

Joachim Paier

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT VON METALL- OXID-OBERFLÄCHEN: ATOMARE EINBLICKE IN CHEMISCH RELEVANTE PHASENGRENZEN

1. EINLEITUNG

1.1 BEDEUTUNG VON METALLOXID-OBERFLÄCHEN UND DEREN CHARAKTERISIERUNG

Eine Vielzahl industriell relevanter chemischer Reaktionen wird durch Metalloxide katalysiert, die in Form von Pulverkatalysatoren und in der Regel als feste, polykristalline Phase vorliegen [1-2]. Die Produkte dieser Reaktionen haben großen ökonomischen Stellenwert, wie zum Beispiel jene, die aus der Reaktion von Kohlenwasserstoffen an den Porenwänden oder den inneren Oberflächen von Zeolithen hervorgehen [3-4]. Heterogene Katalyse spielt in den Verfahren zur Umwandlung und Speicherung von Energie, wie auch in der Fixierung von CO_2 eine große Rolle. Letzteres ist unter anderem für den Treibhauseffekt verantwortlich. Die Entwicklung von nachhaltigen Energiequellen und energierelevanten Technologien stellt ein ernstes Problem unserer Gesellschaft dar, das in naher Zukunft gelöst werden muss. Metalloxide nehmen zum Beispiel als Elektrolyte, Katalysatoren, oder als Speichermaterialien von Fluiden einen wichtigen Stellenwert in diesem Zusammenhang ein [5].

Metalloxide werden industriell meist unter relativ harschen Reaktionsbedingungen eingesetzt, d.h., Reaktionstemperaturen und Partialdrücke von mitunter gasförmig vorliegenden Reaktanden sind relativ hoch. Das hat zur Folge, dass dynamische Effekte, wie zum Beispiel Änderungen der atomaren Struktur des Katalysators einsetzen, so dass die Struktur des Katalysators „in operando“ nur schwer analysiert werden kann. Es sei betont, dass die Frage nach der Struktur eines Katalysators in der „aktiven Phase“ ein komplexes Thema darstellt, das im Detail diskutiert den Rahmen dieses Artikels sprengen würde [2, 5-6]. Daraus erwächst eine Vielzahl von Problemen: i) Art und Struktur der sogenannten katalytisch aktiven Zentren sind zumeist unbekannt, ii) ihre Verteilung (Dispersitätsgrad) auf Oberflächen ist unbekannt, iii) ihre spektroskopische Charakterisierung ist in vielen Fällen unzureichend oder gar nicht bekannt. Ein in diesem Beitrag diskutiertes Beispiel, das geträgerte Vanadiumoxid auf

Cer(IV)-oxid, ist ein Oxidationskatalysator [7-8] mit hoher Reaktivität. Die Gründe für diese hohe beobachtete Reaktivität waren aber lange Zeit nicht bekannt. Wir werden im Folgenden atomare bzw. molekulare Details zu einer vielfach untersuchten Modellreaktion, nämlich der selektiven Oxidation von Methanol zu Formaldehyd an Vanadiumoxid mit Cer(IV)-oxid als Trägermaterial, diskutieren. Die Ergebnisse dieser Studie gingen aus einer langjährigen Kooperation zwischen den Arbeitsgruppen von Joachim Sauer (Humboldt-Universität zu Berlin) und Hans-Joachim Freund (FHI, Berlin) hervor. Im Rahmen dieser Kooperation hat der Autor dieses Beitrags als Teilprojektleiter im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 546 aktiv mitgewirkt. Wir behaupten, dass wir nun auf der Grundlage von Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) verstehen, aus welchen atomistischen Gründen sich das adsorbierte Methanol bei viel niedrigeren Temperaturen umsetzt [9], als sie jeweils für den reinen Cer(IV)-oxid-Träger und die Vanadiumoxid-Spezies auftreten würden [10-11].

In der Oxidationskatalyse tritt Wasser häufig als Reaktionsprodukt auf, aber es ist auch eines der am weitesten verbreiteten Lösungsmittel. Außerdem ist Wasser in der Umgebungsatmosphäre allgegenwärtig, und somit stellt sich die Frage, inwieweit es die Reaktivität von benetzten Oberflächen beeinflusst, und welche strukturellen Eigenschaften damit einhergehen. Bestes Beispiel ist die vom Wassergehalt abhängige Aktivität des technisch wichtigen Aluminiumoxid-Katalysators [12]. Nur für wenige Oxidoberflächen sind detaillierte Kenntnisse zur Wasser-Oxid-Grenzfläche, zum Beispiel für Bedeckungsgrade, die einer Monoschicht oder weniger entsprechen, bekannt. Die Wasser-Adsorption auf der MgO(100)-Oberfläche stellt einen solchen gut charakterisierten Fall dar [13]. In jüngster Vergangenheit konnten unter Mitwirkung des Autors für die Adsorption von Wasser auf der katalytisch relevanten $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberfläche erste Ergebnisse einer umfassenden Charakterisierung auf molekularem Niveau erzielt werden [14-15]. Wir schildern hier die wichtigsten Ergebnisse dieser Kooperation, die im Rahmen des SFB 1109 mit dem Titel „Molekulare Einblicke in Metalloxid-Wasser-Systeme: Strukturelle Evolution, Grenzflächen und Auflösung“ erbracht wurden.

1.2 PROBLEMSTELLUNGEN IN DER ARBEIT MIT ÜBERGANGSMETALLOXID-OBERFLÄCHEN

Um mechanistische Studien an Oberflächenreaktionen betreiben zu können, sind Informationen zur atomaren Struktur der Oberfläche unerlässlich. In den folgenden Abschnitten sollen

Dr. Joachim Paier
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie
AG Quantenchemie, Prof. Sauer
Brook-Taylor-Str. 2, D-12498 Berlin, Adlershof
Tel.: +(49) 30 2093-7139, Fax.: +(49) 30 2093-7136
E-Mail: joachim.paier@chemie.hu-berlin.de

kurz wichtige Aspekte der atomaren, sowie auch der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxidoberflächen beleuchtet werden.

1.2.1 KRISTALLSTRUKTUR DER VOLUMENPHASE

Jede Oberfläche leitet sich von einer (kristallinen) Volumenphase ab. Eine Oberfläche kann als zweidimensionaler Defekt der Volumenphase gesehen werden. Die folgenden Betrachtungen erörtern eine Oberfläche als Grenzfläche oder Phasengrenze zwischen der festen, kristallinen Phase und (zunächst) einem Vakuum. Beide Phasen werden mit einer hypothetischen unendlichen „Schichtdicke“ ausgewiesen. Die (zweidimensionale) Phasengrenze definiert eine Ebene, die sich entlang ihrer Bestimmungsvektoren ebenso unendlich weit erstreckt. In der Simulation müssen aus Gründen des rechnerischen Aufwands die Dicke der Oxidschicht und die Dicke des Vakuums natürlich endlich groß sein. Das setzt aber besonders bei Oxiden extensive Tests zur numerischen Konvergenz der Gesamtenergie in Abhängigkeit von Oxid- und Vakuum-Schichtdicke voraus [16-17].

Übergangsmetalloxide können, abhängig von den thermodynamischen Bedingungen, in einer Vielzahl von Kristallstrukturen vorliegen [18]. Dies gilt nicht nur für Oxide unterschiedlicher Zusammensetzungen, wie zum Beispiel im Magnesiumoxid (MgO), welches im Grundzustand in der (kubischen) Kochsalzstruktur kristallisiert, und im Aluminiumoxid (α -Al₂O₃), welches die nach dem Mineral benannte Korund-Struktur annimmt. Des Weiteren ist bekannt, dass Oxide mit der gleichen chemischen Zusammensetzung unterschiedliche Kristallstrukturen annehmen können, wie zum Beispiel das Zinkoxid (ZnO), das im Gegensatz zum MgO unter Standardbedingungen in der hexagonalen Wurtzit-Struktur kristallisiert. Polymorphie ist unter den Oxiden weit verbreitet. Ein und dasselbe Oxid kann, je nach Bedingungen, in unterschiedlichen polymorphen Formen vorliegen. Eine Erklärung für die bevorzugte Ausbildung einer bestimmten Kristallstruktur wird von Linus Pauling ausgehend von einem ionischen Bild in einem seiner informativen Artikel [19] dargestellt, sowie in seinem bekannten Buch „The Nature of the Chemical Bond“ [20] ausgeführt. Konzepte wie das Verhältnis von Ionenradien und die Koordinationszahl spielen darin eine große Rolle. Sicherlich kann man die von Pauling abgeleiteten Regeln unter dem Aspekt einer minimalen oder optimalen elektrostatischen Energie des Kristalls, auch als Madelung-Potenzial bekannt, verstehen. Dass natürlich auch Effekte eine Rolle spielen können, die über die Elektrostatik hinausgehen, zeigt zum Beispiel die Arbeit von Conesa, der die theoretische Evidenz erbracht hat, dass TiO₂ im Grundzustand aufgrund von van-der-Waals-Wechselwirkungen, genauer London Dispersionswechselwirkungen, vorzugsweise die Rutil-Struktur einnimmt [21].

Kristallstruktur und elektronische wie auch magnetische Struktur eines Übergangsmetalloxids wie beispielsweise des Vanadiumoxids können stark voneinander abhängen [22]. Metalloxide in einer bestimmten Kristallstruktur können relativ hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, verursacht durch sehr kleine oder verschwindende Bandlücken. Ändert man die Kristallstruktur, kann sich die Bandlücke vergrößern und man durchläuft einen sog. Metall-Isolator-Phasenübergang [23]. Dies kann durch

Temperatur oder Druck [24] bewirkt werden, aber auch durch Zusatz von Fremdatomen [25] und durch Erzeugen von O-Vakanzen [22].

1.2.2 STRUKTUR VON OBERFLÄCHEN

Oberflächen von Übergangsmetalloxiden können in sogenannten idealen Terminierungen, entsprechend der Stapelsequenz der Atome in der Volumenphase vorliegen, aber sie können auch neben den oftmals ausgeprägten und relativ weitreichenden Relaxationseffekten normal zur Oberfläche (d.h. in Richtung tiefer liegender Schichten oder Lagen) auch sog. Rekonstruktionen in Richtung der Einheitszellvektoren eingehen. Ein weiterer rekonstruktions-ähnlicher Mechanismus, der dazu dient eine Oberfläche zu stabilisieren, erfolgt durch Adsorption aus der Gasphase [26]. Ob Rekonstruktion eintritt, hängt von der freien Oberflächenenergie ab. Diese wird durch Relaxations- und Rekonstruktionseffekte minimiert. Man spricht dann auch von nicht-idealen Terminierungen. Das Auftreten einer spezifischen Terminierung kann empfindlich von den Präparationsbedingungen im Experiment abhängen. Beispielsweise kann die Terminierung von Eisenoxidoberflächen kritisch von der Temperatur und vom angelegten Sauerstoffpartialdruck, d.h. vom sog. chemischen Potenzial des Sauerstoffs, abhängen. Außerdem können noch weiterer Faktoren, wie in [27] und [28] geschildert, eine wesentliche Rolle spielen. Ein gut untersuchtes Beispiel ist die V₂O₃(0001)-Oberfläche [29-30]. Es wurde mit einem breiten Spektrum experimenteller Techniken, sowie mittels DFT-Rechnungen gezeigt, dass die Bildung einer sog. Vanadyl-Terminierung, d.h. von V=O-Bindungen, unter umfassender Variation der thermodynamischen Bedingungen der stabilsten Terminierung entspricht.

1.2.3 CHEMISCHE REAKTIONEN AN OBERFLÄCHEN

Reduzierbare Oxidoberflächen, wie zum Beispiel jene von TiO₂ oder CeO₂ [31], gelten im Rahmen von Oxidationsreaktionen als sehr reaktive Komponenten. Das bedeutet sie nehmen am Reaktionsgeschehen teil. Dieser Reaktionstyp ist benannt nach Mars und van Krevelen [32] und bezieht sich auf den Umstand, dass nach erfolgter Oxidation ein Sauerstoffatom aus dem Kristallgitter der Oberfläche Reaktionspartner war und, zum Beispiel nach Desorption des Produkts (z.B. Wasser), eine Sauerstoff-Vakanz in der Oberfläche gebildet wird. Um die Abfolge an Elementarschritten katalytisch zu schließen, muss ein rascher Oxidationsschritt, für gewöhnlich Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase, erfolgen.

Oxidoberflächen fungieren häufig als Trägermaterial von metallischen Nanopartikeln [33-34] oder anderen Übergangsmetalloxid-Clustern, wie sie in der Anwendung in Form von Pulverkatalysatoren häufig anzutreffen sind [35]. Alle im Hinblick auf Reaktivität vom Trägermaterial ausgehenden Effekte werden naheliegend als Trägereffekte bezeichnet und sind für das tiefgründige Verstehen von oxid-katalysierten chemischen Reaktionen essentiell. Außerdem können eine Vielzahl von Oberflächenorientierungen und Terminierungen für die erwähnten polykristallinen Nanopartikel vorliegen, die je nach thermodynamischer Stabilität dazu neigen, Defekte, wie zum Beispiel Fehlstellen, Stufen, Kanten und Ecken

etc., auszubilden. Es wurde gezeigt, dass Defekte die Reaktivität von Oxidoberflächen wesentlich beeinflussen können [36-38].

1.2.4 ASPEKTE ZUR MODELLKATALYSE

Viele aktuelle Berichte zur Katalyse an Festkörperoberflächen besprechen den hohen Komplexitätsgrad, der den relevanten chemischen Prozessen innewohnt [1-2, 5-6, 39]. Einerseits begründet sich das durch die Komplexität der Morphologie und Struktur von Katalysatoren an sich, andererseits ergibt sich das aus den schon erwähnten bedingungs- oder reaktionsinduzierten strukturellen Umwandlungen, die in weiterer Folge auch die Reaktivität des Materials beeinflussen können. Aber auch vielen anderen Aspekten sollte Rechnung getragen werden, wenn es darum geht, einen katalytischen Prozess oder eine chemische Reaktion an einer Oberfläche zu verstehen. Fragen nach dem Einfluss der Größe und der Form von Nanopartikeln auf ihre Reaktivität oder nach reaktionsbedingten Änderungen der Form letzterer drängen sich auf. Man möchte zu diesem Zweck spezifische Struktur-Aktivitäts- oder Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufstellen. Zum Beispiel können Modifikationen der elektronischen Struktur durch Dotierstoffe (Dopanden) oder durch Punktdefekte (O-Vakanzen) die Reaktivität maßgeblich beeinflussen. Wechselwirkungen unterschiedlicher Oberflächenorientierungen und Terminierungen, Trägereffekte und die Änderung von Transporteigenschaften können eine Rolle spielen.

In dieser Vielzahl von Möglichkeiten ist es daher wichtig, Schritt für Schritt vorzugehen und einzelne Effekte getrennt voneinander zu analysieren. Wie in den oben genannten Referenzen diskutiert, haben physikalisch-chemische Untersuchungen an Oberflächen viel zum grundlegenden Verständnis der Reaktivität von Metalloxiden auf atomarem Niveau beigetragen. Dennoch ist es wichtig, in der aktuellen Katalysatorforschung den Komplexitätsgrad in den zu untersuchenden Fragestellungen systematisch zu erhöhen, um Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen verstehen zu lernen. Dies gilt für experimentelle wie auch für theoretische Untersuchungen gleichermaßen [2] und verspricht auf lange Sicht, Reaktivitäten von Katalysatoren auf atomarem Niveau gestalten zu können.

2. ALLGEMEINES ZUR MODELLIERUNG RÄUMLICH AUSGEDEHNTER (PERIODISCHER) SYSTEME

Es soll in diesem Abschnitt kurz an die Vernetztheit von Experiment und Theorie im Erkenntnisprozess erinnert werden. Abbildung 1 zeigt verschiedene „Hierarchien“ oder Ansätze in der unten beschriebenen Theorie zur Elektronenstruktur von Materie, die einerseits wellenfunktions-basiert oder andererseits dichtefunktional-basiert sein kann. Beide Ansätze sind quantenmechanischer Natur und erfordern die (numerische) Lösung einer Schrödingergleichung. Grundlage für dichtefunktionaltheoretische Ansätze stellt für die meisten der alltäglichen Anwendungen eine (verallgemeinerte) Kohn-Sham-Schrödingergleichung dar [40-41]. Abbildung 1 bildet den Prozess der wissenschaftlichen Methode ab, wie er im Idealfall Anwendung finden sollte. Um beobachtbare Phänomene beschreiben zu können ist eine Theorie erforderlich. Diese muss basierend

auf Planung und Durchführung von Experimenten getestet werden, um Sie dann auf ein konkretes, komplexes Problem im Rahmen einer computer-gestützten Simulation anwenden zu können. Die Rückkoppelung zur Theorie führt dann zu ihrer Weiterentwicklung. Das Konstruieren eines Modells und seine Implementierung durch Entwickeln eines Computerprogramms ist Ausdruck der Theorie. Das Ausführen des Programms und das Sammeln der so gewonnenen Daten kann als virtuelles Experiment verstanden werden [42].

Eine fundamentale Frage, die sich dabei stellt, ist die Frage nach der Zuverlässigkeit eines Rechenergebnisses oder einer Simulation. Dieser sehr wichtigen Frage muss unablässig und mit Akribie begegnet werden, und sie ist mitunter schwer zu beantworten, da häufig notwendige „Referenzwerte“ fehlen. Ähnliche Fragestellungen ergeben sich natürlich auch im Kontext von realen Experimenten. Validierung, Verifikation und Fehleranalyse (zum Beispiel durch Quantifizieren von Fehlerbalken) sind hier unverzichtbare Mittel. Eine gute Quelle für weitergehende Ausführungen im Rahmen der computergestützten theoretischen Chemie ist das Buch von Cramer und die darin zitierten Referenzen [43].

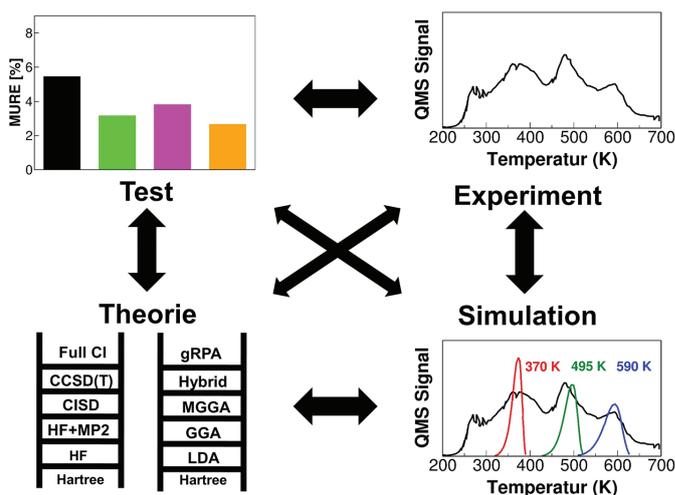


Abb. 1: Schema zu den Beziehungen zwischen Theorie, Test der Theorie, Experiment und Simulation. Der Kanon der wellenfunktionsbasierten und jener der dichtefunktionalbasierten Methoden visualisiert durch zwei Leitern ist symbolisch zu verstehen und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Es ist wichtig zu betonen, dass Modellierung und Simulation niemals das reale Experiment ersetzen. Modellierung und Simulation stellen aber essentielle Säulen im wissenschaftlichen Erkenntnisprozess dar, denn sie eröffnen uns zusätzliche Einsichten, die durch tatsächliche Experimente und reine Theorie alleine unmöglich zu erzielen (und oft gar nicht zugänglich) sind. Ein gutes Beispiel ist die atomare Struktur eines Katalysators. Nach erfolgter Validierung (siehe oben) können sie aber Experiment und Theorie wesentlich ergänzen und stellen dann eine weitere, wichtige Informationsquelle dar.

2.1 CLUSTER-MODELLE VERSUS PERIODISCHE RANDBEDINGUNGEN

Strukturmodelle für Festkörperoberflächen können durch zwei verschiedene Ansätze generiert werden. Das sind entweder

durch Ausschneiden erzeugte Cluster-Modelle oder periodische Schichtmodelle mit endlicher Schichtdicke [44-45]. Entlang der periodischen Richtungen definieren Einheitsvektoren die Einheitszelle des Schichtmodells. Testrechnungen unter systematischer Zunahme der Schichtdicke stellen die Konvergenz der Energie des Modells sicher [17]. Analoge Rechnungen müssen unter Vergrößerung der Oberflächen-Einheitszelle durchgeführt werden, um stabilisierende Rekonstruktionseffekte zu ermöglichen, Einschränkungen aus Symmetriegründen zu begegnen, oder Wechselwirkungen von Adsorbatstrukturen zu minimieren.

Der erste Ansatz entspringt der chemischen Sichtweise, Reaktionen als lokales Phänomen zu betrachten, was sicher auch für viele Reaktionen an Oberflächen, zum Beispiel einer Reaktion an einem Punktdefekt, zutrifft. Der zweite Ansatz geht aus einer physikalisch motivierten Sichtweise hervor, die Abhängigkeit der Kristallorbitale von Wellenvektoren oder gleichbedeutend die Bandstruktureigenschaften richtig zu beschreiben. Cluster-Modelle ermöglichen es, genaue quantenchemische (ab initio) Methoden anzuwenden. Sogenannte Einbettungsverfahren ermöglichen es, langreichweitige Effekte, wie zum Beispiel elektrostatische Wechselwirkungen, korrekt zu beschreiben [46]. In wellenfunktions-basierten oder ab-initio Methoden ist die Gesamtenergie die Summe der Hartree-Fock und der Korrelationsenergie. Beide Energiebeiträge können anhand von Cluster-Modellen effizient berechnet werden, stellen sich aber als numerisch sehr anspruchsvoll heraus, wenn Routinerechnungen an kristallinen Volumenphasen oder entsprechenden Oberflächenmodellen unter periodischen Randbedingungen durchgeführt werden sollen [47].

2.2 WELLENFUNKTIONS-BASIERTE TECHNIKEN

Molekül- oder Kristallorbitale werden routinemäßig mittels Linearkombination von Gaußfunktionen beschrieben. Die Menge aller verwendeten Gaußfunktionen stellt einen Basissatz dar. Um den Beitrag der Korrelationsenergie in wellenfunktions-basierten Methoden im Hinblick auf die Zahl verwendeter Basisfunktionen zu konvergieren, sind im allgemeinen sehr große Basissätze notwendig, was wiederum einen hohen numerischen Rechenaufwand induziert [43]. Explizit-korrelierte Verfahren, in denen die Basisfunktionen vom Elektron-Elektron-Abstand abhängen, verbessern das Konvergenzverhalten der Korrelationsenergie mit der Basissatzgröße erheblich [48]. Klopper und seine Mitarbeiter haben hier im Hinblick auf Møller-Plesset-Störungstheorie und sog. Coupled-Cluster-basierten Methoden wesentliche Erfolge erzielt [49-50]. Auch die jüngsten erfolgreichen Entwicklungen der Arbeitsgruppe um Neese, die sich das starke Abklingverhalten der dynamischen Korrelationsenergie mit dem Elektron-Elektron-Abstand gemeinsam mit dem Konzept von Orbital-Domänen zu Nutzen machen, sind vielversprechend [51], wenn es darum geht, große Systeme mit hoch-genauen quantenchemischen Methoden zu beschreiben.

2.3 JAKOBSLEITER IN DER DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Der Grundgedanke der DFT nach Kohn und Sham sieht vom wellenfunktions-basierten Konzept „Hartree-Fock plus Korrelation“

ab und möchte „alles auf einen Streich“, im Prinzip einzig und allein unter Zuhilfenahme der Elektronendichte, berechnen [40]. Die Arbeitsgleichungen der DFT sind denen der Hartree-Fock-Theorie sehr ähnlich, nur wird anstelle des Fock-Austausch-Operators der Austausch-Korrelations-Operator eingesetzt. Die der DFT zugrundeliegenden Prinzipien wurden zwar mathematisch streng bewiesen und 1998 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet, aber die konkrete Form des Austausch-Korrelations-Operators bzw. -Funktionalis ist nicht bekannt und muss für Anwendungen in der Praxis genähert beschrieben werden [52].

Hauptkritikpunkt an der DFT ist ihr Mangel an systematischen Verbesserungsmöglichkeiten im Hinblick auf Genauigkeit von Vorhersagen. Das steht im starken Gegensatz zu den wellenfunktions-basierten Methoden, die zum Beispiel im Grenzfall von hohen störungstheoretischen Ordnungen oder Cluster-Anregungen und im Grenzfall eines vollständigen Basissatzes die Schrödingergleichung numerisch exakt lösen können (zum Beispiel unter Verwendung eines nicht-relativistischen Hamilton-Operators). Dies gilt zumindest für kleine Systeme. Diesem fahlen Beigeschmack der DFT wollte Perdew entgegenwirken und hat das Bild der Jakobsleiter eingeführt [52-53]. Die Jakobsleiter ist ursprünglich ein biblisches Bild und führt über mehrere Stufen, nämlich den wesentlichen Klassen an Funktionalen, aus einer „unkorrelierten Welt“, die nur unzureichend genaue Rechenergebnisse zulässt, in den Himmel der chemischen Genauigkeit, wenn den Korrelationseffekten Rechnung getragen wird. Chemische Genauigkeit (ca. 4 kJ/mol Abweichung) kann mittels DFT noch nicht erreicht werden. Es gibt aber weltweit Anstrengungen mit erweiterten Konzepten der DFT, höher liegende Sprossen auf dieser Leiter zu erklimmen. Einige Ausführungen zur Jakobsleiter in der DFT, auch im Kontext von Anwendungen im Rahmen der Katalyse an Festkörperoberflächen, wurden vor kurzem vom Verfasser dieses Beitrags publiziert [54].

3. FALLSTUDIEN

Die im Folgenden ausgeführten Fallstudien haben die Aufklärung atomarer bzw. molekularer Details der Phasengrenzen zwischen einerseits Vanadiumoxid-Clustern und der Cer(IV)-oxid (CeO_2) (111)-Oberfläche und andererseits zwischen einer einzelnen Wasserschicht (sog. Monoschicht) und der Ce(IV)-oxid (111)-, (100)- sowie der (111)-Oberfläche des Fe(II,III)-oxids (Fe_3O_4) zum Ziel. Die Möglichkeit, mittels quantenmechanischen Rechnungen Strukturen zu generieren, ist einer der großen Vorzüge der Theorie. In weiterer Folge können dann sog. Struktur-Eigenschafts- oder Struktur-Aktivitäts-Beziehungen aufgestellt werden, die es ermöglichen, beobachtete Größen bzw. Eigenschaften auf atomarem Niveau zu verstehen. Natürlich geht dies mit den erforderlichen Berechnungen der Eigenschaften bzw. Aktivitäten einher, aber die wesentliche Voraussetzung dafür ist die Strukturinformation. Eine direkte Messung oder Bestimmung von Strukturdaten ist besonders in der Katalyse an Festkörperoberflächen oftmals nicht möglich, kann aber durch enge Zusammenarbeit zwischen experimentell und theoretisch arbeitenden Arbeitsgruppen, wie in unseren Beispielen praktiziert, durch Vergleich und Zuordnung von gemessenen und berechneten IR-Schwingungsspektren generiert werden.

3.1 OXIDATION VON METHANOL AN $\text{VO}_x/\text{CeO}_2(111)$

Aufgrund seiner exzellenten Aktivität in der Oxidationskatalyse wird Ceroxid, eine Verbindung des Seltenerdmetalls Cer mit Sauerstoff, das vollständig oxidiert als Cer(IV)-oxid (CeO_2) vorliegt, aktuell intensiv erforscht [55]. Ceroxid ist häufig in der Automobilindustrie, als wichtiger Bestandteil von Abgaskatalysatoren, zu finden. Des Weiteren kommt es aber auch in der Photokatalyse bei der Spaltung von Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zum Einsatz [56]. Unser Interesse gilt seinen herausragenden katalytischen Eigenschaften, wenn es als Trägermaterial für andere Metalloxide, wie zum Beispiel dem Vanadiumoxid, in der selektiven oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd eingesetzt wird [57].

Es ist der Pionierarbeit von Wachs und seinen Mitarbeitern zu verdanken, dass wir heute auf einen großen Datenschatz im Hinblick auf die katalytische Aktivität von geträgertem Vanadiumoxid (VO_x) zurückgreifen können [58]. Die hierin untersuchte Testreaktion ist die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. Es handelt sich hier um eine verhältnismäßig einfache Modellreaktion und ein gut untersuchtes Beispiel der Aktivierung der C-H-Bindung. Aus den Arbeiten von Wachs [57, 59-62] geht hervor, dass die Wechselzahl (*engl. turnover frequency*) der Methanol-Oxidation stark vom Trägermaterial abhängt. Die Wechselzahl ist definiert als Reaktionsrate normiert auf die Zahl aktiver Zentren pro Katalysatorvolumen. Sie kann sich im Falle der Methanol-Oxidation an geträgertem VO_x um drei bis vier Größenordnungen ändern, abhängig davon, ob ein inerte Träger wie Silikat oder Aluminiumoxid oder ein reduzierbarer Träger wie Cer(IV)-oxid oder Ti(IV)-oxid vorliegt. Für letztere werden ausgesprochen hohe Wechselzahlen gefunden. Eine detaillierte Analyse, die zwischen aktiven und inaktiven VO_x -Zentren unterscheidet [61] ergibt geringfügige aber durchaus merkbare Variationen. Wie in der Arbeit von Beck et al. [35] anhand der Oxidation von Ethanol ausgearbeitet wurde, die ähnliche Resultate wie im Fall der Methanol-Oxidation an VO_x ergab, können Details der Präparation des Katalysators ebenso maßgeblich seine Aktivität beeinflussen.

Die besonders hohe katalytische Aktivität des CeO_2 -Trägers hat die Forschergruppe um Hans-Joachim Freund am FHI in Berlin motiviert, oberflächenphysikalische Untersuchungen an auf Ru(0001) gewachsenen $\text{CeO}_2(111)$ -Filmen durchzuführen. Es sei erwähnt, dass die O-terminierte (111)-Oberfläche für weite Bereiche thermodynamischer Bedingungen die stabilste der CeO_2 -Oberflächen mit niedriger Indizierung darstellt [31]. Mittels physikalischer Gasphasenabscheidung wurde V in 10^{-6} mbar O_2 -Atmosphäre in verschiedenen Bedeckungsgraden auf den Film aufgebracht und dieser dann getempert. Anschließend wurden die Präparate mit Rastertunnelmikroskopie (STM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und IR-Schwingungsspektroskopie untersucht. Komplementär dazu wurden DFT-Rechnungen in der Gruppe von Joachim Sauer an der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Studien sind in [63] zusammengefasst.

Abbildung 2 zeigt DFT-Strukturen des $\text{VO}_x/\text{CeO}_2(111)$ -Modellkatalysators. Diese wurden durch Aufbringen von einem, zwei und drei VO_2 -Clustern auf die $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche und Optimierung mittels DFT generiert. Um zu verdeutlichen, welche der Sauerstoffatome aus der Gasphase stammen, sind diese in der Abbildung in Orange dargestellt. Die Frage, ob in der Struktur für das VO_x -Monomere VO, VO_2 , VO_3 , oder etwa VO_4 aus der Gasphase auf der Oberfläche vorliegt, wurde in [65], basierend auf Überlegungen zur berechneten thermodynamischen Stabilität, diskutiert. Es wurde auf das Vorliegen von VO oder VO_2 -Spezies geschlossen. Beide bilden leicht verzerrte V=O-terminierte Tetraeder auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche, und die V=O Streck-schwingungen beider Spezies wurde ebenfalls mittels DFT berechnet. Sie stehen im Einklang mit der gemessenen Wellenzahl von ca. 1033 cm^{-1} (bei geringer Bedeckung). Außerdem liegt V auf $\text{CeO}_2(111)$ immer im Oxidationszustand +5 vor, d.h. V ist vollständig oxidiert und die CeO_2 -Oberfläche wird reduziert. Deswegen liegen Ce^{3+} -Kationen in der Oberfläche vor (1 pro VO_2 -Einheit; siehe auch Abb. 3). Dieses Ergebnis der DFT-Rechnungen ist konsistent mit XPS-Daten [63]. In [66] wurde mit DFT der ausschlaggebende Beweis erbracht, dass es sich um VO_2 -Monomere auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche handeln muss,

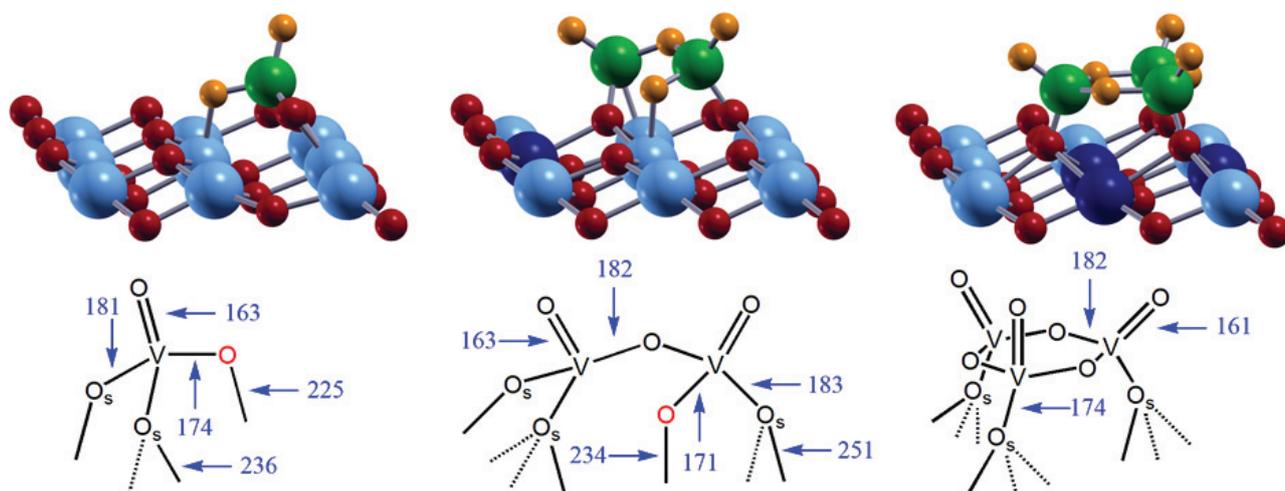


Abb. 2: Perspektivische Ansichten von Ausschnitten einer (4x4)-Superzelle der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit adsorbierten $(\text{VO}_2)_{n=1-3}$ Clustern. Darunter sind die mittels DFT+U Methode optimierten Strukturen schematisch dargestellt und wichtige Bindungslängen (pm) sind ausgewiesen. Farbcode: Ce^{4+} ist hellblau, V^{5+} ist dunkelblau, O^{2-} in der Oberfläche ist rot und O-Atome der adsorbierten VO_2 -Einheiten sind orange. Abbildung adaptiert nach [64] und mit freundlicher Genehmigung nachgedruckt (The Royal Society of Chemistry).

welche mittels STM atomar aufgelöst beobachtet werden konnten. Es konnte gezeigt werden, dass die VO_x -Monomere nach Tempern des Präparates mehrkernige Agglomerationen bilden. Dabei handelt es sich vorwiegend um VO_x -Trimere. Bei höheren Bedeckungsgraden werden neben den Trimeren auch größere Oligomere gebildet. Die Berechnung der Agglomerationsenergie für VO -Monomere auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche ergab eine stark endotherme Reaktionsenergie von ca. 300 kJ/mol, hingegen ergaben die Rechnungen für VO_2 -Monomere eine stark exotherme Trimerisierungsenergie von ca. 190 kJ/mol. Auch unter Berücksichtigung von Fehlern in den genannten Resultaten, hauptsächlich aufgrund des genäherten Austausch-Korrelations-Funktional, kann das Ergebnis als eindeutig angesehen werden. Das durch die oben genannten Agglomerationsenergien aufgespannte Energiefenster (ca. 500 kJ/mol) ist so groß, dass die Fehler - geschlossen aus Testrechnungen [67-68] - im Bereich weniger Prozent liegen. Das bedeutet, dass die Bildung von VO_2 -Trimeren thermodynamisch eindeutig favorisiert ist. Auch die berechnete Blauverschiebung der $\text{V}=\text{O}$ -Streckschwingung bei Trimerisierung der VO_2 -Einheiten von 25 cm^{-1} stimmt sehr gut mit dem beobachteten Wert von 27 cm^{-1} überein.

Wenn die Trimerisierung von VO_2 einem so ausgeprägten thermodynamischen Gefälle folgt, warum werden dann VO_2 -Monomere bei niedriger Bedeckung (und vor dem Tempern) überhaupt beobachtet? Dieser Frage wurde in [64] nachgegangen und erfolgreich beantwortet. Mit Methoden zur Optimierung von Strukturen entsprechender Übergangszustände wurden sehr große Migrationsbarrieren für das VO_2 -Monomere auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche gefunden. Es wurden zwei Reaktionspfade untersucht, die dem Abrollen des (in Summe) VO_4 -Tetraeders entlang zweier unterschiedlicher Richtungen auf der Oberfläche entsprechen. Abhängig vom Pfad variieren die Barrieren zwischen ca. 180 und 260 kJ/mol. Das bedeutet, dass das Monomere durch diese hohen Migrationsbarrieren kinetisch stabilisiert wird.

Gleichzeitig wurden auch Untersuchungen zur Reaktivität des $\text{VO}_x/\text{CeO}_2(111)$ -Modellkatalysators mittels temperatur-programmierter Desorption (TPD) angestellt und in [9] publiziert. Im Rahmen dieser Experimente wurde gefunden, dass am Katalysator adsorbiertes Methanol im Fall geringer V-Bedeckung, d.h. mit vorwiegend VO_x -Monomeren, Formaldehyd bei bemerkenswert niedrigen Temperaturen desorbiert. Die Peak-Temperatur liegt in diesem Fall bei ca. 370 K und ist somit geringer als im Fall der reinen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche (565 K) oder des fast zur Gänze mit VO_x (entsprechend einer Monoschicht) bedeckten CeO_2 -Trägers (505 K). Offensichtlich kommt es hier zu einer Kooperativität zwischen $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche und dem VO_x -Cluster. Die Gründe für diese Kooperativität wurden mittels DFT-Studien möglicher Reaktionsmechanismen zunächst für die Adsorption von Methanol und in weiteren Schritten für die Oxidation, d.h. die H-Übertragung von der Methoxid-Spezies auf den Katalysator, untersucht. [10-11, 69].

Wir wollen hier die wichtigsten Aspekte kurz skizzieren. Abbildung 3 zeigt das VO_2 -Monomere auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche in Aufsicht. Die Abbildung verdeutlicht die durch Adsorption von VO_2 induzierte Bildung einer Pseudo-O-Vakanz in der Oberfläche. Diese wird durch ausgeprägte Relaxationseffekte bei der

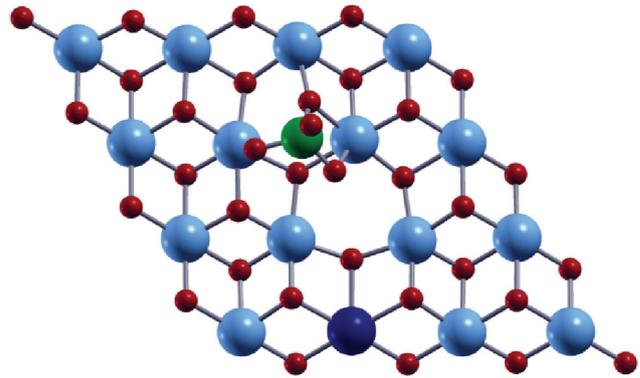


Abb. 3: Draufsicht einer (4x4)-Superzelle der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche mit einer adsorbierten VO_2 -Einheit optimiert mittels DFT+U Methode. Die Bildung des leicht verzerrten VO_4 -Tetraeders stellt einen stark exothermen Prozess dar. Dabei wird ein Oberflächen-O-Atom aus der terminierenden Ebene emporgehoben, um an das V-Atom zu binden. Es bleibt eine Pseudo-O-Vakanz zurück. Farbcode: Ce^{4+} ist hellblau, Ce^{3+} ist dunkelblau, V^{5+} ist grün und O^2 ist rot. Abbildung mit freundlicher Genehmigung adaptiert nach [66] Copyright (2013) American Chemical Society.

Bildung der thermodynamisch sehr günstigen Vierfachkoordination des V-Atoms (VO_4 -Tetraeder) verursacht. Eines der Oberflächen-O-Atome wird dabei soweit aus der Gitterposition emporgehoben, dass eine Art Vakanz in der Oberfläche zurückbleibt. In Analogie zur (dissoziativen) Adsorption von Methanol in einer echten O-Vakanz [11, 70-71], stellt diese Pseudo-O-Vakanz eine sehr stabile Adsorptionsstelle für das Methanol dar [10].

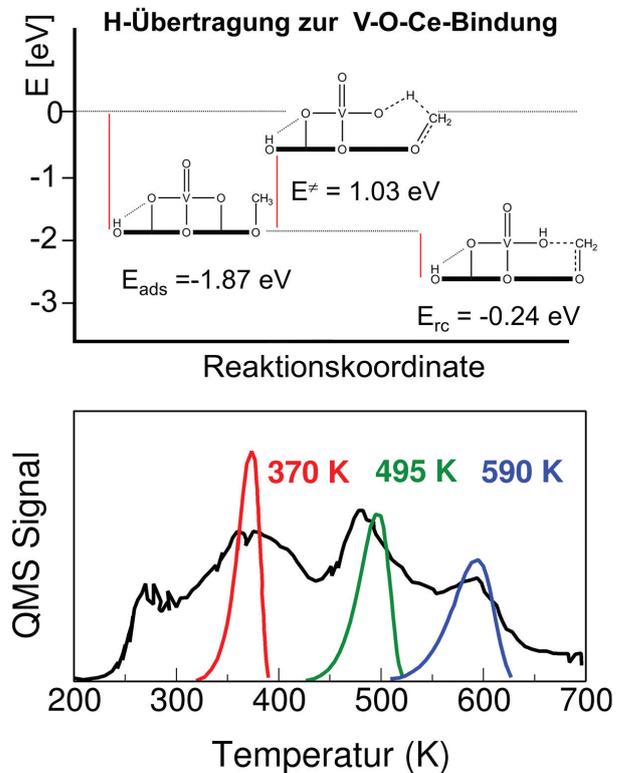


Abb. 4: Oben: Schematische Darstellung des H-Transfers von der Methoxid-Einheit adsorbiert in der Pseudo-O-Vakanz an die V-O-Ce-Verknüpfung beider Oxide („Grenzflächenbindung“). Adsorptionsenergie, Aktivierungsenergie und Reaktionsenergie sind ausgewiesen. Unten: Vergleich der simulierten Desorptionssignale für drei verschiedene Reaktionspfade (siehe Text) mit dem TPD-Experiment. Die berechneten Peak-Temperaturen (Maxima) sind ausgewiesen [10, 69].

Abbildung 4 fasst die wesentlichen Ergebnisse aus [10] zusammen. Aus einer Vielzahl untersuchter Reaktionsmechanismen geht hervor, dass der Reaktionspfad dargestellt im oberen Teil der Abbildung einem Pfad mit einer sehr niedrigen Aktivierungsbarriere von ca. 1.0 eV (= 98 kJ/mol) entspricht. Er setzt die Adsorption des Methanols in der Pseudo-Vakanz voraus. Das H-Atom aus der $\text{CH}_3\text{-O}$ -Einheit wird auf die verbrückende V-O-Ce-Bindung der Phasengrenze zwischen VO_x und CeO_2 übertragen. Da dies formal der Übertragung eines Hydrid-Anions gleichzusetzen ist, werden in diesem Schritt zwei weitere Ce^{3+} -Kationen gebildet [10]. Das O-Atom, welches das Proton bindet, und die Ce^{3+} -Ionen sind räumlich ziemlich weit voneinander getrennt, aber es ist eine weitere Äußerung der Kooperativität zwischen VO_x und $\text{CeO}_2(111)$ (siehe auch Diskussion in [10]). Eine ähnlich weite Separation dieser „aktiven Zentren“ wurde bei der Bildung des Maleinsäureanhydrids aus Butan am Vanadiumpyrophosphat gefunden [72]. Die Simulation des TPD-Spektrums unter Zuhilfenahme der mittels DFT berechneten Aktivierungsbarrieren in verschiedenen Reaktionsmechanismen wird im unteren Teil von Abb. 4 gezeigt. Die simulierte rote Bande entspricht dem oben gezeigten Reaktionspfad und liegt bei einer Desorptionstemperatur von ca. 370 K. Dies stimmt mit dem beobachteten Peak, dem sog. α -Peak sehr gut überein. Die anderen simulierten Banden (grün und blau) entsprechen unterschiedlichen initialen Adsorptionsstrukturen und unterschiedlichen O-Atomen, die das H-Atom der CH_3 -Gruppe im Oxidationsschritt binden.

3.2 WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN H_2O UND CeO_2 -OBERFLÄCHEN

Die Attraktivität des Ce(IV)-oxids in der Katalyse an Festkörperoberflächen wurde schon im vorangegangenen Abschnitt erwähnt. Es sei an dieser Stelle ergänzt, dass zum Beispiel Nanopartikel des Ce(IV)-oxids im Wesentlichen in Richtung dreier unterschiedlich stabiler Oberflächenorientierungen wachsen können, abhängig von den Bedingungen in der Präparation [31, 73]. Es herrscht Konsens in Theorie [71, 74] und Experiment [75-76], dass die katalytische Aktivität des Ce(IV)-oxids erheblich von der Oberflächenorientierung abhängig ist. Mit anderen Worten, Morphologie beziehungsweise Form eines Partikels beeinflussen seine katalytische Aktivität maßgeblich. Dies ist im Prinzip auch auf andere Oxide übertragbar.

Wasser kann die Reaktivität von Oxidoberflächen ebenso stark beeinflussen. Die Reaktivität einer Oberfläche steht in direktem Bezug zu ihrer Stabilität, die durch die freie Oberflächenenergie beschrieben wird. Polare Wassermoleküle können durch Hydroxylierung ebenso polare, dadurch aber instabile Oberflächen stabilisieren. In diesem Zusammenhang sei die Arbeit von Jupille und Mitarbeitern genannt, welche die Abhängigkeit der thermodynamischen Stabilität von polaren und unpolaren MgO-Oberflächen unter Hydroxylierung ausgehend von niedrigen bis hohen Wasserpartialdrücken mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und DFT beleuchten [77].

Wir haben uns vor kurzem mit der Adsorption von Wasser auf der (111)- und der (100)-Oberfläche des Ce(IV)-oxids beschäftigt [78]. Diese Arbeit war aus den oben genannten,

grundlegenden Fragestellungen im Hinblick auf Aufklärung strukturspezifischer Adsorptionseigenschaften dieser beiden Oberflächen dieses wichtigen Materials motiviert. Außerdem konnte man sich das Auftreten zweier beobachteter TPD-Desorptionsbanden [79-80] bislang nicht erklären. Im oberen Teil von Abbildung 5 ist eine Wasser-Monoschicht auf der $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche gezeigt, darunter wird eine Monoschicht auf der $\text{CeO}_2(100)$ -Oberfläche gezeigt. Das alleine kann die TPD-Banden nicht erklären, aber die Abbildung verdeutlicht, dass fundamentale strukturelle Unterschiede in den Wasserschichten auftreten. Während sich auf der (111)-Oberfläche H_2O -Moleküle (teilweise dissoziiert) in einer amorphen Struktur anordnen, liegen auf der (100)-Oberfläche die Wasser-Moleküle strikt der kristallographischen Oberflächenstruktur folgend vor. Die Gitterkonstante der (100)-Oberfläche ist ähnlich der Gitterkonstante von Eis (I_h -Phase), was die Bildung dieser „quadratischen Eisphase“ begünstigt. Der Einfluss der Gitterkonstante der Oberfläche in der Wechselwirkung mit Wasser wurde in [81] und [82] besprochen. Zum Beispiel führt eine gute Übereinstimmung der Gitterkonstante von Eis und einer Oberfläche zu höheren Bindungsenergien. Die Bildung von geordneten Nanostrukturen wurde auch für metallische Substrate, wie der Cu(110)-Oberfläche [83] und anderen Oxidoberflächen ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ [84], $\text{CaO}(100)$ [85], $\text{MgO}(100)$ [13] und $\text{TiO}_2(110)$ [86]) beobachtet.

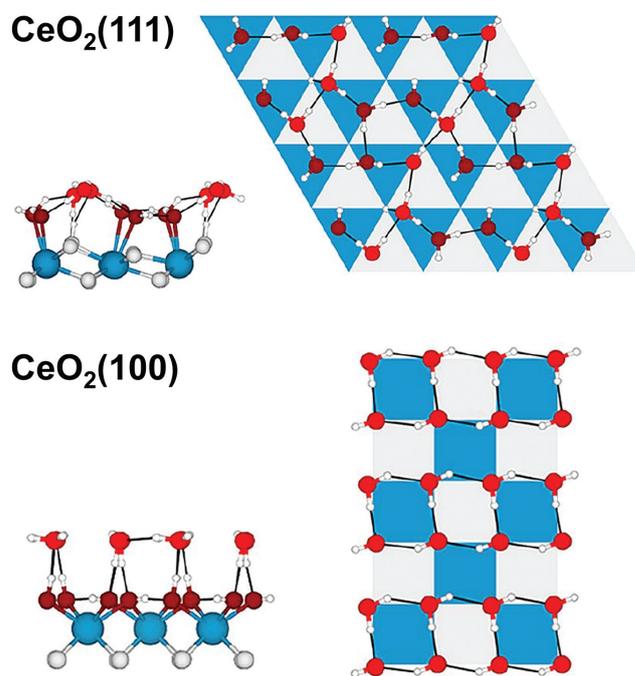


Abb. 5: Seitenansicht und Aufsicht der mittels DFT optimierten Strukturen der Wasser-Monolagen auf der $\text{CeO}_2(111)$ - und der $\text{CeO}_2(100)$ -Oberfläche. Abbildung mit freundlicher Genehmigung adaptiert nach [78]. Copyright (2017) American Chemical Society.

Für die Aufklärung der TPD-Banden ist es notwendig Bindungs- oder Adsorptionsenergien des Wassers, die mittels DFT berechnet werden können, zu betrachten. Es ist bemerkenswert, dass die mittlere Bindungsenergie eines Wassermoleküls auf der vollständig hydroxylierten $\text{CeO}_2(100)$ -Oberfläche in etwa gleich groß ist, wie die eines Wassermoleküls auf der reinen, nicht benetzten $\text{CeO}_2(111)$ -Oberfläche. Die Rechnungen erge-

ben einen Wert von ca. 56 kJ/mol pro Wassermolekül. Dieses Ergebnis stimmt mit dem durch Campbell und Sellers [87] mittels sog. Redhead-Analyse gewonnenen Wert für die Desorptionsbande bei ca. 200 K im Falle beider Oberflächen sehr gut überein. Die für die (111)-Oberfläche beobachtete Desorption bei 265 K (ca. 80 kJ/mol [87]) steht im Einklang mit der Bindungsenergie von Wasser-Dimeren. Wasserdimer-Bildung tritt im Falle anderer Metalloxydoberflächen auch ein, wie kürzlich durch Studien, die aus der Kombination von Experiment und Theorie hervorgingen, gezeigt werden konnte [14, 88-89].

3.3. WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN H₂O UND DER Fe₃O₄(111)-OBERFLÄCHE

Eisenoxide finden als aktive Komponenten von Feststoffkatalysatoren breite Anwendung [90], sie sind aber auch von einem geochemischen Standpunkt aus wichtig, denn sie zählen neben SiO₂, MgO und Al₂O₃ zu den am häufigsten anzutreffenden Metalloxiden in der Erdkruste [91]. Deswegen sind sie auch an der Bildung von Böden und Erdreich maßgeblich beteiligt. Dies geschieht durch natürliche Verwitterungsprozesse, in der Hauptsache durch den Kontakt mit Wasser (und den darin gelösten Substanzen) [92]. Die Transformation einzelner Eisenoxidphasen und die mögliche Bildung von Oxyhydroxiden bzw. die Auflösung der Oxide im Kontakt mit Wasser wird durch Hydratations- und Hydrolyse-Prozesse bestimmt. Die Strukturvielfalt dieser Oxidphasen ist groß, und ein Verständnis dieser Prozesse auf molekularem bzw. atomarem Niveau liegt kaum vor. Sicherlich spielen diese chemischen Reaktionen in Korrosionsprozessen, die jährlich Schäden von volkswirtschaftlicher Relevanz verursachen, eine eminente Rolle.

Im Rahmen des SFB 1109, der sich die oben erwähnte Thematik, nämlich Hydratation und Hydrolyse von Metalloxiden und die damit verbundene strukturellen Änderungen, zum Thema machte, wurde (unter anderem) die Adsorption von Wasser anhand von Dünnschichtmodellen des Fe₃O₄(111) experimentell wie auch theoretisch untersucht. Aus der Zusammenarbeit mehrerer Teilprojekte des SFBs ging jüngst eine umfassende Arbeit hervor, die TPD, Mikrokolorimetrie, IRAS und DFT miteinander kombiniert, um dem oben genannten Ziel möglichst nahe zu kommen [14-15].

Wie schon im Falle des Ce(IV)-oxids diskutiert, wurde auch auf die Fe₃O₄(111)-Oberfläche nach kontrollierter Adsorption von Wasser mittels Molekularstrahl thermische Desorptionsspektroskopie angewendet. Hinzukommt, dass während des Aufheizens der Probe mit einem Temperaturgradienten von 3 K/s, auch LEED (engl., *low energy electron diffraction*) zum Einsatz kam, um eventuell langreichweitig geordnete Strukturen in der Wasserschicht zu detektieren. In der Tat konnte ein (2x2)-Diffraktionsmuster beobachtet werden, das mit steigender Temperatur (geringer werdender Wasserbedeckung) wieder in das (1x1)-Muster des Substrats zurückfiel. Natürlich stellt sich unmittelbar die Frage nach den strukturellen Eigenschaften dieser Wasserschicht und natürlich jene nach der Triebfeder zur Bildung dieser Struktur. Ein wichtiger Punkt in der Beobachtung dieses Phänomens ist die eingesetzte Heizrate. Es ist denkbar, dass bei zu hohen Heizraten die Ausbildung die-

ser geordneten Strukturen ausbleibt, da ausgeprägte dynamische Effekte der Ordnung entgegenwirken können.

In einem Temperaturbereich von ca. 200 bis 255 K wurden drei scharfe Desorptionsbanden mittels Massenspektrometrie beobachtet [14]. Wir konnten mittels DFT-Rechnungen, genauer mittels der durch DFT gewonnenen Wasserstrukturen auf der Fe₃O₄(111)-(2x2)-Oberfläche, ein konsistentes Bild zur Interpretation des TPD-Spektrums gewinnen. Abbildung 6 zeigt die wichtigsten dieser Strukturen in Aufsicht. Der unterschiedliche Grad an Vernetzung durch H-Brückenbindungen liefert zwei verschiedene Struktur motive. Die obere Reihe in Abb. 6 zeigt die Strukturen 6^{cl}, 7^{cl} und 8^{cl}. Sie entsprechen 6, 7 und 8 H₂O-Molekülen, die auf der Fe₃O₄(111)-(2x2)-Oberfläche adsorbiert sind. Das Superskript „cl“ weist auf den Umstand hin, dass eher clusterähnliche Strukturen mit einer bestimmten Zahl an Dimeren, wie sie zum Beispiel in Struktur 6^{cl} erkennbar sind, oder Trimeren (siehe 8^{cl}) vorliegen.

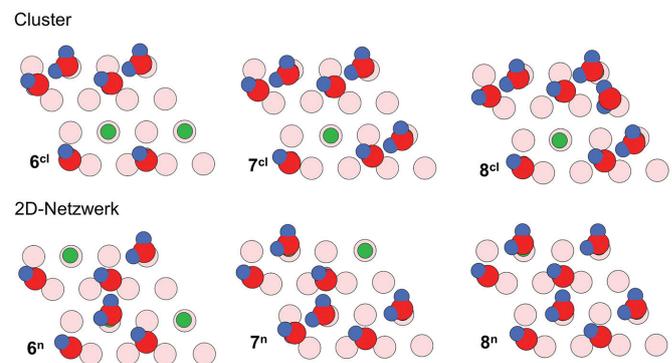
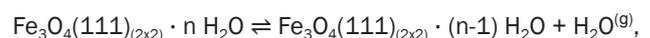


Abb. 6: Auswahl wesentlicher Strukturen von auf der Fe₃O₄(111)-Oberfläche adsorbierten Wassermolekülen. Dargestellt werden zwei Strukturfamilien basierend auf (2x2)-Superzellen (in Draufsicht). Die oberen drei Strukturen (6^{cl}, 7^{cl}, 8^{cl}) bilden clusterähnliche, nicht zweidimensional vernetzte Strukturen, die unteren drei (6ⁿ, 7ⁿ, 8ⁿ) stellen durch H-Brückenbindungen zweidimensional vernetzte Strukturen dar. Farbcode: O-Atome der Oberfläche sind rosa, O-Atome des Wassers sind rot, H-Atome des Wassers (inklusive terminaler OH) sind blau und H-Atome (Protonen) von Oberflächen-OH-Gruppen sind grün.

Im Gegensatz dazu stehen die Strukturen 6ⁿ, 7ⁿ und 8ⁿ, die ein aus H-Brückenbindungen bestehendes 2D Netzwerk bilden (Superskript „n“ steht für Netzwerk). Sie sind in der unteren Reihe von Abb. 6 abgebildet. Eine Analyse der mittels DFT berechneten Reaktionsenergien zur Desorption eines einzelnen Wassermoleküls ergibt, dass man ausgehend von den in Abb. 6 gezeigten Strukturen Desorptionsenergien erhält, die in drei unterschiedliche Energiebereiche fallen. Desorbiert ein Molekül ausgehend von Struktur 8^{cl} und bildet sich 7ⁿ, so erhält man gemäß der folgenden Reaktionsgleichung,



eine Desorptionsenergie von 40 kJ/mol (siehe Tab. 1). Dieser Wert ändert sich nicht wesentlich, wenn man zum Beispiel von einer H₂O-Monoschicht gebildet aus 11 Molekülen auf der Fe₃O₄(111)-(2x2)-Oberfläche ausgeht und sich dabei Struktur 8^{cl} bildet. In diesem Fall beträgt die Desorptionsenergie 45 kJ/mol (pro Molekül).

Tab. 1: Desorptionsenergien (DFT) eines H₂O-Moleküls auf der Fe₃O₄(111)-Oberfläche in kJ/mol.

Edukt	→	Produkt	ΔE_{des}
11		8^{cl}	45 ^a
8^{cl}		7ⁿ	40
8^{cl}		7^{cl}	58
7^{cl}		6^{cl}	56
7ⁿ		6^{cl}	74
8ⁿ		7ⁿ	82
7ⁿ		6ⁿ	93

^a Mittlere Desorptionsenergie pro Molekül.

Weitere Desorptionsenergien ausgehend von den Strukturen **8^{cl}** und **7^{cl}** fallen in einen Bereich um 60 kJ/mol, und ein dritter Bereich (siehe Tab. 1) von ca. 80 kJ/mol wird durch Desorption aus **7ⁿ** unter Bildung der clusterähnlichen Struktur **6^{cl}** und der Bildung von **7ⁿ** ausgehend von **8ⁿ** beschrieben. Ohne den Anspruch zu erheben, die Komplexität der Reaktionsverläufe eines TPD-Experiments in ihrer Gesamtheit beschreiben zu wollen, so stimmen diese drei Energiebereiche doch gut mit den beobachteten Desorptionsbarrieren von 50, 57 und 65 kJ/mol überein [15]. Des Weiteren ist es wichtig zu erwähnen, dass mit zunehmendem Wasser-Bedeckungsgrad, Netzwerkstrukturen im Vergleich zu clusterähnlichen Strukturen thermodynamisch stabiler sind. Dies wurde im Detail in [14] diskutiert und kann durch die vermehrte Zahl an H-Brückenbindungen erklärt werden. Struktur **7ⁿ** nimmt hier eine übergeordnete Rolle ein und ist in Abb. 7 explizit dargestellt. Sie stellt die für diesen Bedeckungsgrad stabilste gefundene Struktur dar und erfüllt die mittels LEED beobachtete (2x2)-Symmetrie.

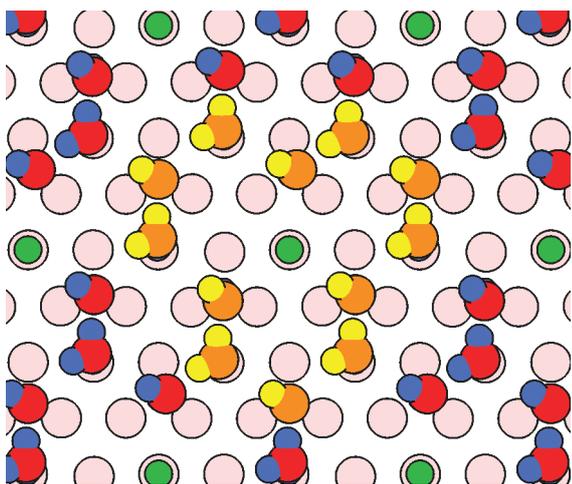


Abb. 7: Ausschnitt der Fe₃O₄(111)-Oberfläche in Draufsicht mit der ringförmigen Wasserstruktur **7ⁿ**. Der sich über (2x2)-Einheitszellen erstreckende Ring ist der Klarheit halber in Orange (O-Atome) und Gelb (H-Atome) dargestellt. Übriger Farbcode wie in Abb. 6. Eine (2x2)-Einheitszelle wird z.B. durch vier grüne Punkte (Oberflächen-OH) aufgespannt.

Weitere Übereinstimmungen zwischen Experiment und Theorie in diesem Zusammenhang wurden mit den kürzlich publizierten IRAS-Ergebnissen erzielt. Mithilfe von Molekularstrahlexperimenten konnte bei einer Adsorptionstemperatur von 200 K der Bedeckungsgrad systematisch „pro Puls“ erhöht werden. Die experimentell erzielten Bedeckungen entsprechen ziemlich genau

jenen der mittels DFT berechneten Strukturen (Abb. 6). Die mit 16 cm⁻¹ berechnete Rotverschiebung der Wellenzahl, die für die terminale OH-Streckschwingung unter vermehrter Zunahme von H-Brückenbindungen typisch ist (siehe auch [93]) stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert von 12 cm⁻¹ überein. Die aus der anfänglichen Dissoziation von H₂O-Molekülen hervorgehenden OH-Gruppen, die durch Protonierung der Oberflächensauerstoffatome gebildet werden, werden um 5 cm⁻¹ zu höheren Energien hin verschoben. Auch in diesem Fall stimmen beobachteter Wert und DFT-Ergebnis sehr gut überein. Da hier nur ausgewählte Ergebnisse umrissen werden können, sei auf die ausführliche Schilderung aller Experimente, wie zum Beispiel jene zur Isotopenmarkierung, in [15] verwiesen.

4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In diesem Beitrag wurde an einigen Beispielen gezeigt, wie DFT-Rechnungen und Experiment bei der Untersuchung von Fragen der Katalyse an komplexen Festkörperoberflächen zusammenwirken können. Es wurden ausgewählte experimentelle Befunde zur oxidativen Dehydrierung von Methanol an VO₂-Monomeren auf der CeO₂(111)-Oberfläche diskutiert. Messergebnisse, die durch thermische Desorption erhalten wurden, können nun aufgrund von Berechnungen und Simulationen verstanden werden. Kooperative Effekte an der Feststoffphasengrenze zwischen Vanadiumoxid und Cerdioxid bewirken eine erhöhte Reaktivität des geträgerten Katalysators, im Vergleich zu reinem Trägermaterial und reinem Vanadiumoxid. Anhand der Beispiele zur Adsorption von Wasser auf morphologisch unterschiedlichen Cerdioxid-Oberflächen konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenstruktur maßgeblich für die Bildung einer bestimmten Struktur in der Wasserschicht verantwortlich ist. Für Wasser auf CeO₂(111) und (100), wie auch für Wasser auf Fe₃O₄(111) konnten experimentelle Befunde aus Messungen mittels thermischer Desorption eindeutig erklärt werden.

Aktuell interessieren uns Fragestellungen, die auch optisch angeregte Zustände von Vanadiumoxiden involvieren. Ebenso beschäftigen wir uns mit aktuellen Problemen zur CO₂-Fixierung, worin Metall-Dopanden auf Oxidoberflächen eine vielversprechende Rolle zu spielen scheinen. Nur ein sich ergänzendes Zusammenspiel zwischen Experiment und Theorie wird diese Fragestellungen beantworten können.

DANKSAGUNG

Ich möchte mich bei Prof. Joachim Sauer (Humboldt-Universität zu Berlin) für die langjährige Zusammenarbeit und für seine Unterstützung aufrichtig bedanken. Des Weiteren gilt mein herzlicher Dank Prof. Hans-Joachim Freund (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin) für zahlreiche Kooperationen. Gleichzeitig möchte ich an dieser Stelle meine langjährigen Mitarbeiter Dr. Thomas Kropp, Dr. Christopher Penschke und Xiaoke Li dankend erwähnen. Die finanzielle Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 1109, Molekulare Einblicke in Metalloxid-Wasser-Systeme: Strukturelle Evolution, Grenzflä-

chen und Auflösung, soll hier in großer Wertschätzung erwähnt sein. Außerdem möchte ich der COST-Aktion CM1104, Reducible Oxide Chemistry, Structure and Functions, herzlich für die Unterstützung danken. Die großzügige Unterstützung durch den Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen in Berlin und Hannover, HLRN, wird ebenso dankend erwähnt.

LITERATUR

- [1] J. Sauer, C-H Bond Activation by Transition Metal Oxides. In *Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis*, K. Morokuma; Musaev, D. G., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2008; pp 231-244.
- [2] J. Sauer und H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **145** (2015) 109.
- [3] S. Svelle, C. Tuma, X. Rozanska, T. Kerber und J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 816.
- [4] J. A. Boscoboinik, X. Yu, E. Emmez, B. Yang, S. Shaikhutdinov, F. D. Fischer, J. Sauer und H. J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 13547.
- [5] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 3465.
- [6] I. L. C. Buurmans und B. M. Weckhuysen, *Nat. Chem.* **4** (2012) 873.
- [7] G. Deo, I. E. Wachs und J. Haber, *Crit. Rev. Surf. Chem.* **4** (1994) 141.
- [8] M. A. Banares, M. V. Martinez-Huerta, X. Gao, J. L. G. Fierro und I. E. Wachs, *Catal. Today* **61** (2000) 295.
- [9] M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Popa, J. Sauer, H. L. Abbott, A. Uhl, M. Baron, D. Stacchiola, O. Bondarchuk, S. Shaikhutdinov und H.-J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 2345.
- [10] T. Kropp, J. Paier und J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 14616.
- [11] T. Kropp und J. Paier, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 23690.
- [12] H. Pines und W. O. Haag, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2471.
- [13] R. Włodarczyk, M. Sierka, K. Kwapien, J. Sauer, E. Carrasco, A. Aumer, J. F. Gomes, M. Sterrer und H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 6764.
- [14] F. Mirabella, E. Zaki, F. Ivars-Barceló, X. Li, J. Paier, J. Sauer, S. Shaikhutdinov und H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 1409; **130** (2018) 1423.
- [15] E. Zaki, F. Mirabella, F. Ivars-Barceló, J. Seifert, S. Carey, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, X. Li, J. Paier und J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2018) DOI: 10.1039/C8CP02333F.
- [16] C. Ruberto, Y. Yourdshahyan und B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 195412.
- [17] A. Kiejna, T. Pabisiak und S. W. Gao, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 4207.
- [18] V. E. Henrich und A. P. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*; Cambridge University Press: Cambridge, 1994.
- [19] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) 1010.
- [20] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell University Press, 1960.
- [21] J. C. Conesa, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 22718.
- [22] R. P. Blum, H. Niehus, C. Hucho, R. Fortrie, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, S. Shaikhutdinov und H. J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 226103.
- [23] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70** (1998) 1039.
- [24] D. B. McWhan und T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969) 887.
- [25] D. B. McWhan, T. M. Rice und J. P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.* **23** (1969) 1384.
- [26] H. J. Freund, H. Kuhlenbeck und V. Staemmler, *Rep. Prog. Phys.* **59** (1996) 283.
- [27] S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, X. G. Wang, H. Over und W. Weiss, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 11062.
- [28] S. K. Shaikhutdinov, Y. Joseph, C. Kuhrs, W. Ranke und W. Weiss, *Faraday Discuss.* **114** (1999) 363.
- [29] F. E. Feiten, J. Seifert, J. Paier, H. Kuhlenbeck, H. Winter, J. Sauer und H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 216101.
- [30] F. E. Feiten, H. Kuhlenbeck und H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 22961.
- [31] J. Paier, C. Penschke und J. Sauer, *Chem. Rev.* **113** (2013) 3949.
- [32] P. Mars und D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **3, Supplement 1** (1954) 41.
- [33] G. N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G. P. Petrova, N. Tsud, T. Skala, A. Bruix, F. Illas, K. C. Prince, V. Matolin, K. M. Neyman und J. Libuda, *Nat. Mater.* **10** (2011) 310.
- [34] J. L. Lu, J. Weissenrieder, S. Kaya, H. J. Gao, S. Shaikhutdinov und H. J. Freund, *Surf. Rev. Lett.* **14** (2007) 927.
- [35] B. Beck, M. Harth, N. G. Hamilton, C. Carrero, J. J. Uhrich, A. Trunschke, S. Shaikhutdinov, H. Schubert, H.-J. Freund, R. Schlögl, J. Sauer und R. Schomäcker, *J. Catal.* **296** (2012) 120.
- [36] Y. Romanyshyn, S. Guimond, D. Göbke, J. M. Sturm, H. Kuhlenbeck, J. Döbler, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer und H. J. Freund, *Top. Catal.* **54** (2011) 669.
- [37] J. M. Sturm, D. Göbke, H. Kuhlenbeck, J. Döbler, U. Reinhardt, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer und H. J. Freund, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 3290.
- [38] D. Göbke, Y. Romanyshyn, S. Guimond, J. M. Sturm, H. Kuhlenbeck, J. Döbler, U. Reinhardt, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer und H. J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 3695.
- [39] H. J. Freund, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 9384.
- [40] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133.
- [41] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski und M. Levy, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 3764.
- [42] M. J. Gillan, *Contemp. Phys.* **38** (1997) 115.
- [43] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*; Wiley: Chichester, 2002.
- [44] J. Sauer, *Chem. Rev.* **89** (1989) 199.
- [45] J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone und V. R. Saunders, *Chem. Rev.* **94** (1994) 2095.
- [46] A. M. Burow, M. Sierka, J. Döbler und J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 174710.
- [47] G. Piccini, M. Alessio, J. Sauer, Y. Zhi, Y. Liu, R. Kolvenbach, A. Jentys und J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 6128.
- [48] J. Noga, W. Kutzelnigg und W. Klopper, *Chem. Phys. Lett.* **199** (1992) 497.
- [49] W. Klopper und C. C. M. Samson, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 6397.
- [50] W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-No und E. F. Valeev, *Int. Rev. Phys. Chem.* **25** (2006) 427.

- [51] M. Saitow, U. Becker, C. Riplinger, E. F. Valeev und F. Neese, *J. Chem. Phys.* **146** (2017) 164105.
- [52] J. P. Perdew, *MRS Bulletin* **38** (2013) 743.
- [53] J. P. Perdew und K. Schmidt, Jacob's Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy. In *Density Functional Theory and Its Application to Materials*, Van-Doren, V.; VanAlsenoy, C.; Geerlings, P., Eds. Amer Inst Physics: Melville, 2001; Vol. 577, pp 1-20.
- [54] J. Paier, *Catal. Lett.* **146** (2016) 861.
- [55] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*; Imperial College Press: London, 2002.
- [56] Y.-C. Zhang, Z. Li, L. Zhang, L. Pan, X. Zhang, L. Wang, A. Fazal e und J.-J. Zou, *Appl. Catal., B* **224** (2018).
- [57] G. Deo und I. E. Wachs, *J. Catal.* **146** (1994) 323.
- [58] I. E. Wachs, *Dalton Trans.* **42** (2013) 11762.
- [59] I. E. Wachs, G. Deo, M. V. Juskelis und B. M. Weckhuysen, Methanol Oxidation. In *Dynamics of Surfaces and Reaction Kinetics in Heterogeneous Catalysis*, Froment, G. F.; Waugh, K. C., Eds. Elsevier: Amsterdam, 1997; pp 305-314.
- [60] I. E. Wachs und B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal., A* **157** (1997) 67.
- [61] I. E. Wachs, Y. Chen, J.-M. Jehng, L. E. Briand und T. Tanaka, *Catal. Today* **78** (2003) 13.
- [62] I. E. Wachs, *Catal. Today* **100** (2005) 79.
- [63] M. Baron, H. Abbott, O. Bondarchuk, D. Stacchiola, A. Uhl, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano und J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 8006.
- [64] J. Paier, T. Kropp, C. Penschke und J. Sauer, *Faraday Discuss.* **162** (2013) 233.
- [65] C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano und J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 7399; **116** (2012) 18572 (Erratum).
- [66] C. Penschke, J. Paier und J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 5274.
- [67] J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman und G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 234102.
- [68] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber und J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 154709; **125** (2006) 249901 (Erratum).
- [69] T. Kropp, J. Paier und J. Sauer, *J. Catal.* **352** (2017) 382.
- [70] A. Beste, D. R. Mullins, S. H. Overbury und R. J. Harrison, *Surf. Sci.* **602** (2008) 162.
- [71] M. Capdevila-Cortada, M. García-Melchor und N. López, *J. Catal.* **327** (2015) 58.
- [72] M.-J. Cheng und W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 4600.
- [73] D. R. Mullins, *Surf. Sci. Rep.* **70** (2015) 42.
- [74] T. Kropp und J. Paier, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 23021.
- [75] M. J. Li, Z. L. Wu und S. H. Overbury, *J. Catal.* **306** (2013) 164.
- [76] V. Gianvito, C. Sara, K. Frank, T. Alessandro und P. R. Javier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 12069.
- [77] P. Geysersmans, F. Finocchi, J. Goniakowski, R. Hacquart und J. Jupille, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 2228.
- [78] T. Kropp, J. Paier und J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 21571.
- [79] M. A. Henderson, C. L. Perkins, M. H. Engelhard, S. Thevuthasan und C. H. F. Peden, *Surf. Sci.* **526** (2003) 1.
- [80] D. R. Mullins, P. M. Albrecht, T.-L. Chen, F. C. Calaza, M. D. Biegalski, H. M. Christen und S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 19419.
- [81] P. A. Thiel und T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **7** (1987) 211.
- [82] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **46** (2002) 1.
- [83] J. Carrasco, A. Michaelides, M. Forster, S. Haq, R. Raval und A. Hodgson, *Nat. Mater.* **8** (2009) 427.
- [84] P. Thissen, G. Grundmeier, S. Wippermann und W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 245403.
- [85] X. Zhao, X. Shao, Y. Fujimori, S. Bhattacharya, L. M. Ghiringhelli, H.-J. Freund, M. Sterrer, N. Nilius und S. V. Levchenko, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 1204.
- [86] J. Lee, D. C. Sorescu, X. Deng und K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. Lett.* **4** (2013) 53.
- [87] C. T. Campbell und J. R. V. Sellers, *Chem. Rev.* **113** (2013) 4106.
- [88] B. Meyer, D. Marx, O. Dulub, U. Diebold, M. Kunat, D. Langenberg und C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 6642; **116** (2004) 6809.
- [89] P. Dementyev, K.-H. Dostert, F. Ivars-Barceló, C. P. O'Brien, F. Mirabella, S. Schauer mann, X. Li, J. Paier, J. Sauer und H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** (2015) 13942.
- [90] W. Weiss und W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* **70** (2002) 1.
- [91] https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_elements_in_Earth%27s_crust (Abfragedatum 04.06.2018).
- [92] W. H. Casey, J. F. Banfield, H. R. Westrich und L. McLaughlin, *Chem. Geol.* **105** (1993) 1.
- [93] C. Yang, F. Bebensee, A. Nefedov, C. Wöll, T. Kropp, L. Komissarov, C. Penschke, R. Moerer, J. Paier und J. Sauer, *J. Catal.* **336** (2016) 116.