



Über den Zusammenhang zwischen elektronischer Volumenleitfähigkeit und Selektivität in der katalytischen Oxidation von *n*-Butan

M. Eichelbaum,^{*,†} M. Hävecker,^{†,‡} C. Heine,[†] A. Karpov,[¶] C.-K. Dobner,[¶] F. Rosowski,[¶] A. Trunschke,[†]
R. Schlögl[†]

[†]Department of Inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany,

[‡]Solar Energy Research, Helmholtz-Zentrum Berlin BESSY II, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, Germany,

[¶]Chemicals Research and Engineering, BASF SE, Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen, Germany

* Corresponding author: e-mail me@fhi-berlin.mpg.de.

Received 8 March 2012; Article first published online: 8 May 2012; Published 18 June

Abstract

Nicht anfassen! Nicht über Elektrodenkontakte, sondern kontaktlos mit Mikrowellen in einem Resonator konnte die elektronische Leitfähigkeit eines VPO-Pulverkatalysators unter den Reaktionsbedingungen der selektiven Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid gemessen werden. Dabei wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Bildungsrate von Maleinsäureanhydrid beobachtet.

Keywords: Elektronische Leitfähigkeit; Heterogene Katalyse; In-situ-Spektroskopie; Oxidationen

Die effiziente direkte Funktionalisierung der reaktionsträgen Alkane, die aus Erdgas und zukünftig auch aus erneuerbaren Ressourcen gewonnen werden können, scheidet bisher hauptsächlich am Fehlen geeigneter Katalysatoren für industrielle Prozesse. Zudem sind die Mechanismen der wenigen bekannten effizienten Alkanoxidationsreaktionen nicht im Detail verstanden. Die selektive Oxidation von *n*-Butan zur bedeutenden Grundchemikalie Maleinsäureanhydrid (MSA), von der auf diesem Wege jährlich 1.4 Mt hergestellt werden,¹ ist eine der wenigen tatsächlich in der Industrie genutzten direkten Alkanoxidationsreaktionen. Hierzu wird ein Vanadium-Phosphor-Oxid(VPO)-Katalysator eingesetzt, der eine maximale MSA-Ausbeute von 65 % ermöglicht und hauptsächlich aus kristallinem (V^{IV}O)₂P₂O₇ (Vanadylpyrophosphat, VPP) besteht.¹⁻⁶ Eine Vielzahl von Experimenten^{2, 7-10} hat gezeigt, dass die Reaktion höchstwahrscheinlich über zwei Stufen abläuft, d. h. als erstes wird "Gitter"-Sauerstoff aus dem Katalysator (oder Sauerstoff einer aktiven Oberflächenspezies) zur Oxidation des Alkans verbraucht, und anschließend wird der Katalysator durch Sauerstoff aus der Gasphase reoxidiert. Kontrovers diskutiert wird die Beteiligung des Katalysa-

torvolumens (des "Bulks") an der Reaktion.^{3, 4, 11-15} Die Reaktion könnte zum einen an isolierten aktiven Zentren ablaufen und der "Bulk" lediglich die Rolle als inertes Trägermaterial einnehmen. Zum anderen könnten aus dem Katalysatorvolumen jedoch auch Ladungsträger und Sauerstoff zur Oberfläche transportiert werden und somit direkt an der Reaktion teilnehmen. Der zuletzt genannte Mechanismus dürfte jedoch das weithin akzeptierte Prinzip isolierter Zentren ("site-isolation principle")¹²⁻¹⁴ verletzen, das eine räumliche Trennung der aktiven Spezies auf der Oberfläche und somit eine Limitierung von aktivem Sauerstoff zur Voraussetzung einer selektiven Oxidationsreaktion macht. Die beim Umsatz eines *n*-Butan-Moleküls erforderliche Übertragung von 14 Elektronen und 7 Sauerstoffatomen würde jedoch andererseits sehr große isolierte aktive Zentren verlangen.

Das Studium der Ladungsträgerdynamik in selektiven Katalysatoren ist daher von fundamentaler Bedeutung, um den Einfluss der Oberfläche und des Volumens auf die katalytische Leistung zu entflechten. Schlecht definierte Schottky- oder Ohmsche Kontaktwiderstände zwischen Katalysatorpartikeln, Elektroden und an Korngrenzen erschweren jedoch eine quantitative und empfindliche

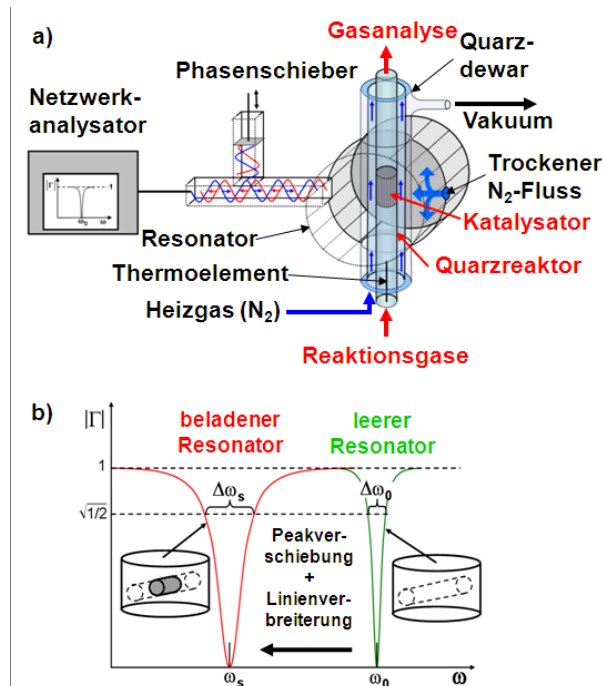


Figure 1. a) Aufbau der MCPT/GC-Apparatur mit einem zylindrischen TM_{110} -Resonator (9.2 GHz) zur Untersuchung von Pulverkatalysatoren in einem Festbett-Durchflussreaktor unter Reaktionsbedingungen. Die Probe wird über eine externe Gasheizung erwärmt. b) MCPT-Messprinzip. Gezeigt ist die Auftragung des Reflexionsfaktors gegen die Frequenz im Fall kritischer Einkopplung mit und ohne Probe. Durch die Messung der Resonanzfrequenzänderung ($\omega_s - \omega_0$) und der Änderung der Linienbreite mit und ohne Probe ($\Delta\omega_s - \Delta\omega_0$) können die komplexe Permittivität und elektrische Leitfähigkeit berechnet werden: $(\omega_s - \omega_0)/\omega_0 = A(\epsilon_1 - 1)V_s/V_c$; $(\Delta\omega_s - \Delta\omega_0)/\omega_0 = B\epsilon_2 V_s/V_c$; $\sigma = \epsilon_0 \epsilon_2 \omega_s$. A und B sind Kalibrierungskonstanten und V_s und V_c sind das Proben- bzw. das Resonatorvolumen.

Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit herkömmlichen kontaktierenden DC- oder AC-Methoden. Während entsprechende Untersuchungen bereits wertvolle Erkenntnisse über die elektrischen Eigenschaften von VPO-Katalysatoren geliefert haben,¹⁶⁻¹⁹ konnte bisher keine direkte Beteiligung von Ladungsträgern aus dem Volumen an der Reaktion bewiesen werden.

Hier beschreiben wir, wie die angesprochenen Nachteile durch die Anwendung einer kontaktlosen Leitfähigkeitsmessung basierend auf der Mikrowellenresonator-Störungstechnik (microwave cavity perturbation technique, MCPT) überwunden werden können. MCPT ist eine hochempfindliche Methode,^{20,21} welche die nichtinvasive quantitative Messung der Permittivität und elektrischen Leitfähigkeit polykristalliner Proben in einem Festbett-Durchflussreaktor ermöglicht.²² Über die Anregung freier Ladungsträger in der zu untersuchenden Probe im Mikrowellenbereich (bei ca. 9.2 GHz) in einem kalibrierten resonanten Hohlraum lassen sich absolute Leitfähigkeiten bestimmen. Durch die Messung der Änderung der Resonanzfrequenz und der Güte zwischen dem leeren und dem mit der Probe gefüllten Resonator kann die

komplexe Permittivität $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ der Probe ermittelt werden (Abbildung 1).²⁰⁻²² Der Imaginärteil ϵ_2 setzt sich aus dielektrischen Verlusten, ionischer und elektronischer Leitfähigkeit zusammen.²⁰ Ein Beitrag ionischer Ladungsträger (z. B. O-Ionen) ist zu vernachlässigen, weil deren große Massen der Hochfrequenzmikrowellenanregung nur sehr schlecht folgen können. Weil bei der Messung des Realteils der Permittivität ϵ_1 von VPO keine Änderungen in Abhängigkeit vom chemischen Potential der Gasphase auftraten, kann ein signifikanter Einfluss dielektrischer Relaxationen (durch Dipole) auf die später in dieser Zeitschrift beschriebenen Änderungen von ϵ_2 ebenfalls ausgeschlossen werden. Daher wird unter den gegebenen Versuchsbedingungen ϵ_2 durch die elektronische Leitfähigkeit von VPO dominiert. Weitere Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass sich der Katalysator wie ein p-Halbleiter mit einer ansteigenden Leitfähigkeit unter oxidierenden und einer abnehmenden Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen verhält (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Kontaktmessungen.¹⁶⁻¹⁹

Untersuchungen des verwendeten VPO-Katalysators mit Röntgenpulverdiffraktometrie (X-ray diffractometry, XRD) ergaben, dass die Probe hochkristallin und phasenrein war und aus Vanadylpyrophosphat bestand (Abbildung S1). Die katalytische Leistung sowie die Leitfähigkeit von VPP wurden simultan mit der In-situ-MCPT/GC-Apparatur bei konstanter Temperatur aber in verschiedenen Gasgemischen und bei variablen Raumzeitgasgeschwindigkeiten (gas hourly space velocity, GHSV) (und damit variablen Reaktionsgaskontaktzeiten) gemessen. Zunächst wurde der Katalysator in der Apparatur an Luft auf 400 °C geheizt (GHSV: 14 150 h⁻¹) und anschließend isotherm in 100 % N₂ (Bedingung I; Abbildung 2 a,b) behandelt. Nach insgesamt 100 min wurde eine stabile Leitfähigkeit von $8.9 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ gemessen. Anschließend folgte ein Wechsel zu einer mageren Reaktionsgasmischung aus 2 % n-Butan in Luft bei 14 150 h⁻¹ (Bedingung II). Daraufhin fiel die Leitfähigkeit deutlich ab. Gleichzeitig konnte ein Umsatz zwischen 25 und 27 % sowie eine MSA-Selektivität zwischen 83.4 und 83.8 % ermittelt werden (Abbildung 2 a,b). Schließlich wurde die GHSV schrittweise auf 7075 h⁻¹ (III), 3540 h⁻¹ (IV) und zurück auf 14 150 h⁻¹ (II) verändert. Als Ergebnis stieg mit sinkender GHSV der Umsatz an, während sowohl die MSA-Selektivität als auch die Leitfähigkeit abnahmen. Nach dem letzten Wechsel der GHSV zurück auf den Ausgangswert von 14 150 h⁻¹ stellten sich weder die katalytischen Daten noch die Leitfähigkeit auf die ursprünglichen Werte ein. Statt dessen wurden niedrigere Umsätze, MSA-Selektivitäten und Leitfähigkeiten gemessen.

Die graphische Auftragung der MSA-, CO-, CO₂-Selektivitäten und der MSA-Bildungsrate als Gewichtszeitausbeute gegen die Leitfähigkeit deutet an, dass eine hohe Leitfähigkeit mit einer hohen MSA-Selektivität und Rate, aber mit niedrigen CO_x-Selektivitäten korreliert (Abbildung 2 c-e). Dabei ist der

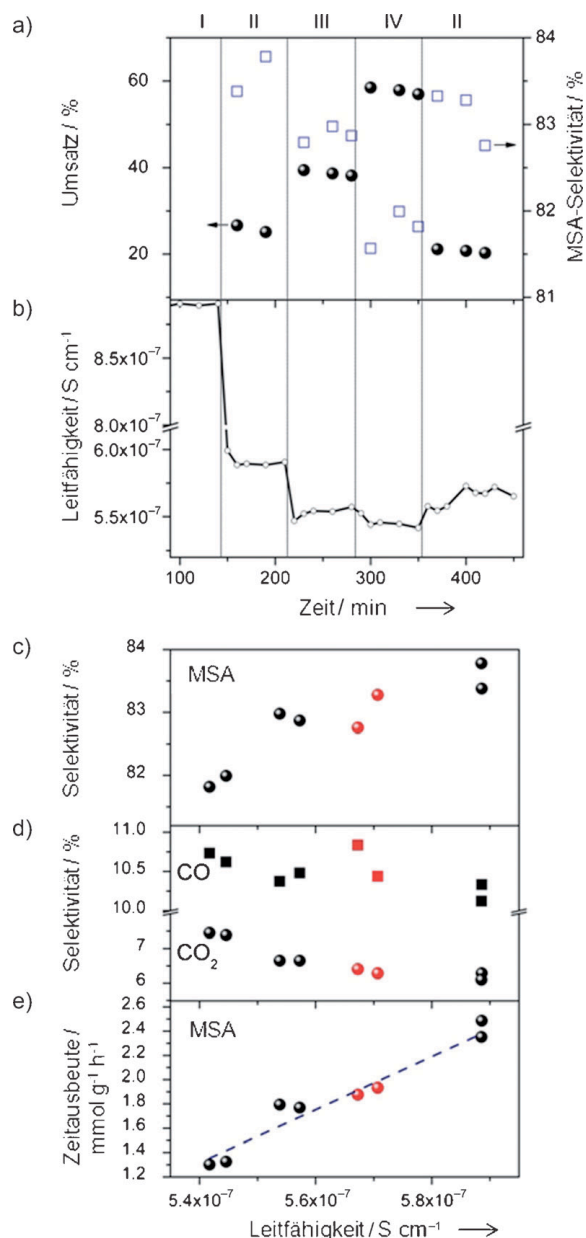


Figure 2. *n*-Butan-Umsatz, MSA-Selektivität (a) und Mikrowellenleitfähigkeit (b) in verschiedenen Gasmischungen und unter verschiedenen GHSV. Bedingungen: I-100 % N₂, GHSV: 14 150 h⁻¹; II-2 % *n*-C₄H₁₀, 20 % O₂ in N₂, GHSV: 14 150 h⁻¹; III-2 % *n*-C₄H₁₀, 20 % O₂ in N₂, GHSV: 7075 h⁻¹; IV-2 % *n*-C₄H₁₀, 20 % O₂ in N₂, GHSV: 3540 h⁻¹. MSA-Selektivität (c), CO-, CO₂-Selektivitäten (d) und MSA-Gewichtszeitausbeute (e) in Abhängigkeit von der ermittelten Mikrowellenleitfähigkeit für die Bedingungen II–IV. Die gestrichelte Linie ist das Resultat einer linearen Regression. Rote Symbole entsprechen den Werten des relaxierten Katalysators nach Wechsel von Bedingung IV auf II. In (c)–(e) sind jeweils die Gleichgewichtswerte (jeweils letzte zwei Messpunkte aus (a)) gezeigt.

Zusammenhang zwischen der MSA-Zeitausbeute und der Mikrowellenleitfähigkeit annähernd linear (Abbildung 2 e). Es ist zudem bemerkenswert, dass sich der Zustand des relaxierten Katalysators nach dem letzten GHSV-Wechsel

auf 14 150 h⁻¹ sehr gut in diesen monotonen (linearen) Zusammenhang einfügt und damit deutlich die enge Beziehung zwischen den elektronischen und katalytischen Eigenschaften bestätigt.

Wird der oft als geschwindigkeitsbestimmend bezeichnete erste Schritt der Reaktion, d. h. die Oxydehydrierung von Butan zum Butylradikal (und schließlich zum Buten),^{3, 13, 19, 23} betrachtet, kann der Zusammenhang zwischen der Reaktionsrate und der Zahl der Majoritätsladungsträger (Elektronenlöcher im *p*-Halbleiter: *h*[•]) und damit der Leitfähigkeit ($r \propto [h^{\bullet}] \propto \sigma$) durch Gleichung (1) erklärt werden (in Kröger-Vink-Notation¹¹).



Lange Kontaktzeiten erhöhen den Verbrauch an Ausgangsverbindungen im Reaktor und führen damit zu einem erhöhten Umsatz. Die demzufolge niedrigere Konzentration der Ausgangsverbindungen senkt wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit. Daher kann die direkte Änderung der Leitfähigkeit (proportional zur Ladungsträgerkonzentration) bei Variation der Kontaktzeit durch den direkten Verbrauch an Ladungsträgern während der Reaktion erklärt werden. Die negative Korrelation zwischen der Leitfähigkeit und der CO_x-Selektivität ist dagegen auf eine geringere Verfügbarkeit von selektivem (Gitter-)Sauerstoff bei hohen Kontaktzeiten zurückzuführen, was wiederum eine erhöhte Totaloxidation durch elektrophile Sauerstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche (z. B. O₂⁻ und O⁻) verursacht.²⁴

Zum näheren Verständnis der beobachteten Leitfähigkeitsphänomene wurde die elektronische Struktur der Katalysatoroberfläche sowie oberflächennaher Bereiche in VPP mit In-situ-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) untersucht. Frühere In-situ-XPS- und In-situ-Röntgenabsorptionsexperimente an VPP zeigten große Unterschiede in der elektronischen Struktur der Oberfläche und tieferliegenden Schichten.^{25–27} Diese Ergebnisse wurden derart gedeutet, dass das chemische Potential der Gasphase die Randbedingungen für die Bildung einer vom Volumen verschiedenen Oberflächenphase definiert. Wir haben In-situ-XPS-Messungen an VPP in einer Reaktionszelle durchgeführt und das Reaktionsprodukt MSA mit Protonentransferreaktion-Massenspektrometrie (PTR-MS) detektiert. Es wurde zunächst ein Temperaturprogramm mit isothermen Perioden bei 320 °C und 400 °C in einer mageren Reaktionsgasmischung (“C4/O2”: 0.5 sccm *n*-C₄H₁₀, 5.0 sccm O₂) gefahren (Abbildung 3 a). Bei 320 °C konnte zunächst ein starker Anstieg des MSA-PTR-MS-Signals bei *m/e* 99 vernommen werden, bevor dieses schließlich auf einen niedrigeren konstanten Wert abfiel. Während das anfängliche MSA-Maximum mit der Desorption von MSA vom Katalysator erklärt werden kann, handelt es sich bei der anschließend beobachteten MSA-Rate um eine reale kontinuierliche Produktion von MSA. Zwar konnte mit dem verwendeten Analyseverfahren kein Um

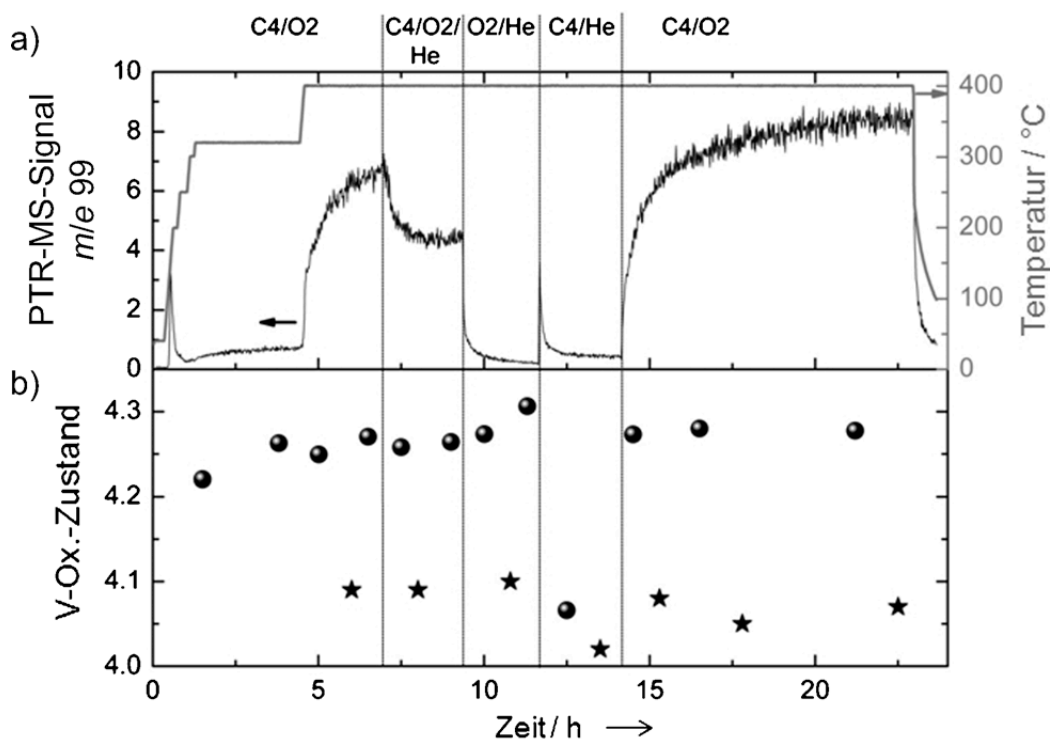
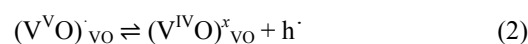


Figure 3. a) PTR-MS-Signal von MSA und angewendetes Temperaturprogramm in verschiedenen Gasmischungen bei 0.5 mbar. b) Mittlere Vanadiumoxidationszahl in VPP erhalten innerhalb verschiedener Informationstiefen nach Auswertung der $V 2p_{3/2}$ -Spektren. •: Oberflächenregion, gemessen innerhalb einer 1,4 nm Informationstiefe. *: Bereich unter der Oberfläche, gemessen in ca. 1–4 nm Tiefe (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Gasmischungen: “C4/O2”-0.5 sccm $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 5.0 sccm O_2 ; “C4/O2/He”-0.5 sccm $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 2 sccm O_2 , 3 sccm He; “O2/He”-5.0 sccm O_2 , 0.5 sccm He; “C4/He”-0.5 sccm $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 5.0 sccm He.

satz gemessen werden (d. h. der Umsatz betrug weniger als 1 %), allerdings ist durch das MSA-Signal eindeutig bewiesen, dass VPP unter den Untersuchungsbedingungen (Gesamtdruck in der Reaktionszelle: 0.5 mbar) die Reaktion katalysierte. Bei 400 °C zeigt das ansteigende MSA-Signal einen deutlich höheren Umsatz an (Abbildung 3 a). XP-Spektren wurden zunächst mit austretenden Photoelektronen aus einer Informationstiefe von 1.4 nm aufgezeichnet (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Aus der Auswertung der aufgenommenen $V 2p_{3/2}$ -Spektren (Abbildung S3) wurde eine mittlere Vanadiumoxidationszahl ermittelt (Abbildung 3 b). Nach dem Wechsel der Gase zu einer oxidierenden Mischung (“O2/He”: 5.0 sccm O_2 , 0.5 sccm He) wurde ein leichter Anstieg der Oxidationszahl von 4.25 auf 4.31 beobachtet. Die Einführung einer reduzierenden Gasmischung führte dagegen zu einem deutlichen Abfall auf 4.07. Zusätzlich wurden jedoch auch Vanadiumoxidationszahlen in einer Informationstiefe zwischen 1 und 4 nm und damit aus Bereichen unter der Oberfläche aufgezeichnet (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Entsprechend konnten mittlere Oxidationszahlen von 4.09, 4.10 und 4.02 in den Mischungen “C4/O2”, “O2/He” bzw. “C4/He” ermittelt werden (Abbildung 3 b). Nach dem anschließenden Wechsel zurück zur mageren Reaktionsmischung “C4/O2” wurde wiederum ein Anstieg der MSA-Rate beobachtet,

während dessen sich die Vanadiumoxidationszahlen mit 4.27 an der Oberfläche bzw. 4.07 unterhalb der Oberfläche den Ausgangswerten annäherten.

Aus diesen XPS-Untersuchungen können drei wesentliche Ergebnisse abgeleitet werden: 1) Die Oberfläche des VPP-Katalysators reagiert dynamisch auf die Gasphase, und die mittlere Oxidationszahl des Vanadium fluktuiert entsprechend den Bedingungen zwischen 4.0 und 4.3, was dem dynamischen Verhalten der Mikrowellenleitfähigkeit entspricht (siehe Abbildung S2). In erster Näherung hängt die Leitfähigkeit von der Konzentration an V^{5+} ab. Erklärt werden kann dies innerhalb des Bandmodells mit $(VO)^{3+}$ als Akzeptor.²⁸ Durch thermische Ionisierung kann dieser Elektronenlöcher in das Valenzband induzieren und damit die Leitfähigkeit erhöhen [Gleichung (2)]:



2) Die Dynamik des Vanadiumoxidationszustandes wird nur in der Oberflächenregion beobachtet, während bereits in 1–4 nm Tiefe die Oxidationszahl sehr nahe am Volumenwert von 4.0 liegt. 3) Die Redoxprozesse sind vollständig reversibel.

Allerdings ist es sehr fraglich, ob dieses dynamische Verhalten sowie die hohe Oberflächenkonzentration an V^{5+} mit einer perfekten Oberflächenterminierung des transla-

tionssymmetrischen VPP-Kristallgitters erklärt werden kann. Das mit XPS in der mageren Reaktionsmischung "C4/O2" ermittelte V/P/O-Verhältnis von 1:1.5:6, welches deutlich vom theoretischen Verhältnis der Daltonid-Formel (VO)₂P₂O₇ abweicht (1:1:4.5), spricht ebenfalls dagegen. Insbesondere der hohe Überschuss an Sauerstoff auf der Oberfläche deutet eher auf eine Oberflächenphase bestehend aus einem metastabilen zweidimensionalen binären Vanadiumoxid (und Phosphorsäure) hin.²⁵

Obwohl das Konzept isolierter aktiver Zentren, welches eine (durch die Reaktionsstöchiometrie) begrenzte Zahl räumlich getrennter aktiver Oberflächen-Sauerstoffatome voraussetzt,¹²⁻¹⁴ im Einklang mit dieser Deutung einer separierten Oberflächenphase ist, scheint es dem ebenfalls beobachteten Zusammenhang zwischen der Volumenleitfähigkeit und der Reaktionsrate zu widersprechen. Insbesondere die Beschreibung der Leitfähigkeitsänderung durch ein reines Bandmodell unter Annahme delokalierter Bänder ist im Widerspruch zu dieser lokalisierten Betrachtungsweise einer Reaktion. Daher ist die Erklärung der dynamischen Leitfähigkeit unter der Annahme (lokaler) Oberflächenzustände zu bevorzugen. Diese Oberflächenzustände können auf Basis der In-situ-XPS-Ergebnisse als Teil der V_xO_y-Oberflächenrekonstruktion als metastabile Terminierung von VPP unter Reaktionsbedingungen beschrieben werden. Die energetisch niedrigsten unbesetzten und höchsten besetzten Molekülorbitale solcher Zustände sind gewöhnlich innerhalb der Bandlücke des Halbleiters zu finden.^{15,28} Folglich führt dies zu einem Ladungstransfer zwischen dem Volumen und den Oberflächenzuständen, der wiederum eine Bandbiegung sowie die Bildung einer Raumladungszone verursacht (Abbildung 4). Die Bandbiegung macht sich in einer Änderung der Leitfähigkeit aufgrund der Änderung der Ladungsträgerkonzentration innerhalb der Raumladungszone bemerkbar. Falls nun ein (Elektronen-)Akzeptormolekül mit passender Energie und Symmetrie der Grenzorbitale (z. B. O₂) an den Oberflächenzuständen eines p-Halbleiters wie VPP bindet, so wird die Zahl an Elektronenlöchern in der Raumladungszone (Aufwärtsbiegung der Bänder, Verringerung der Elektronenlochverarmungsschicht oder Bildung einer Anreicherungsschicht) und folglich die Leitfähigkeit erhöht (Ab-

Abbildung 4 a). Adsorbiert dagegen ein passender Donor wie H₂ oder *n*-Butan, so führt dies zu einer Abwärtsbiegung der Bänder und zu einer Verringerung der Elektronenlöcher und somit der Leitfähigkeit (Abbildung 4 b). Werden die Oberflächenzustände als katalytisch aktive Zentren identifiziert, so kann das Leitfähigkeitsverhalten wie bei einem Festkörper-Gassensor (Chemiresistor) erklärt werden.²⁹ Die isolierten polymeren [V₂O₄]-Ketten senkrecht zur {100}-Fläche von VPP scheinen optimal für einen solchen Volumen-Oberflächen-Ladungstransfer geeignet zu sein. Allerdings deutet das ermittelte Leitfähigkeitsverhalten an, dass dieser Ladungstransfer durch die Bildung einer Elektronenlochverarmungsschicht (und der zunehmenden elektrostatischen Abstoßung innerhalb dieser) begrenzt wird. Ein durch die Raumladungszone begrenzter Ladungstransfer wäre daher in konzeptioneller Übereinstimmung mit dem Prinzip isolierter aktiver Zentren.

Zusammenfassend wurde durch die erstmalige Anwendung der kontaktlosen Mikrowellenresonator-Störungstechnik zum Studium der dynamischen elektrischen Leitfähigkeit von VPP-Katalysatoren in der Oxidation von *n*-Butan 1) ein Ladungstransfer zwischen Volumen und Oberfläche während der Oxidationsreaktion durch die direkte Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Reaktionsgaskontaktzeit nachgewiesen sowie 2) eine positive Korrelation zwischen Leitfähigkeit und MSA-Zeitausbeute und 3) eine negative Korrelation mit den CO_x-Selektivitäten gefunden. In-situ-XPS-Experimente haben zudem gezeigt, dass die reversible Änderung des Oxidationszustandes innerhalb des V⁴⁺/V⁵⁺-Redoxpaares auf die obersten Oberflächenschichten begrenzt ist. Die demnach unerwartete Empfindlichkeit der gemessenen Volumenleitfähigkeit gegenüber Änderungen an der Katalysatoroberfläche kann durch einen Raumladungszonenbegrenzten Ladungstransfer erklärt werden. Dieses Konzept setzt voraus, dass lokale (V⁴⁺/V⁵⁺-)Oberflächenzustände die aktiven Zentren in der Oxidationsreaktion sind, und würde damit den Konflikt zwischen dem Prinzip isolierter aktiver Spezies als Voraussetzung für selektive Oxidationsreaktionen und der Teilnahme von Ladungsträgern aus dem Volumen an der Reaktion auflösen.

References

- [1] C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2006.
- [2] M. A. Pepera, J. L. Callahan, M. J. Desmond, E. C. Milberger, P. R. Blum, N. J. Bremer, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 4883–4892.
- [3] G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner, V. M. Franchetti, *Chem. Rev.* 1988, **88**, 55–80.
- [4] G. Centi, *Catal. Today* 1993, **16**, 5–26.
- [5] J. C. Volta, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* 2000, **3**, 717–723.
- [6] N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifiro, C. Fumagalli, G. Mazzoni, T. Monti, *Top. Catal.* 2006, **38**, 147–156.
- [7] M. Abon, K. E. Bere, P. Delichere, *Catal. Today* 1997, **33**, 15–23.
- [8] U. Rodemerck, B. Kubias, H. W. Zanthoff, M. Baerns, *Appl. Catal. A* 1997, **153**, 203–216.
- [9] D. X. Wang, H. H. Kung, M. A. Barteau, *Appl. Catal. A* 2000, **201**, 203–213.
- [10] M. J. Lorences, G. S. Patience, F. V. Diez, J. Coca, *Appl. Catal. A* 2004, **263**, 193–202.
- [11] P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, *Catal. Today* 2000, **58**, 1–53.
- [12] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* 2001, **15**, 93–101.
- [13] J. C. Volta, *Top. Catal.* 2001, **15**, 121–129.
- [14] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* 2002, **21**, 79–88.
- [15] J. Haber, M. Witko, *J. Catal.* 2003, **216**, 416–424.
- [16] F. Rouvet, J. M. Herrmann, J. C. Volta, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994, **90**, 1441–1448.
- [17] J. M. Herrmann, P. Vernoux, K. E. Bere, M. Abon, *J. Catal.* 1997, **167**, 106–117.
- [18] M. Abon, J. M. Herrmann, J. C. Volta, *Catal. Today* 2001, **71**, 121–128.
- [19] J. M. Herrmann, *Catal. Today* 2006, **112**, 73–77.
- [20] L.-F. Chen, C. K. Ong, C. P. Neo, V. V. Varadan, V. K. Varadan, *Microwave Electronics: Measurement and Materi-*

- als Characterization*, Wiley, Hoboken, 2004.
- [21] O. Klein, S. Donovan, M. Dressel, G. Grüner, *Int. J. Infrared Millimeter Waves* 1993, **14**, 2423–2457.
- [22] M. Eichelbaum, R. Stößer, A. Karpov, C.-K. Dobner, F. Rosowski, A. Trunschke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, **14**, 1302–1312.
- [23] J. M. M. Millet, *Top. Catal.* 2006, **38**, 83–92.
- [24] S. Pradhan, J. K. Bartley, D. Bethell, A. F. Carley, M. Conte, S. Golunski, M. P. House, R. L. Jenkins, R. Lloyd, G. J. Hutchings, *Nat. Chem.* 2012, **4**, 134–139.
- [25] H. Bluhm, M. Hävecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, A. Liskowski, R. Schlögl, D. S. Su, *Top. Catal.* 2003, **23**, 99–107.
- [26] 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. B* 2003, **107**, 4587–4596.
- [27] 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.
- [28] S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Springer, New York, 1990.
- [29] M. E. Franke, T. J. Koplín, U. Simon, *Small* 2006, **2**, 36–50.