreaktionen liefern. Demzufolge könnte die Oberflächenbarriere den Transfer von Ladungsträgern zwischen Volumen und Oberfläche des Katalysators und demzufolge auch die Aktivierung von Sauerstoff auf der Oberfläche kontrollieren. Diese Interpretation wird durch entsprechende Experimente am unselektiven Katalysator V₂O₅ gestützt, wo der Effekt der Gasphase auf die Oberflächenpotentialbarriere sehr gering war.

Eingegangen am 4. November 2014
Online veröffentlicht am 4. Februar 2015

Stichwörter: *n*-Butan · Halbleiter · Heterogene Katalyse · Selektive Oxidation

- [1] M. Boudart, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1531–1535.
- [2] G.-M. Schwab, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 399–401.
- [3] F. F. Volkenshtein, *The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors*, Pergamon, Oxford, **1963**.
- [4] S. R. Morrison, *J. Catal.* **1974**, *34*, 462–478.
- [5] S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum, New York, **1977**.
- [6] J. Haber, M. Witko, *J. Catal.* **2003**, *216*, 416–424.
- [7] J. M. Herrmann, *Catal. Today* **2006**, *112*, 73–77.
- [8] W. Mönch, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1989**, *7*, 1216–1225.
- [9] H. Lüth, *Solid surfaces, interfaces and thin films*, Springer, Berlin, **2001**.
- [10] F. Rouvet, J. M. Herrmann, J. C. Volta, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1441–1448.

- [11] J. M. Herrmann, P. Vernoux, K. E. Bere, M. Abon, *J. Catal.* **1997**, *167*, 106–117.
- [12] K. Ait-Lachgar, A. Tuel, M. Brun, J. M. Herrmann, J. M. Krafft, J. R. Martin, J. C. Volta, M. Abon, *J. Catal.* **1998**, *177*, 224–230.
- [13] L. K. Rihko-Struckmann, Y. Ye, L. Chalakov, Y. Suchorski, H. Weiss, K. Sundmacher, *Catal. Lett.* **2006**, *109*, 89–96.
- [14] L. Sartoni, A. Delimitis, J. K. Bartley, A. Burrows, H. Roussel, J. M. Herrmann, J. C. Volta, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4348–4360.
- [15] G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner, V. M. Franchetti, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 55–80.
- [16] G. Centi, *Catal. Today* **1993**, *16*, 5–26.
- [17] J. C. Volta, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* **2000**, *3*, 717–723.
- [18] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 93–101.
- [19] N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifiro, C. Fumagalli, G. Mazzoni, T. Monti, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 147–156.
- [20] N. F. Dummer, J. K. Bartley, G. J. Hutchings, *Adv. Catal.* **2011**, *54*, 189–247.
- [21] J. C. Védrine, G. J. Hutchings, C. J. Kiely, *Catal. Today* **2013**, *217*, 57–64.
- [22] F. Cavani, *Catal. Today* **2010**, *157*, 8–15.
- [23] M. Eichelbaum, R. Stößer, A. Karpov, C.-K. Dobner, F. Rosowski, A. Trunschke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1302–1312.
- [24] M. Eichelbaum, M. Hävecker, C. Heine, A. Karpov, C. K. Dobner, F. Rosowski, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6246–6250; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6350–6354.
- [25] M. Eichelbaum, R. Glaum, M. Hävecker, K. Wittich, C. Heine, H. Schwarz, C. K. Dobner, C. Welker-Nieuwoudt, A. Trunschke, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2318–2329.
- [26] C. Heine, F. Girsieds, A. Trunschke, R. Schlögl, M. Eichelbaum, *Appl. Phys. A* **2013**, *112*, 289–296.
- [27] J. Meyer, K. Zilberberg, T. Riedl, A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 033710.
- [28] E. Kleimenov, H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, A. Pstryakov, D. Teschner, J. A. Lopez-Sánchez, J. K. Bartley, G. J. Hutchings, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2005**, *575*, 181–188.
- [29] M. Hävecker, R. W. Mayer, A. Knop-Gericke, H. Bluhm, E. Kleimenov, A. Liskowski, D. Su, R. Follath, F. G. Requejo, D. F. Ogletree, M. Salmeron, J. A. Lopez-Sánchez, J. K. Bartley, G. J. Hutchings, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4587–4596.
- [30] H. Bluhm, M. Hävecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, A. Liskowski, R. Schlögl, D. S. Su, *Top. Catal.* **2003**, *23*, 99–107.
- [31] C. Heine, M. Hävecker, M. Sanchez-Sánchez, A. Trunschke, R. Schlögl, M. Eichelbaum, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26988–26997.
- [32] R. Schlögl, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 627–638.