

Nanokatalyse: Nach dem Goldrausch**

Lars C. Grabow und Manos Mavrikakis*

Dichtefunktionalrechnungen · Gold · Heterogene Katalyse · Metallnanocluster · Sabatier-Analyse

Die heterogene Katalyse hat eine enorme Bedeutung für die Weltwirtschaft. Heterogen katalysierte Reaktionen spielen insbesondere in der Energieerzeugung, der Umweltsanierung und bei der Herstellung von Chemikalien und pharmazeutischen Produkten eine herausragende Rolle.^[1] Bei vielen heterogenen katalytischen Prozessen werden Übergangsmetallkatalysatoren auf Metalloxidträgern eingesetzt. Einige dieser Metalle gehören zur Platingruppe und sind relativ teuer, und es würden enorme Kosten gespart, wenn die technischen Prozesse mit einer geringeren Menge dieser Metalle auskämen. Vor diesem Hintergrund begannen Wissenschaftler und Ingenieure vor einigen Jahren mit der Erforschung größenabhängiger Effekte von Katalysatorpartikeln.^[2] Folgende Aspekte sind hierbei zu betrachten: 1) der relative Anteil niedrig und hoch koordinierter Zentren als Funktion der Partikelgröße;^[3] 2) die Wechselwirkungen zwischen Metall und Träger, die sich mit der Partikelgröße verändern können;^[4] 3) die elektronische Struktur der sehr kleinen Metallpartikel kann Größenquantisierungseffekte zeigen.^[5]

Partikelgrößeneffekte wurden für zahlreiche Kombinationen von Reaktionen und aktiven Metallen erforscht, wobei hauptsächlich untersucht wurde, wie Reaktionen von den Strukturen der Katalysatorpartikel beeinflusst werden. Vor allem die Reaktivität von Gold-Nanopartikeln stand im Fokus der Nanokatalysatorforschung der letzten zwanzig Jahre. Nicht zuletzt wegen seiner Oxidationsbeständigkeit wird Gold seit Jahrtausenden schon als Edelmetall etwa zur Schmuckherstellung geschätzt. In den späten 1980er Jahren entdeckten Haruta et al., dass Gold-Nanopartikel (Abbildung 1), die auf einem α -Fe₂O₃-Träger fixiert waren und Abmessungen kleiner als 5 nm aufwiesen, weit unterhalb der Raumtemperatur sehr aktiv in der technisch außerordentlich wichtigen Oxidation von CO sind.^[6] Es folgten umfangreiche Studien mit dem Ziel, die Prinzipien der heterogenen Au-Katalyse aufzuklären und nutzbar zu machen. In Anbetracht des ungeahnten Ausmaßes dieser Forschungsaktivitäten

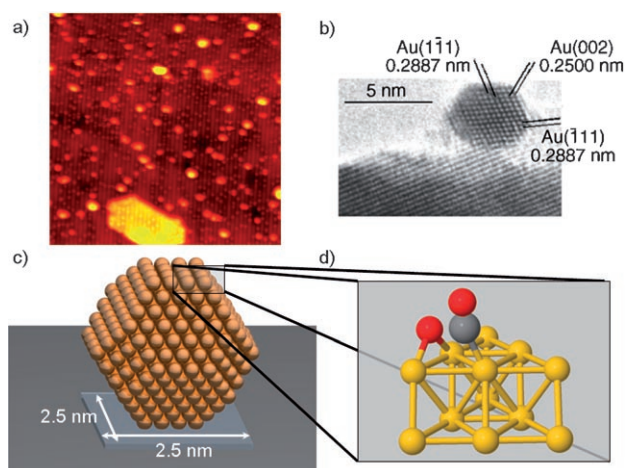


Abbildung 1. Katalytische Nanopartikel in unterschiedlichen Detaildarstellungen: a) STM-Bild von Au-Nanoclustern auf oxidiertem TiO₂-(110); aus Lit. [8] mit Genehmigung der AAAS. b) TEM-Bild eines 5 nm großen kuboktaedrischen Au-Nanopartikels auf ZnO nach Kalzinierung bei 400°C; aus Lit. [9]. c) Modell eines kuboktaedrischen Au-Nanopartikels von 2–3 nm. d) Übergangszustand der CO-Oxidation an einem zwölffatomigen Au-Cluster nach Falsig et al.^[10] Die Darstellung verdeutlicht die niedrigkoordinierten Atome an den Ecken des kuboktaedrischen Metall-Nanopartikels.

sprach man mit einiger Berechtigung bald von einem „Goldrausch“ in der heterogenen Katalyse. Trotz der großen Fortschritte auf diesem Gebiet sind einige der Schlüsselfragen zur Gold-Nanokatalyse noch immer Gegenstand intensiver Debatten.^[7]

Falsig et al. haben kürzlich eine Kombination aus DFT-Rechnungen und kinetischer Modellierung verwendet, um Trends der katalytischen Reaktivität auf ausgedehnten Oberflächen und Nanopartikeln verschiedener Metalle in der CO-Oxidation zu erklären.^[10] Sie entwickelten hierzu ein Einheitsbezugssystem, mit dem sie die Reaktivität in beiden Umgebungstypen analysieren und den Ursprung der besonderen katalytischen Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln erklären konnten.

DFT-Rechnungen haben sich zur bevorzugten Methode für die Bestimmung der Energetik von Oberflächenprozessen entwickelt.^[11] Um aber aus Energiewerten Reaktionsgeschwindigkeiten berechnen zu können, müssen die Werte in detaillierte mikrokinetische Modelle^[12] oder kinetische Monte-Carlo-Simulationen eingesetzt werden^[13] – beide Methoden sind jedoch recht aufwendig. Das von Falsig et al. eingeführte Verfahren hat nun den Vorteil, dass es keine

[*] Dipl.-Ing. L. C. Grabow, Prof. M. Mavrikakis
Department of Chemical and Biological Engineering
University of Wisconsin, Madison
1415 Engineering Drive, Madison, WI 53706 (USA)
Fax: (+1) 608-262-9053
E-Mail: manos@engr.wisc.edu
Homepage: <http://manos.engr.wisc.edu>

[**] Diese Arbeit wurde durch das DOE-BES, Division of Chemical Sciences, unterstützt.

vollständige Lösung eines mikrokinetischen Modells oder umfangreiche kinetische Monte-Carlo-Simulationen erfordert, sondern auf einer näherungsweisen Sabatier-Analyse beruht.^[14,15]

Die Sabatier-Analyse kann keineswegs als Ersatz für ein mikrokinetisches Modell oder eine kinetische Monte-Carlo-Simulation fungieren, sie eignet sich aber hervorragend zur Bestimmung von Trends der Reaktionsgeschwindigkeit in der Katalyse. Genauer gesagt entspricht die Sabatier-Reaktionsgeschwindigkeit der maximal erreichbaren Reaktionsgeschwindigkeit unter der Annahme, dass sämtliche Oberflächenbedeckungen „optimal“ sind. Diese Optimalbedeckungen mögen zwar nicht immer realistisch sein, dennoch liefert die Sabatier-Analyse eine exakte Obergrenze der Reaktionsgeschwindigkeiten. Abbildung 2 zeigt die Veränderung

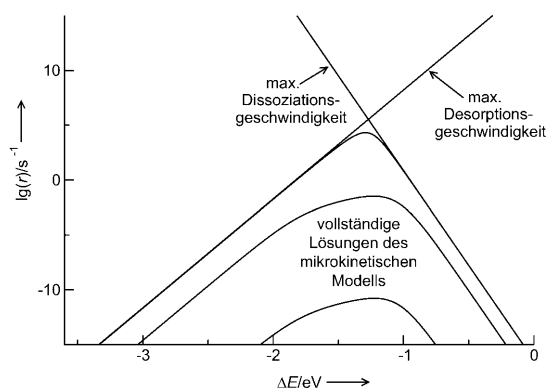


Abbildung 2. Vulkan-Plot von Reaktionsgeschwindigkeiten r : 1) vollständige Lösungen eines mikrokinetischen Modells bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen; 2) angenäherte Sabatier-Geschwindigkeiten, beide als Funktion des jeweiligen Deskriptors für die Reaktivität, in diesem Fall die Energie für die dissoziative Chemisorption ΔE eines Schlüsselreaktanten. Mit Änderungen übernommen aus Lit. [15].

katalytischer Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion eines Schlüsseldeskriptors der Reaktivität, z. B. der Bindungsenergie für ein wichtiges Reaktionszwischenprodukt. Bei einer gegebenen Reaktion führt die starke Bindung dieses Zwischenproduktes zur Vergiftung der Oberfläche, während eine schwache Bindung dazu führt, dass das Zwischenprodukt nicht ausreichend gebildet wird. In beiden Fällen verläuft die Katalyse nicht optimal. Die Geschwindigkeitskurve ist eine Vulkankurve, deren Spitze dem Optimalwert des Deskriptors für die Reaktivität entspricht. Entscheidend ist es natürlich, den Schlüsseldeskriptor für die Reaktivität festzulegen. Mit Hilfe detaillierter DFT-Studien an verschiedenen ausgedehnten Oberflächen und Nanopartikeln (Abbildung 1 c,d) ist es Falsig et al. gelungen, für die CO-Oxidation zwei solche Deskriptoren zu identifizieren: die Bindungsenergie des CO und die Bindungsenergie des atomaren Sauerstoffs. Alle übrigen im Reaktionsnetzwerk auftretenden thermochemischen und kinetischen Parameter lassen sich zu diesen zwei Parametern korrelieren. Im nächsten Schritt wurden über einen Wertebereich von 3 eV beider Bindungsenergien die Sabatier-Re-

aktionsgeschwindigkeiten ermittelt. Auf ausgedehnten Metalloberflächen ergaben sich die maximalen CO-Oxidationsgeschwindigkeiten für Platin und Palladium, während bei sehr kleinen Nanopartikeln Gold das aktivste Metall war.

Diese Ergebnisse sind unter mehreren Aspekten hochinteressant: 1) Sie stimmen vollständig mit experimentellen Ergebnissen überein, sodass nunmehr eine allgemeine Methode verfügbar sein könnte, um aussichtsreiche katalytische Zentren für heterogen katalysierte Reaktionen zu identifizieren. 2) Sie belegen, dass den kleinen Gold-Nanopartikeln im Zusammenhang mit der CO-Oxidation nichts „Mystisches“ anhaftet. Diese Nanopartikel exponieren bei den richtigen Reaktionsbedingungen einfach sehr potente unterkoordinierte Zentren mit optimaler Bindungsfähigkeit für CO und O. Anders als in früheren Arbeiten, in denen viele verschiedene Faktoren als mögliche Ursachen der ungewöhnlichen Reaktivität von Gold-Nanopartikeln in Betracht gezogen wurden,^[4–7] hebt diese neue Studie klar einen einzelnen dominierenden Faktor heraus.

Das von Falsig et al. vorgestellte Verfahren liefert ein einfaches Bezugssystem, das die Katalyse auf ausgedehnten Oberflächen, die typische Modellsysteme der Oberflächenforschung sind, und die Katalyse auf kleinen Nanopartikeln, die für realistische Industriekatalysatoren auf Trägern repräsentativ sind, miteinander verbindet. Eine Erweiterung der Methode auf Reaktionen, die komplizierter sind als die CO-Oxidation, könnte allerdings mit erheblichen Problemen verbunden sein. Die CO-Oxidation ist recht einfach, und alle möglichen Elementarreaktionsschritte sind leicht nachvollziehbar. Das schließt Veränderungen des Mechanismus in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und der Art des Metalls ein und erstreckt sich möglicherweise sogar auf solche Fälle, bei denen die Bildung eines Metalloxids eine Rolle spielen könnte. Bei komplizierteren Reaktionen wie der katalytischen Konversion von Biomassederivaten zu Brennstoffen und Chemikalien^[16] können die Reaktionsmechanismen für verschiedene Metalle sehr unterschiedlich sein, und sie können sich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen drastisch ändern. Eine Identifizierung der richtigen Deskriptoren dürfte in solchen Fällen schwierig sein. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass allgemeingültige Beziehungen zwischen Thermochemie und Kinetik, z. B. bei Bindungsspaltungen oder Bindungsbildungen, an speziell zusammengesetzten Katalysezentren außer Kraft treten,^[17] was zu hochinteressanten Möglichkeiten für neuartige Katalysatoren führen könnte. Eine Weiterentwicklung des gegenwärtigen Verfahrens für die Behandlung dieser und weiterer Möglichkeiten ist außerordentlich wünschenswert.

Schließlich eröffnen die Ergebnisse von Falsig et al. auch interessante Möglichkeiten für katalytische Reaktionen, in denen Gold-Nanopartikel inaktiv sind, in denen aber vielleicht andere Metall-Nanopartikel (z. B. Ru, Co oder Ni) die Reaktivität der heute verwendeten großen katalytischen Standardpartikel anderer Edelmetalle um einige Größenordnungen übertreffen könnten. Der Vorteil einer Nanopartikelkatalyse gegenüber konventionellen Katalysen läge nicht zuletzt im geringeren Materialverbrauch, der mit einer erheblichen Kostenersparnis verbunden wäre. Nach der beinahe obsessiven Beschäftigung der Katalysforschung mit

Gold-Nanopartikeln während der letzten zwei Jahrzehnte könnte diese elegante Arbeit ein Auftakt für produktive Jahre einer allgemeineren, weit über den „Goldtausch“ hinausreichenden Nanokatalyseforschung sein.

Online veröffentlicht am 8. August 2008

- [1] a) G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524; b) G. A. Somorjai, *Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**.
- [2] J. A. Dumesic, H. Topsøe, S. Khammouma, M. Boudart, *J. Catal.* **1975**, *37*, 503.
- [3] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 101.
- [4] a) A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Hakkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573; b) M. Sterrer, M. Yulikov, E. Fischbach, M. Heyde, H.-P. Rust, G. Pacchioni, T. Risse, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2630.
- [5] G. Mills, M. S. Gordon, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4198.
- [6] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405.
- [7] a) C. T. Campbell, *Science* **2004**, *306*, 234; b) M. S. Chen, D. W. Goodman, *Science* **2004**, *306*, 252; c) N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2004**, *223*, 232.
- [8] D. Matthey, J. G. Wang, S. Wendt, J. Matthiesen, R. Schaub, E. Laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Science* **2007**, *315*, 1692.
- [9] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896.
- [10] H. Falsig, B. Hvolbæk, I. S. Kristensen, T. Jiang, T. Bligaard, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4835.
- [11] J. Greeley, J. K. Nørskov, M. Mavrikakis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *53*, 319.
- [12] J. A. Dumesic, D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske, A. A. Treviño, *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*, American Chemical Society, Washington, **1993**.
- [13] a) J. Rogal, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155410; b) M. T. M. Koper, R. A. V. Santen, M. Neurock in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces* (Hrsg.: A. Więckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas), CRC, Boca Raton, **2003**.
- [14] P. Sabatier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 1984.
- [15] T. Bligaard, J. K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C. H. Christensen, J. Sehested, *J. Catal.* **2004**, *224*, 206.
- [16] G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic, *Science* **2005**, *308*, 1446.
- [17] J. Greeley, M. Mavrikakis, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 810.

Feeling the Chemistry...

Better Looking, Better Living, Better Loving

How Chemistry can Help You Achieve Life's Goals

John Emsley *Amphill, Bedfordshire, Great Britain*

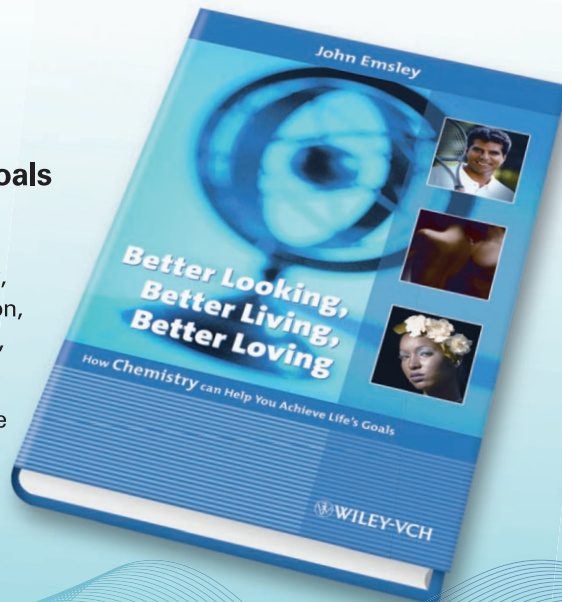
Welcome to a tour of some of the recent advances in chemistry, taking in the cosmetic factory, the pharmacy, the grooming salon, the diet clinic, the power plant, the domestic cleaning company, and the art gallery along the way.

Award-winning popular science writer John Emsley is our guide as he addresses questions of grooming, health, food, and sex. The trip is for all those of us wanting to know more about the impact of chemical products on our everyday lives.

May 2007

ISBN: 978-3-527-31863-6

249 Pages • Hardback



 WILEY-VCH