

Selektive Alkanoxidation an Manganoxid: isolierte, kettenförmige MnO_x -Zentren an der Oberfläche von MnWO_4 -Nanostäbchen

Xuan Li, Thomas Lunkenbein, Verena Pfeifer, Mateusz Jastak, Pia Kjaer Nielsen, Frank Girgsdies, Axel Knop-Gericke, Frank Rosowski, Robert Schlögl und Annette Trunschke*

Abstract: Elektronische und strukturelle Eigenschaften vanadiumhaltiger Phasen steuern die Entstehung isolierter aktiver Zentren an der Oberfläche von Katalysatoren für die selektive Oxidation von Alkanen. Wir zeigen, dass dieses Konzept nicht nur auf Vanadiumoxide beschränkt ist. Durch gezielte Anwendung hydrothermalen Synthesemethoden konnte aus dem typischen Verbrennungskatalysator Manganoxid ein selektiver Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Propan entwickelt werden. Nanostrukturiertes, kristallines MnWO_4 dient als Trägermaterial, das in der Synthese eine defektreiche MnO_x -Oberflächenphase hervorbringt. Sauerstoffdefekte können bei Reaktionstemperatur reversibel verbraucht und regeneriert werden. Es wird vermutet, dass MnO_x -Zickzack-Ketten an der Oberfläche von (010)-Kristallflächen strukturell isolierte Sauerstoffdefekte tragen, die für die unerwartet gute Leistung des Katalysators in der Propanaktivierung verantwortlich sind.

Die zu erwartenden Veränderungen in der Rohstoffbasis der chemischen Industrie hin zu alternativen Ressourcen bergen wissenschaftliche Herausforderungen. Dies betrifft im Speziellen das Feld der Oxidationskatalyse, in welcher kleine, gesättigte Kohlenwasserstoffe wünschenswerte Bausteine im Wertschöpfungsprozess darstellen.^[1] Die Aktivierung inerter C-H-Bindungen in Alkanen erfordert höchst aktive Katalysatoren. Aufgrund einer Überoxidation reaktiver Intermediate und gewünschter Produkte zu CO und CO_2 hat eine hohe Aktivität allerdings in vielen Fällen eine geringe Selektivität zur Folge.^[2] Vanadiumoxid ist das am häufigsten untersuchte Material für die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Oxygenaten.^[3] Oberflächen-empfindliche In-situ-Experimente lassen vermuten, dass einige bekannte selektive Ka-

talysatoren, die aus kristallinen, vanadiumhaltigen Phasen bestehen, zweidimensionale Schichten von Vanadiumoxid an ihrer Oberfläche tragen.^[4] Bezüglich ihrer Zusammensetzung und des Vanadiumoxidationszustands weichen diese Schichten deutlich von der Volumenkristallstruktur ab. Die Schichten sind für den dynamischen Ladungstransfer zwischen Volumen und Oberfläche verantwortlich. Diese Tatsache spiegelt sich im gasphasenabhängigen Antwortverhalten der Austrittsarbeit, der Elektronenaffinität und der Oberflächenpotentialbarriere wider; ein solches Antwortverhalten wird im Gegensatz dazu für das weniger selektive Volumen- V_2O_5 nicht beobachtet.^[4a]

Hier weisen wir konzeptionell nach, dass die Selektivität anderer unselektiver Oxide, wie z. B. Manganoxid, durch eine ausgedehnte Zentrenisolierung ebenfalls gezielt eingestellt werden kann. Wir präsentieren das erste Beispiel eines vanadiumfreien Analogons, das eine effiziente Aktivierung von Propan ermöglicht, indem es eine zweidimensionale Manganoxidschicht in Form von MnO_x -Ketten an der Oberfläche von phasenreinem, stäbchenförmigem und nanostrukturisiertem MnWO_4 bildet (Abbildung 1 sowie Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Der Katalysator wurde mithilfe einer hydrothermalen Synthese hergestellt, die prinzipiell bereits beschrieben wurde.^[5] Die Methode wurde, wie in den Hintergrundinformationen erläutert, geringfügig modifiziert.

Die Phasenreinheit des Syntheseprodukts wurde durch eine Rietveld-Verfeinerung des Pulverröntgendiffraktogramms (XRD, Abbildung S2) mittels anisotroper Anpassung bestätigt. In Übereinstimmung mit XRD (Tabelle S1) offenbaren Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen (TEM) stäbchenförmige Nanopartikel mit Durchmessern zwischen 13 und 51 nm (Abbildung 1a,b, Abbildung S3). Schnelle Fourier-Transformationsanalyse (FFT) von Hellfeld-TEM-Bildern verschiedener Partikel (Abbildung S4) deutet, im Gegensatz zu einem vormaligen Bericht,^[5] auf ein bevorzugtes Wachstum der Stäbchen entlang der [001]-Richtung hin. Des Weiteren lässt das Fourier-transformierte Spektrum im Einschub der Abbildung 1b besonders an der (001)-Fläche gestreckte Stellen erkennen, die auf eine Defektstruktur hinweisen. Inverse schnelle Fourier-Transformation (IFFT) der 011-Stellen (Abbildung S5) deutet das Auftreten von planaren Defekten innerhalb des Gitters an. Durch die Grundfläche der Oberflächenterminierung zweier kondensierter Nanostäbchen (Abbildung 1c) können Oberflächen-terminierungen, die die (010)-, (110)- und (100)-Flächen enthalten, unterschieden werden. Die atomar aufgelösten HAADF-STEM-Bilder (high angle annular dark field-Rastertransmissionselektronenmikroskopie; Abbildung 1d und e) entlang der [001]-Richtung betrachtet weisen auf die An-

[*] X. Li, Dr. T. Lunkenbein, V. Pfeifer, M. Jastak, P. K. Nielsen, Dr. F. Girgsdies, Dr. A. Knop-Gericke, 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

X. Li, Dr. F. Rosowski
BasCat – UniCat BASF Joint Lab, Technische Universität Berlin
Sekretariat EW K 01
Hardenbergstraße 36, 10623 Berlin (Deutschland)

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510201> zu finden.

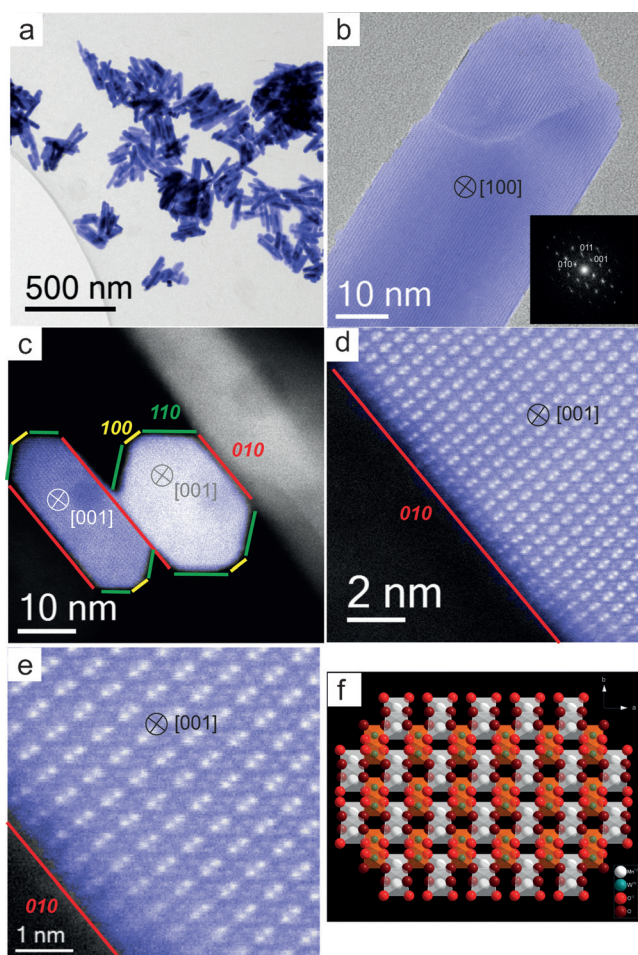


Abbildung 1. (S)TEM-Analyse des MnWO_4 -Pulverkatalysators: a) Übersichts-TEM-Aufnahme der MnWO_4 -Nanostäbchen; b) HRTEM-Bild eines Nanostäbchens entlang der [100]-Richtung. Der Einschub zeigt die Fourier-transformierten Spektren auf beiden Seiten des Defekts; c) HAADF-STEM-Bild des verdichteten [001]-orientierten MnWO_4 -Nanostäbchens. Die Oberflächenterminierung wurde durch eine Phasenanalyse der zugehörigen atomar aufgelösten HAADF-STEM-Bilder identifiziert; d) und e) atomar aufgelöste HAADF-STEM-Bilder von (c); f) Schematische Repräsentation der Kristallstruktur von MnWO_4 entlang der [001]-Richtung. Die Mn-Atome sind weiß, W-Atome grün und O-Atome rot. Die Originalbilder sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt (Abbildung S1, 6c).

wesenheit zweier atomarer Hanteln hin, welche sich in ihrem Kontrast unterscheiden. Der Kontrast der HAADF-STEM basiert auf Rutherford-Streuung und ist näherungsweise proportional zu Z^2 . Daher können die Hanteln W_2O_8 - (hoher Kontrast) und Mn_2O_7 -Dimeren (niedriger Kontrast) zugeordnet werden. In der schematischen Repräsentation der MnWO_4 -Kristallstruktur (Abbildung 1 f) sind die W_2O_8 - bzw. Mn_2O_7 -Dimere durch orangefarbene bzw. weiße, über Kanten verbundene Oktaeder dargestellt.

Atomar aufgelöste HAADF-STEM-Bilder der Oberflächenstruktur der (010)-Fläche entlang der [001]-Richtung betrachtet (Abbildung 2) illustrieren eine bevorzugte Exposition von Mn-Ionen als Mono- oder Dimere. Die Bilder deuten an, dass einige Mn-Ionen im Vergleich zu ihrer Posi-

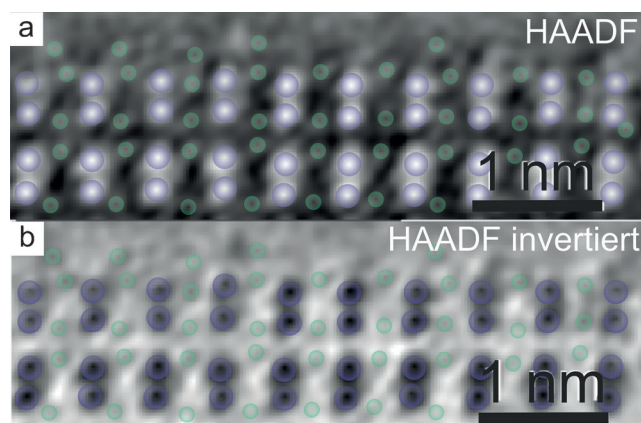


Abbildung 2. Oberflächenterminierung der *b*-Ebene entlang der Wachstumsrichtung [001] betrachtet, dargestellt durch FFT-gefilterte, atomar aufgelöste STEM-Bilder. a) HAADF und b) invertiertes HAADF; Die lilafarbenen Kreise bezeichnen die W- und die grünen Kreise die Mn-Atome. Die Mikroskopaufnahmen sind vergrößerte Bilder von Abbildung 1 d. Originalaufnahmen sind in den Hintergrundinformationen zu finden (Abbildung S6).

tion im Kristallvolumen in der Oberflächenschicht leicht dezentriert sind.

Das Raman-Spektrum (Abbildung S7) des nanostrukturierten MnWO_4 stimmt zwar gut mit dem Spektrum von kristallinem MnWO_4 überein.^[6] Dennoch treten zusätzlich zwei bisher noch nicht beschriebene Banden bei 618 und 657 cm^{-1} auf. Da die Phasenreinheit und hohe Kristallinität des nanostrukturierten Materials durch TEM (Abbildung 1 und Abbildung S8) und XRD (Abbildung S2) bestätigt wurde, werden diese beiden Banden MnO_x -Clustern an der Oberfläche der Nanostäbchen zugeordnet, die durch STEM visualisiert wurden (Abbildung 2).^[7]

Durch Synchrotron-basierte Umgebungsdruck-Röntgen-photoelektronenspektroskopie (NAP-XPS) konnte eine Mn-Anreicherung in der äußersten Oberfläche (inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen (IMFP) = 0.6 nm) nachgewiesen werden, in welcher das molare Verhältnis von Mn zu W 1.9 beträgt (Abbildung 3). Das Mn/W-Verhältnis nimmt in größerer Tiefe (IMFP = 1.6 nm) auf 0.8 ab.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass NAP-XPS auf eine Mn-Anreicherung an der Oberfläche der phasenreinen, hochkristallinen MnWO_4 -Nanostäbchen hinweist. Diese spezifische Oberflächenterminierung wird durch Raman-Spektroskopie gestützt. In Übereinstimmung mit diesen integralen Methoden zeigen die lokal atomar aufgelösten HAADF-STEM-Bilder (Abbildung 2) eine partielle Mn-Oberflächenterminierung der (010)-Flächen. Daher ist es möglich, dass die durch die integralen Methoden beobachtete Mn-Anreicherung primär auf ein erhöhtes Vorkommen der Mn-terminierten (010)-Flächen (Abbildung 2) des nanostrukturierten Materials zurückzuführen ist.

Die spezifische Oberfläche/Nanostruktur von MnWO_4 wird unter hydrothermalen Bedingungen generiert. Während der Synthese aufgenommene In-situ-Raman-Spektren (Abbildung 4) liefern wichtige Informationen hinsichtlich der

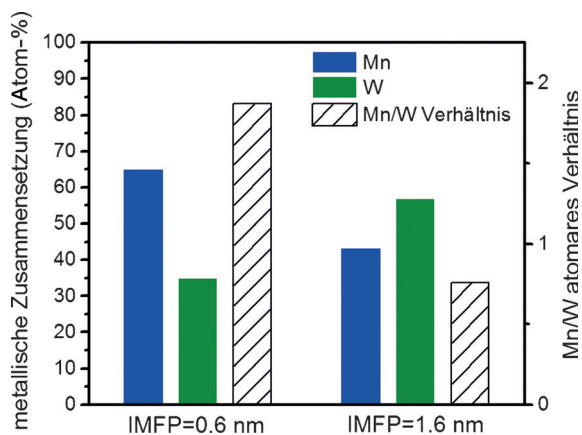


Abbildung 3. Tiefenprofil der elementaren Zusammensetzung der MnWO_4 -Nanostäbchen gemessen in zwei verschiedenen Tiefen, repräsentiert durch die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen (IMFP), durch Synchrotron-basierte NAP-XPS bei $T = 300^\circ\text{C}$ und einem Gesamtdruck von 0.25 mbar, bei einem O_2 - und He-Fluss von jeweils 2 bzw. 2.2 mL min^{-1} .

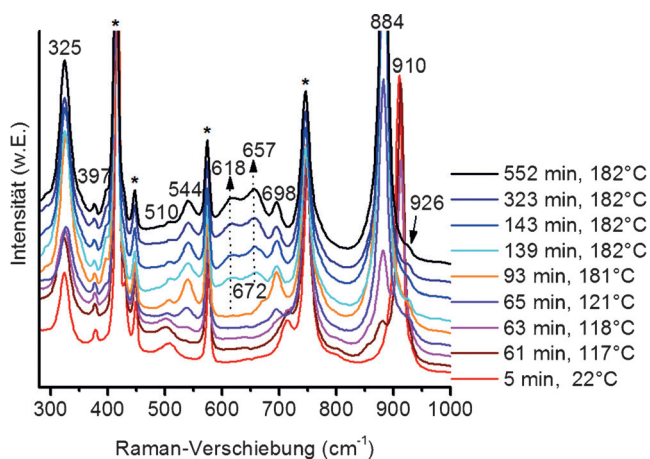
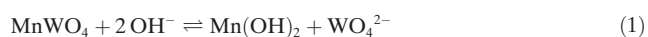


Abbildung 4. In-situ-Raman-Spektren in der Region $280\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, gemessen während der hydrothermalen Synthese von MnWO_4 -Nanostäbchen; mit einem Sternchen gekennzeichnete Banden sind dem Saphirfenster der Raman-Sonde zuzuordnen.

Phasenbildung von MnWO_4 . Die MnWO_4 -Nanostäbchen entwickeln sich ab zirka 125°C , während eine Mischung aus wässrigen Lösungen von Na_2WO_4 und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ in einem Autoklaven erhitzt wird (Abbildung S10). Dass sich ein Intermediat (910 cm^{-1}) in kristallines MnWO_4 umwandelt, wird durch das Auftreten von Banden bei 884 , 325 , 397 , 510 , 544 , 672 und 698 cm^{-1} angezeigt. Die stärkste Bande bei 884 cm^{-1} ist der Streckungsmodus von $\text{W}=\text{O}$ in deformierten WO_6 -Oktaedern zuzuordnen.^[6] Interessanterweise gewinnen mit der Zeit zwei neue Banden bei 615 und 665 cm^{-1} an Intensität, sobald die Synthesetemperatur von 180°C erreicht wird. Diese Banden werden oberflächlichen MnO_x -Clustern zugeordnet.^[7] MnWO_4 kristallisiert in einer monoklinen Struktur (Wolframit-Typ, ICSD-67906), in welcher WO_6 -Cluster Zickzack-Ketten durch Kantenverknüpfung entlang der $[001]$ -Achse bilden (Abbildung S9). Unter hydrothermalen Bedingungen im basischen Medium (pH 9) können WO_x -

Cluster auf der Oberfläche von (010) -Flächen durch einen nukleophilen Angriff von OH^- -Ionen auf die verbrückten $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ -Bindungen [Gl. (1)] in Lösung gehen und dabei ausgewaschene (010) -Oberflächen zurücklassen, die aus MnO_x -Zickzack-Ketten bestehen. In der Folge können verbrückte Sauerstoffanionen an (001) -Oberflächen mit den gelösten WO_4^{2-} -Monomeren kondensieren (siehe Schulter bei 926 cm^{-1} in Abbildung 4). Daher können sich die Zickzack-Ketten entlang einer Dimension ausbreiten, indem sie neue verbrückte $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ -Bindungen durch Kantenverknüpfung bilden. Ein solcher Auflösungs-/Rekristallisationsprozess kann zu dem beobachteten anisotropen Kristallwachstum entlang der $[001]$ -Achse führen, das in einer stäbchenförmigen Morphologie der MnWO_4 -Partikel mit einer MnO_x -Anreicherung an der Oberfläche resultiert.



Das nanostrukturierte MnWO_4 wurde als Katalysator in der oxidativen Dehydrierung von Propan untersucht. Konventionelles, kristallines MnWO_4 ist eher inaktiv in dieser Reaktion, was sich durch einen nicht messbaren Umsatz bei 450°C zeigt. Nanostrukturierung hingegen, die, wie in diesem Artikel gezeigt, durch hydrothermale Synthese erreicht werden kann, hat das Potential, dieses Material in einen aktiven Katalysator zu verwandeln, der ähnliche Leistungen erbringen kann wie siliciumoxidgetragene Vanadiumoxide (Abbildung 5). Außerdem zeichnet sich die einmalige Ober-

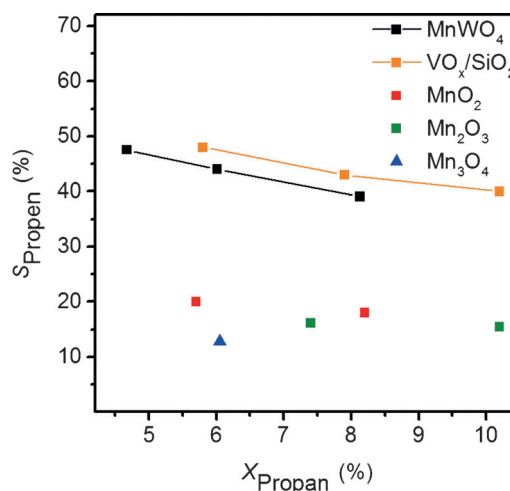


Abbildung 5. Katalytische Leistung von nanostrukturiertem MnWO_4 ($T = 400^\circ\text{C}$, $\text{W/F} = 1.8\text{--}0.9\text{ g s mL}^{-1}$) im Vergleich zu VO_x/SiO_2 ($T = 400\text{--}420^\circ\text{C}$, $\text{W/F} = 1.8\text{ g s mL}^{-1}$) und verschiedenen Manganoxiden ($T = 330\text{--}395^\circ\text{C}$, $\text{W/F} = 1.8\text{ g s mL}^{-1}$) in der oxidativen Dehydrierung von Propan in einem Gasfluss bestehend aus $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2$ im Verhältnis 10:5:85. Die Selektivität für Propan ist als Funktion des Propanumsatzes aufgetragen. Weitere kohlenstoffhaltige Produkte sind hauptsächlich CO und CO_2 .

flächenstruktur der MnWO_4 -Nanostäbchen im Vergleich zum reinen Manganoxid durch eine verbesserte Selektivität zum gewünschten Produkt Propan aus. Letzteres ist zwar sehr aktiv (Tabelle 1), jedoch nicht sehr selektiv und wandelt

Tabelle 1: Dichte aktiver Zentren und Reaktivität der Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Propan bei $T = 400^\circ\text{C}$, $W/F = 1.8 \text{ g s mL}^{-1}$ in einem Gasfluss bestehend aus $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2:\text{N}_2$ im Verhältnis 10:5:85.

Katalysator	MnWO ₄ - Nanostäbchen	In Säure gewaschenes MnWO ₄ ^[a]	VO _x / SiO ₂ ^[b]	Mn ₂ O ₃
$r\text{C}_3\text{H}_8$ [$\times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]	8.69	2.46	0.27	550
Dichte aktiver Zentren [nm^{-2}]	8.3 ^[c] /3 ^[d]	–	1.0	10.2 ^[e]
TOF [$\times 10^3 \text{ s}^{-1}$]	0.63/1.7	–	0.16	33

[a] Behandlung wird in den Hintergrundinformationen beschrieben.

[b] VO_x auf modifiziertem SBA-15-Träger mit einer Oberflächenvanadiumdichte von 1 V-Atom/nm². [c] In der Annahme, dass nur MnO_x auf (010)-Oberflächen aktiv ist. [d] In der Annahme, dass nur Sauerstoffdefektstellen an der Oberfläche aktive Zentren sind. [e] Mn-Dichte auf der (100)-Fläche.

Propan fast ausschließlich in Kohlenstoffoxide um. Elektronische Modifizierungen und/oder eine geometrische Isolation der MnO_x-Zickzack-Ketten auf den (010)-Flächen durch W₂O₈-Einheiten (Abbildung 2) bedingen wahrscheinlich die verbesserte Katalysatorselektivität. Durch eine Variation der Kontaktzeit bei 400 °C (Abbildung 5) wurde der Propanumsatz variiert. Die vergleichsweise niedrige Temperatur wurde gewählt, um den Einfluss homogener Gasphasenreaktionen, die bei Reaktionstemperaturen über 450 °C einen nicht vernachlässigbaren Beitrag liefern, zu unterbinden. Die katalytische Leistung der MnWO₄-Nanostäbchen erreichte den stationären Zustand nach 70 Stunden Betriebszeit und zeigte keine Zeichen einer Desaktivierung innerhalb von 108 Stunden (Abbildung S11). Nennenswert ist, dass die Mn-terminierten MnWO₄-Nanostäbchen eine deutlich höhere scheinbare Umlauffrequenz (TOF) zeigen als siliciumoxidgeträgerte Vanadiumoxidspezies, wenn alle Mn-Atome an den (010)-Oberflächen und alle V-Atome als aktive Zentren berücksichtigt werden (Tabelle 1). In Wirklichkeit allerdings ist die Anzahl aktiver Zentren an der Oberfläche der Katalysatoren unter Umständen deutlich geringer.

Die Mn-2p-XPS-Spektren (Abbildung S12) weisen darauf hin, dass Mn hauptsächlich im Oxidationszustand 2+ sowohl an der äußersten Oberfläche (IMFP = 0.6 nm), als auch in der oberflächennahen Region (IMFP = 1.6 nm) vorliegt. Kleine Veränderungen werden beobachtet, wenn die Probe unterschiedlichen Gasatmosphären ausgesetzt wird (Abbildung S13). Allerdings ist die Interpretation der Mn-2p-Spektren nicht eindeutig, da sich Manganverbindungen unterschiedlicher Oxidationszustände nur geringfügig in ihrer Bindungsenergie unterscheiden und sie weiterhin eine ausgeprägte Multiplett-Aufspaltung sowie Satellitenstrukturen beinhalten.^[8] Im Gegensatz dazu ist die Röntgennahantenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS) empfindlich im Hinblick auf den Manganoxidationszustand^[9] und auf Veränderungen in der Koordinationsumgebung der Mn-Ionen.^[10] Die gemessene Linienform der Mn-L_{2,3}-Kante (Abbildung S14) stimmt gut mit den Linienformen von großen MnWO₄-Ein-

kristallen überein.^[11] Die Spektren bestätigen jeweils eine Vorherrschaft von Mn im Oxidationszustand 2+ unter Sauerstoff- sowie Reaktionsatmosphäre. Gleichwohl verändert sich das Intensitätsverhältnis der Peaks bei 640.0 und 641.4 eV während der Reaktion (Tabelle S2). Mit zunehmendem Oxidationszustand bzw. mit zunehmender Koordination der Mn-Ionen durch Sauerstoffatome tritt in der Mn-L_{2,3}-Kante mehr Intensität bei höherer Anregungsenergie auf.^[9] Daher weisen die Veränderungen des Intensitätsverhältnisses der Peaks bei 640.0 und 641.4 eV darauf hin, dass die Konzentration von Sauerstoffdefekten unter Reaktionsatmosphäre größer ist als unter Sauerstoffatmosphäre, was einen erheblichen Einfluss von Sauerstoffdefekten auf die Katalysatorleistung nahelegt. Sauerstoffdefekte wurden daher durch zwei temperaturprogrammierte Oxidations- (TPO) bzw. Reduktionszyklen (TPR) quantifiziert (Abbildung S15). Vor der ersten TPO wurde der Katalysator für 2 Stunden bei 400 °C in Argon geheizt. Nach dieser Behandlung konnten während der ersten TPO pro nm² zirka 3 Sauerstoffatome wieder aufgefüllt werden (Tabelle S3). Diese Beobachtung bestärkt die Annahme,^[12] dass nur ein Bruchteil der Oberflächenatome katalytisch aktiv ist, wodurch eine Identifizierung aktiver Zentren erschwert wird. Der ähnliche Wasserstoffverbrauch der beiden TPR-Durchgänge zeigt, dass zirka 5% der Oberflächensauerstoffatome reversibel durch eine Reaktion mit Wasserstoff entfernt wurden (Tabelle S3).

Nach Waschen des Katalysators in Salpetersäure und einer thermischen Behandlung unter den gleichen Bedingungen wie in der ursprünglichen Synthese der MnWO₄-Nanostäbchen verschlechterte sich die katalytische Aktivität erheblich (Tabelle 1). In der Waschlösung wurde einzig Mn detektiert (Tabelle S4). Diese Beobachtung bekräftigt unser Argument, dass oberflächliche MnO_x-Ketten die aktiven Zentren des nanostrukturierten MnWO₄-Katalysators für die oxidative Dehydrierung von Propan darstellen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch wissensbasierte Synthese ein hochaktiver und selektiver Katalysator aus einem katalytisch inaktiven Feststoff, wie MnWO₄, erhalten werden kann. Die gewünschte Oberflächenterminierung des Manganwolframats wurde während der Synthese mithilfe spektroskopischer In-situ-Methoden eingestellt.^[13] So gewährte die In-situ-Raman-Spektroskopie Einsicht in die molekularen Prozesse der Kristallisation, Oberflächenauflösung sowie Rekristallisation unter hydrothermalen Bedingungen. Die spektroskopischen Studien während der Synthese einer solch einzigartigen, selbsttragenden Struktur von eindimensionalen MnO_x-Clustern an der Oberfläche von nanostrukturiertem MnWO₄ macht deutlich, wie wichtig ein tiefgreifendes Verständnis der synthetischen anorganischen Chemie von einem molekularen Standpunkt aus ist.^[14] Zum anderen illustriert das Beispiel anschaulich die Relevanz von Untersuchungen zur Oberflächenterminierung^[4d,e,15] wohldefinierter nanostrukturierter Metalloxide.^[16] Die Identifizierung des hochaktiven Oberflächen-MnO_x auf den MnWO₄-Nanostäbchen trägt zu einem besseren Verständnis des Promotoreffekts von Mn in vielen katalytischen Systemen bei, was zu einer Verbesserung solcher Katalysatorsysteme führen kann. Generell kann die Entwicklung se-

lektiver Oxidationskatalysatoren von diesem Wissen profitieren.

Experimentelles

Die hydrothermale Synthese sowie der thermische Aktivierungsprozess von MnWO_4 werden detailliert in den Hintergrundinformationen beschrieben. In-situ-Raman-Messungen wurden mit einem Kaiser Optics Raman-Spektrometer RXN1 durchgeführt, das mit einer Faseroptikprobensonde ausgestattet ist. Es wurde eine Laser-Wellenlänge von 785 nm verwendet. Zusätzliche experimentelle Details zu den weiteren Charakterisierungstechniken sowie katalytischen Untersuchungen sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen der BasCat-Kollaboration zwischen der BASF SE, der TU Berlin, dem FHI und dem Exzellenzcluster „Unified Concepts in Catalysis“ (UniCat www.unicat.tu-berlin.de) durchgeführt. X.L. dankt der Berlin International Graduate School of Natural Sciences and Engineering (BIG NSE) als Teil von UniCat für die finanzielle Unterstützung. Die Autoren danken Maïke Hashagen, Jasmin Allan, Achim Klein-Hoffmann, Dr. Olaf Timpe und Caroline Dessal für technische Unterstützung. Wir danken den HZB-Mitarbeitern für deren fortwährende Unterstützung der Photoelektronenspektroskopie-Aktivitäten des FHI bei BESSY II.

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Hydrothermale Synthese · In-situ-Raman-Spektroskopie · Manganwolframat · Oxidative Propandehydrierung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4092–4096
Angew. Chem. **2016**, *128*, 4161–4165

- [1] R. Schlögl, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 627–638.
- [2] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* **2007**, *127*, 113–131.
- [3] a) C. A. Carrero, R. Schloegl, I. E. Wachs, R. Schomaecker, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3357–3380; b) K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* **1999**, *186*, 325–333; c) K. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* **2000**, *192*, 197–203; d) T. Blasco, J. M. L. Nieto, *Appl. Catal. A* **1997**, *157*, 117–142; e) C. Hess, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 319–326; f) I. E. Wachs, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11762–11769; g) B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today* **2003**, *78*, 25–46.
- [4] a) 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-Sanchez, J. K. Bartley, G. J. Hutchings, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4587–4596; b) M. Hävecker, A. Knop-Gericke, H. Bluhm, E. Kleimenov, R. W. Mayer, M. Fait, R. Schlögl, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *230*, 272–282; c) E. Kleimenov, H. Bluhm, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, A. Pestryakov, D. Teschner, J. A. Lopez-Sanchez, J. K. Bartley, G. J. Hutchings, R. Schlögl, *Surf. Sci.* **2005**, *575*, 181–188; d) A. C. Sanfiz, T. W. Hansen, D. Teschner, P. Schnörch, F. Girgsdies, A. Trunschke, R. Schlögl, M. H. Looi, S. Bee Abd Hamid, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1912–1921; e) M. Hävecker, S. Wrabetz, J. Kröhnert, L.-I. Csepei, R. Naumann d'Alnoncourt, Y. V. Kolen'ko, F. Girgsdies, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* **2012**, *285*, 48–60; f) 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; g) C. Heine, M. Hävecker, M. Sanchez-Sanchez, A. Trunschke, R. Schlögl, M. Eichelbaum, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26988–26997; h) C. Heine, M. Hävecker, E. Stotz, F. Rosowski, A. Knop-Gericke, A. Trunschke, M. Eichelbaum, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 20405–20412; i) M. Eichelbaum, M. Hävecker, C. Heine, A. M. Wernbacher, F. Rosowski, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2922–2926; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2965–2969; j) C. Heine, M. Hävecker, A. Trunschke, R. Schlögl, M. Eichelbaum, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8983–8993.
- [5] S.-H. Yu, B. Liu, M.-S. Mo, J.-H. Huang, X.-M. Liu, Y.-T. Qian, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 639–647.
- [6] a) L. H. Hoang, N. T. M. Hien, W. S. Choi, Y. S. Lee, K. Taniguchi, T. Arima, S. Yoon, X. B. Chen, I.-S. Yang, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 1005–1010; b) M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, A. P. Litvinchuk, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 212302.
- [7] a) F. Kapteijn, A. D. Vanlangeveld, J. A. Moulijn, A. Andreini, M. A. Vuurman, A. M. Turek, J. M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Catal.* **1994**, *150*, 94–104; b) F. Buciuman, F. Patcas, R. Craciun, D. R. T. Zahn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 185–190.
- [8] a) A. J. Nelson, J. G. Reynolds, J. W. Roos, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, *18*, 1072–1076; b) M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730.
- [9] a) B. Gilbert, B. H. Frazer, A. Belz, P. G. Conrad, K. H. Nealson, D. Haskel, J. C. Lang, G. Strajer, G. De Stasio, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2839–2847; b) R. Qiao, T. Chin, S. J. Harris, S. Yan, W. Yang, *Curr. Appl. Phys.* **2013**, *13*, 544–548.
- [10] S. P. Cramer, F. M. F. DeGroot, Y. Ma, C. T. Chen, F. Sette, C. A. Kipke, D. M. Eichhorn, M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7937–7940.
- [11] a) N. Hollmann, Z. Hu, T. Willers, L. Bohatý, P. Becker, A. Tanaka, H. H. Hsieh, H. J. Lin, C. T. Chen, L. H. Tjeng, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 184429; b) K. V. Shanavas, D. Choudhury, I. Dasgupta, S. M. Sharma, D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 212406.
- [12] a) 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. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13553–13557; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13796–13800; b) R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3465–3520; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3531–3589.
- [13] M. Sanchez Sanchez, F. Girgsdies, M. Jastak, P. Kube, R. Schlögl, A. Trunschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7194–7197; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7306–7309.
- [14] R. Schlögl, S. Bee Abd Hamid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1628–1637; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1656–1667.
- [15] W. Zhang, A. Trunschke, R. Schlögl, D. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6084–6089; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6220–6225.
- [16] A. Trunschke in *Nanostructured Catalysts: Selective Oxidations*, The Royal Society of Chemistry, London, **2011**, S. 56–95.

Eingegangen am 2. November 2015
Online veröffentlicht am 23. Februar 2016