

Nanokristalle mit ungewöhnlichen Formen – eine vielversprechende Katalysatorklasse

Yujie Xiong, Benjamin J. Wiley und Younan Xia*

Stichwörter:

Elektrochemie · Formkontrolle · Nanokristalle · Oxidationen · Platin

Ein wichtiger Aspekt der Edelmetall-Nanokristalle sind ihre faszinierenden großen- und formabhängigen Eigenschaften. Da es mittlerweile möglich ist, solche speziellen Eigenschaften maßzuschneidern, versprechen sie vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der Optik, Elektronik, Informationsspeicherung, biologischen Markierung, Bildgebung und oberflächenverstärkten Raman-Streuung (Surface-enhanced Raman scattering, SERS). Außerdem werden Edelmetall-Nanokristalle schon lange für die Katalyse vieler organischer und anorganischer Reaktionen genutzt.^[1] Edelmetall-Nanokristalle sind wegen der hohen Aktivität ihrer Oberflächenatome, die aus großen Oberfläche/Volumen-Verhältnissen und großen Oberflächenenergien resultiert, attraktive Kandidaten für einen Einsatz als Katalysatoren.^[2] Sie werden als Katalysatoren z.B. bei Oxidationen, Kreuzkupplungen, Elektronentransfers oder Hydrierungen verwendet.^[1,2] Pt-Nanokristalle leisten als aktive Komponenten in katalytischen Konvertern bereits einen Beitrag zur Verringerung umweltschädlicher Fahrzeugabgase. Der zukünftige Einsatz von Brennstoffzellen, um die Abhängigkeit von Benzin und den Ausstoß von Treibhausgasen zu verringern, hängt zudem von der Entwicklung hochleistungsfähiger Pt-Nanokristalle für die Elektrokatalyse ab.^[3]

Die Katalyse erfordert ein fein verteiltes Edelmetall. Größe und Form der Nanokristalle sind hierbei entscheidend und müssen gesteuert werden, um die Aktivität zu maximieren. Über die Kontrolle seiner Form sollten sich die Eigenschaften eines Nanokristalls am besten beeinflussen lassen. So können die Reaktivität und Selektivität des Nanokatalysators durch die Kontrolle seiner Form, die die Zahl der Kanten- und Eckatome bestimmt, maßgeschneidert werden.^[2] In einer neuen Arbeit setzten El-Sayed und Narayanan die katalytische Aktivität von Pt-Nanokristallen zur Zahl der Oberflächenatome in Beziehung. Dabei erwies sich, dass der

Schlüssel zur Verbesserung der katalytischen Leistung in einer hohen Zahl von Kanten- und Eckatomen liegt.^[2a] Diese Studie beschränkte sich ausschließlich auf Kristallformen mit {111}- und {100}-Flächen. Gemeinhin haben Flächen mit hohen Indices eine höhere Dichte an ungesättigten atomaren Stufen, Kanten und Ecken, die als aktive Zentren für das Brechen chemischer Bindungen wirken können. Studien an Einkristalloberflächen von Platin haben gezeigt, dass die katalytische Aktivität von Flächen mit hohen Indices viel größer ist als jene von gewöhnlichen, stabilen Flächen mit niedrigen Indices wie {111} und {100}.^[4] Die katalytische Aktivität ließe sich noch weiter erhöhen, falls es gelänge, Formen herzustellen, die solche Flächen mit hohen Indices aufweisen. Ein Auswahlkriterium für einen exzellenten Nanokatalysator ist also die Maximierung von Flächen mit hohen Indices und vielen Ecken- und Kantenplätzen.

Die häufigsten Formen der kubisch-flächenzentrierten (fcc)-Metalle, {111} und {100}, sind durch einen geringeren Anteil von Ecken- und Kantenplätzen gekennzeichnet (Abbildung 1). Das Auftreten solcher Kristallformen resultiert aus der Minimierung der Oberflächenenergie. Die Abfolge der den unterschiedlichen Kristallflächen zugeordneten Oberflächenenergien ist im Allgemeinen $\gamma_{\{111\}} < \gamma_{\{100\}} \ll \gamma_{\{110\}} \ll \gamma_{\{hkl\}}$; {hkl} steht hier für Flächen mit hohen Indices, bei denen mindestens ein Index (h, k oder l) einen Wert von zwei oder größer hat.^[5] Da während des Wachstums Flächen mit niedrigen Indices auf Kosten von Flächen mit hohen Indices vergrößert werden, verschwinden diese während des Wachs-

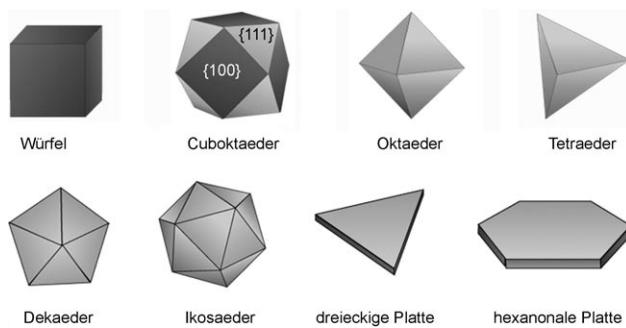


Abbildung 1. Konventionelle Formen kubisch-flächenzentrierter (fcc)-Metalle mit {100}- und/oder {111}-Flächen. Die {100}- und {111}-Flächen wurden schwarz bzw. grau eingefärbt.

[*] Dr. Y. Xiong, Prof. Y. Xia
Department of Chemistry
University of Washington
Seattle, WA 98195 (USA)
Fax: (+1) 206-685-8665
E-Mail: xia@chem.washington.edu

Dr. B. J. Wiley
Department of Chemical Engineering
University of Washington
Seattle, WA 98195 (USA)

tums von der Kristalloberfläche. Die Thermodynamik (d.h. die Wulff-Konstruktion^[6]) lässt erwarten, dass sich die Atome im Vakuum zusammenlagern und zu Cuboktaedern mit {111}- und {100}-Flächen wachsen, um eine Minimierung der Gesamtoberflächenenergie zu erreichen.^[6,7] Bei der Herstellung aus einer Lösung kann sich die Rangfolge der Gibbs-Energien aufgrund von Wechselwirkungen von Reagentien oder Verunreinigungen mit der Metalloberfläche allerdings ändern, sodass die Oberflächenenergien andere Kristallformen (wie Oktaeder, Würfel und Tetraeder) begünstigen.^[8–10]

Weiterhin sind in kleinen Kristallen auch Zwillingsbildungen mit einer Spiegelebene (bestehend aus einer atomaren Monoschicht) als zwillingsbildendem Element möglich. Die mit der Zwillingsbildung verbundene zusätzliche Spannungsenergie wird mehr als ausgeglichen durch die Abnahme der Oberflächenenergie, die sich aus der Maximierung der Oberflächenbedeckung mit {111}-Flächen ergibt.^[11] Solche verzwilligten Nanokristalle sind normalerweise dekaedrisch oder ikosaedrisch und haben eine kleine Oberfläche.^[12]

Außer den genannten Formen gibt es auch Plattenmorphologien (dreieckig, hexagonal und kreisförmig) von Nanokristallen mit {111}- und {100}-Flächen, wobei die Ober- und Unterseiten aus {111}-Flächen bestehen. Platten entstehen durch anisotropes Wachstum, das normalerweise durch Stapelfehler oder Zwillingsbildung verursacht wird. Trotz ihrer inneren Spannung und relativ hohen Gesamtoberflächenenergie lassen sich Platten kinetisch kontrolliert in hohen Ausbeuten herstellen.^[13] Es gibt verschiedene Herstellungsmethoden für Nanokristalle der fcc-Metalle Pt, Ag, Pd und Au mit solchen konventionellen Kristallformen.^[7–10,12,13]

Edelmetallmineralien findet man aber auch in ungewöhnlichen Kristallformen, die Flächen mit hohen Indices aufweisen. Der klassische „Atlas der Krystallformen“ des Mineralogen Victor Goldschmidt (1853–1933) enthält mit dem {hk0}-Tetrakisixxaeder, dem {hkk}-Trapezoeder, dem {hhf}-Trisoktaeder und dem {hkl}-Hexakisoktaeder (Abbildung 2, $h > k > l$) vier typische Einkristallformen dieser Art.^[14] Das Tetrakisixxaeder (THH) mit O_h -Symmetrie hat 24 {hk0}-Flächen mit hohen Indices und kann als Würfel beschrieben werden, dessen Flächen allesamt durch jeweils eine Pyramide mit quadratischer Grundfläche überdeckt sind. THHs sind in der Nanomaterialforschung ungewöhnlich, finden sich aber häufiger bei Au-, Ag- und Cu-Mineralien.

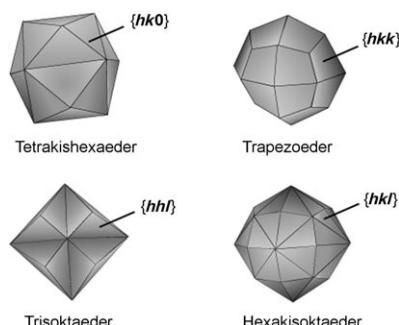


Abbildung 2. Ungewöhnliche Formen von fcc-Metallen mit Flächen mit hohen Indices. Die Millerschen Indices $\{hkl\}$ folgen der Ordnung $h > k > l$.

1973 wurde ein feines THH in der Goldmine Morro Velho in Nova Lima, Brasilien, entdeckt.^[15] Feine Einkristall-THHs und verzwilligte THHs wurden später auch in der Zapata-Goldmine in Venezuela gefunden.^[15] Da diese Formen Flächen mit hohen Indices und viele Kanten und Ecken aufweisen, sind sie ideale Kandidaten für die Katalyse. Allerdings ist eine Synthese von Nanokristallen mit einer solch außergewöhnlichen Form wegen ihrer relativ hohen Oberflächenenergie schwierig.

Ein Durchbruch auf diesem Gebiet gelang kürzlich Sun, Wang und Mitarbeitern:^[16] Sie synthetisierten THH-Nanokristalle aus Pt durch die Anwendung eines Rechteckpotentials (einer Pulssequenz, bei der sich reduzierende und oxidierende Potentiale mit einer Frequenz von 10 Hz abwechseln) auf polykristalline Pt-Kugeln von 70 nm Durchmesser (auf einem Substrat aus glasartigem Kohlenstoff) in Gegenwart von Ascorbinsäure und Schwefelsäure (Abbildung 3). Dabei konnte der Durchmesser der THH-Nanokristalle zwischen 20 und 240 nm maßgeschneidert werden, indem man

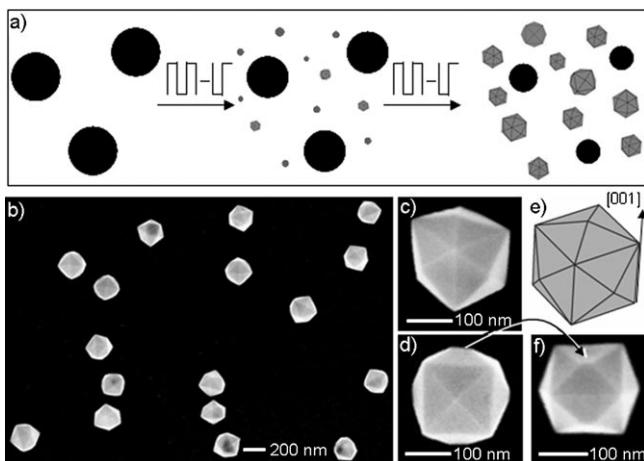


Abbildung 3. a) Elektrochemische Herstellung von Pt-Tetrakisixxaedern (Pt-THHs) aus Nanokugeln. Unter dem Einfluss des Rechteckpotentials können Pt-THHs gebildet werden, die auf Kosten sphärischer Partikel wachsen. b) REM-Aufnahme der Pt-THHs bei geringer Vergrößerung. c, d) REM-Aufnahmen (bei starker Vergrößerung) eines Pt-THH-Nanokristalls entlang verschiedener Orientierungen, aus denen die THH-Form deutlich wird. e) Geometrisches Modell eines idealen THH. f) REM-Aufnahme (bei starker Vergrößerung) eines Pt-THH-Nanokristalls mit nicht perfekten Ecken (durch den Pfeil markiert), die sich aus der verschiedenen Größe zusammenstoßender Flächen ergeben. (Wiedergabe aus Lit. [16] mit Genehmigung. Copyright 2007, American Association for the Advancement of Science (AAAS).)

die Zahl der Zyklen variierte, in denen die Probe dem Rechteckpotential ausgesetzt war. Die Untersuchung durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie ergab, dass die THH-Nanokristalle {730}-, {210}- und/oder {520}-Flächen aufweisen. Überraschend ist, dass diese hochenergetischen Oberflächen mit ihren vielen freien Bindungsstellen und atomaren Stufen auf der Nanometerebene noch bei einer Temperatur von 800 °C stabil blieben.

Die Autoren vermuteten, dass die elektrochemische Behandlung für die Bildung von Oberflächen mit hohen Indices ausschlaggebend sei. Die einander abwechselnden Synthesesteps

schritte mit positivem und negativem Potential sind durch eine Adsorption bzw. Desorption von Sauerstoff auf Pt gekennzeichnet. Bei dieser Methode wird die Bildung von Oxid oder Hydroxid auf der Oberfläche des Nanokristalls wahrscheinlicher, was einen wichtigen Unterschied zu anderen Synthesemethoden darstellt. Da es auf Flächen mit hohen Indices viele freie Bindungsstellen und atomare Stufen gibt, können die Pt-Atome auf der Oberfläche leicht Pt-O-Bindungen mit dem Sauerstoff eingehen. Diese Bindung ist reversibel, sodass es zu keiner Strukturveränderung während des elektrochemischen Zyklus kommt. Im Unterschied dazu sind {111}- und {100}-Flächen glatt, sodass Sauerstoffatome ins Gitter diffundieren und dabei Pt-Atome ersetzen. Die Desorption der Sauerstoffatome aus dem Gitter zerstört die geordnete Oberflächenstruktur. Das Resultat ist, dass nur Oberflächen mit hohen Indices die elektrochemische Behandlung überstehen können.

Dieser Mechanismus liefert eine Erklärung, weshalb sich durch die elektrochemische Behandlung die Flächen mit hohen Indices auf der Oberfläche von Nanokristallen vergrößern können. Er erklärt jedoch nicht die große Stabilität dieser Reaktionsprodukte bei 800 °C. Nach unserer Meinung könnte die Antwort hierauf sein, dass während der elektrochemischen Behandlung leicht ein Oxid oder Hydroxid auf Oberflächen mit hohen Indices entsteht. Die Adsorption solcher Verunreinigungen könnte zu einer signifikanten Änderung der Oberflächenenergie von Pt führen, infolge derer die THH-Form energetisch bevorzugt ist. Weiterhin könnten Ascorbinsäure und andere Spezies bevorzugt an Flächen mit hohen Indices (wegen deren freien Bindungsstellen) oder an atomare Stufen adsorbiert werden, was zu einer Abnahme der Oberflächenenergie dieser Flächen führen würde. Diese Veränderung der Oberflächenenergie scheint der wichtigste Grund für die außergewöhnliche Stabilität dieser ungewöhnlichen Formen zu sein.

Wie vorhergesagt, sind die Pt-THHs wesentlich aktiver als Pt-Nanopartikel ohne Formkontrolle. Die Pt-THHs waren bei der Oxidation von Ethanol pro Oberflächeneinheit bis zu 200 % effizienter als ein kommerzieller Pt/C-Katalysator mit Teilchen von 3.2 nm Durchmesser (E-TEK Inc.); bei der Oxidation von Ameisensäure waren sie gar bis zu 400 % effizienter. Die Oberflächenatome der Nanokatalysatoren sind häufig derart aktiv, dass sich Größe und Form der Katalysatoren während der katalytischen Reaktion verändern. Im Fall der Pt-THHs ermöglicht die ungewöhnliche chemische Stabilität die Erhaltung der Form nach der Katalyse sowie eine anschließende Rückgewinnung für weitere katalytische Reaktionen. Diese außergewöhnliche Stabilität verdient eine weitergehende Untersuchung.

Durch die Kontrolle ihrer Form lassen sich die katalytischen, optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Metall-Nanokristallen maßschneidern. Die aktuelle Forschung von Sun, Wang und Mitarbeitern zeigt einen vielversprechenden Weg für die Entwicklung neuer Formen mit relativ hohen Oberflächenenergien auf. Dieser innovative elektrochemische Prozess beseitigt ein Hindernis auf dem

Weg zu Nanokristallen mit hochenergetischen Flächen, deren Existenz man nicht für möglich gehalten hatte. Diese Entdeckung regt uns dazu an, weiterhin auch unkonventionelle Synthesemethoden und sogar extreme Bedingungen für die Bildung exotischer Formen in Betracht zu ziehen. Die Herstellung ungewöhnlicher Nanokristalle verschiedener Metalle mit dem beschriebenen elektrochemischen Verfahren gibt der künftigen Forschung eine vielversprechende Richtung vor.

Ein letzter offener Punkt ist der Größeneffekt dieser Nanokatalysatoren. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde ermittelt, dass die kleinsten identifizierten Pt-THHs einen Durchmesser von etwa 20 nm hatten.^[16] Damit sind sie wenigstens sechsmal so groß wie kommerzielle Pt-Katalysatoren (ca. 3.2 nm), was bedeutet, dass ihre katalytische Gesamtaktivität pro Gewichtseinheit Pt eigentlich kleiner ist. Man wird daher in Zukunft versuchen, diese hochenergetischen Nanopartikel stark zu verkleinern, um eine noch höhere katalytische Effizienz zu erzielen.^[17] Ein Vorschlag von Feldheim war,^[18] die Pt-Atome teilweise durch O-Atome zu ersetzen: Damit ließe sich die Reaktivität erhöhen, und die Materialkosten würden reduziert.

Online veröffentlicht am 3. August 2007

- [1] a) L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693; b) J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *145*, 1.
- [2] a) R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12663; b) A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2440.
- [3] a) S. H. Bergens, C. B. Gorman, G. T. R. Palmore, G. M. Whitesides, *Science* **1994**, *265*, 1418; b) S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai, P. Yang, *Nature Mater.* **2007**, DOI: 10.1038/nmat1957.
- [4] a) G. A. Somorjai, D. W. Blakely, *Nature* **1975**, *258*, 580; b) G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, Ithaca, **1981**.
- [5] Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1153.
- [6] A. Pimpinelli, J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University Press, Cambridge, **1998**.
- [7] Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, S. Aloni, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7332.
- [8] A. Tao, P. Sinsermsuksakul, P. Yang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4597.
- [9] Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176.
- [10] T. S. Ahmad, Z. L. Wang, T. G. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924.
- [11] P. M. Ajayan, L. D. Marks, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 585.
- [12] Y. Xiong, J. M. McLellan, Y. Yin, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 790.
- [13] Y. Xiong, J. M. McLellan, J. Chen, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17118.
- [14] V. Goldschmidt, *Atlas der Krystallformen*, C. Winters, Heidelberg, **1913–1923**.
- [15] Online-Enzyklopädie bereitgestellt durch C. A. Francis, Harvard Mineralogical Museum (<http://www.encyclopedia.com/doc/1G1-111933537.html>).
- [16] N. Tian, Z.-Y. Zou, S.-G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 732.
- [17] C. T. Campbell, S. C. Parker, D. E. Starr, *Science* **2002**, *298*, 811.
- [18] D. Feldheim, *Science* **2007**, *316*, 699.