

Molekulare Faktoren der katalytischen Selektivität

Gabor A. Somorjai und Jeong Y. Park*

Stichwörter:

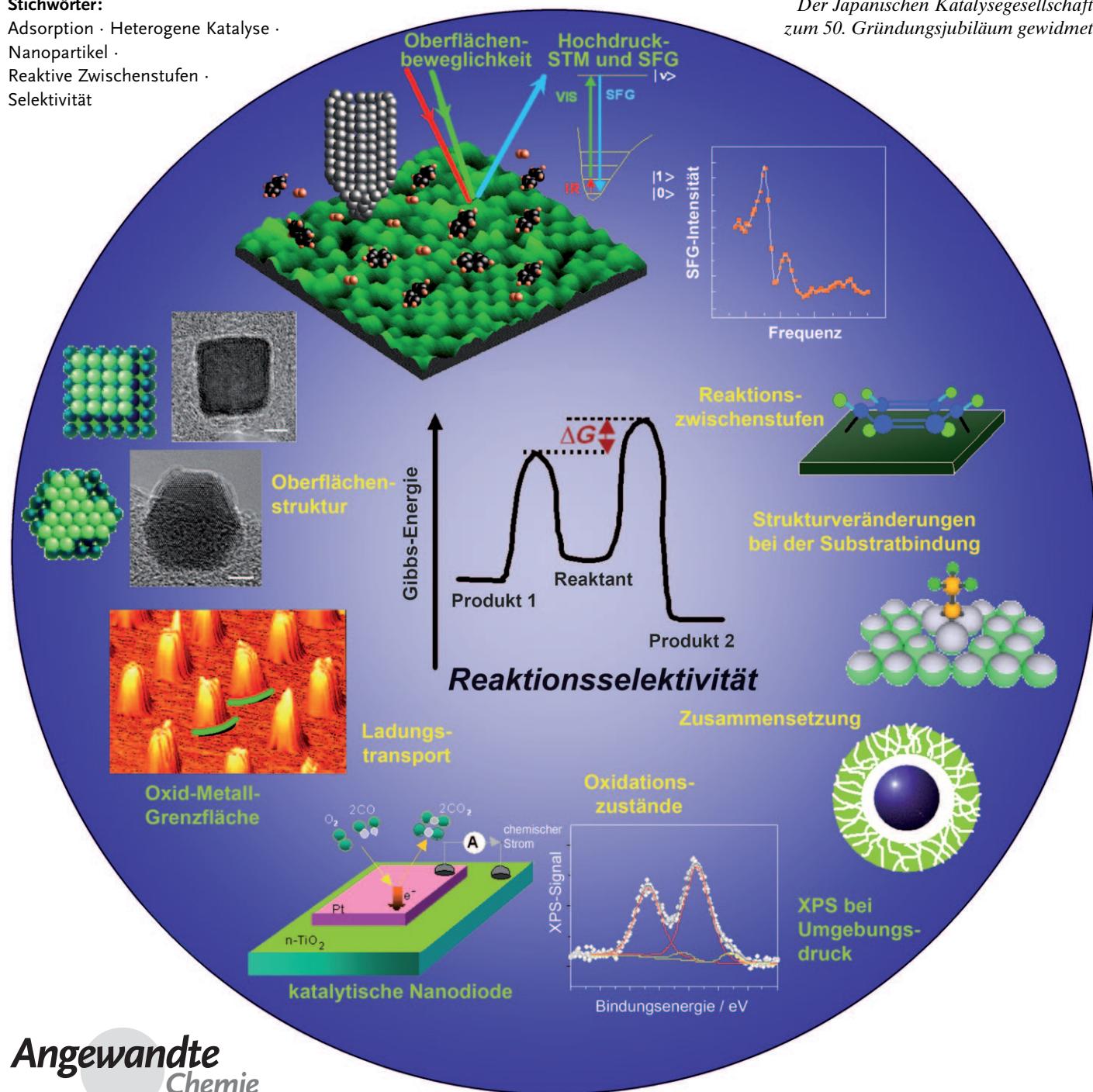
Adsorption · Heterogene Katalyse ·

Nanopartikel :

Nanopartikel:

Reaktive Zu Selektivität

*Der Japanischen Katalysegesellschaft
zum 50. Gründungsjubiläum gewidmet*



Angewandte
Chemie

Selektivität – die Bildung eines bestimmten Produkts aus einer Auswahl von thermodynamisch möglichen molekularen Produkten – ist der Schlüssel zur Entwicklung sauberer Prozesse, bei denen keinerlei Nebenprodukte entstehen („grüne Chemie“). Kleine Unterschiede in den Aktivierungsbarrieren für einzelne Schritte bestimmen, über welchen Reaktionsweg das gewünschte molekulare Produkt gebildet wird (Selektivität), wohingegen die Aktivierungsbarriere der Gesamtreaktion die Umsatzgeschwindigkeiten vorgibt (Aktivität). Kürzlich wurde gezeigt, wie Parameter auf atomarer oder molekularer Ebene abgestimmt werden können – beispielsweise hängen Umsatzgeschwindigkeiten und Selektivitäten von der Größe und Form von Nanopartikeln ab, weil sich die aktiven Zentren auf ihren Oberflächen unterscheiden. Hier rücken wir sieben molekulare Faktoren in den Blickpunkt, die die Selektivität heterogenkatalytischer Reaktionen an Metalleinkristall-Modelloberflächen und an Kolloidnanopartikeln beeinflussen: die Oberflächenstruktur, Strukturveränderungen durch Adsorbatbindung, die Beweglichkeit des Adsorbats, Reaktionszwischenstufen, die Oberflächenzusammensetzung, der Ladungstransport sowie der Oxidationszustand. Wir stellen die Bedeutung der einzelnen Faktoren anhand von Beispielen heraus und beschreiben, welche Methoden uns zur *In-situ*-Untersuchung ihrer Rolle bei Oberflächenreaktionen zu Gebote stehen.

1. Einführung

Das 20. Jahrhundert sah den Aufstieg der heterogenen Katalyse zu einem wichtigen Forschungsgebiet. Modelloberflächen kamen zum Einsatz, die Methodik für Studien zur Struktur, Dynamik und chemischen Bindung von Atomen und Molekülen auf Oberflächen wurde entwickelt, und Messverfahren für Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten wurden etabliert.^[1–3] Die meisten Studien beschäftigten sich mit katalytischen Reaktionen, die ein einziges Produkt liefern. Beispiele hierfür sind die Ammoniaksynthese, die Oxidation von Kohlenmonoxid oder die Hydrierung von Ethen. Heterogenkatalysatoren für die hoch selektive und energieeffiziente Ausführung von Reaktionen mit mehreren Reaktionspfaden („multi-path reactions“) ohne die Bildung unerwünschter Nebenprodukte sind ein Ziel für das 21. Jahrhundert.^[4] Jahrzehntelange Forschung und Entwicklung haben industrielle Katalysatoren hervorgebracht, deren Struktureigenschaften auf der Nanometerebene die Aktivität und Selektivität entscheidend mitbestimmen.^[5] Poröse Materialien wie Zeolith^[5–7] können größere Moleküle über die Porengröße ausschließen, während kleinere Moleküle in die Poren eindringen und dort an aktiven Zentren reagieren können. Zentren mit dreizähliger Symmetrie auf der Oberfläche von Metallpartikeln können Umlagerungen unter Bildung von aromatischen Verbindungen katalysieren, während Stufen, Knicke oder ähnliche Bereiche mit speziellem Koordinationsverhalten selektiv H-H-, C-H-, C-C-, C=O- oder O=O-Bindungen spalten können. Oxid-Metall-Grenz-

flächen beeinflussen sowohl die Aktivität als auch die Selektivität von Reaktionen mit mehreren Reaktionspfaden, z.B. bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid.^[8] Fortschritte in der Synthese von Nanostrukturen und bei *In-situ*-Analysetechniken belegen einen Zusammenhang zwischen der Selektivität, Größe und Form von Metallpartikelkatalysatoren sowie ihrer Position auf dem Oxidträger und der Art ihrer Bindung an diesen.^[9–12]

In diesem Aufsatz stellen wir neuere Untersuchungen zu den molekularen Faktoren vor, die die Selektivität von Reaktionen an Übergangsmetallen, meist Platin und Rhodium, bei Temperaturen unter 600 K bestimmen. In Abschnitt 2 beschreiben wir, wie schwierig es ist, die Höhe von Aktivierungsbarrieren einzustellen, um die Selektivität heterogenkatalytischer Prozesse zu steuern. In Abschnitt 3 weisen wir nach, dass sowohl Enzyme als auch Heterogen- und Homogenkatalysatoren als Nanopartikel zu betrachten sind. Diese

Aus dem Inhalt

1. Einführung	9353
2. Selektivität in der heterogenen Katalyse	9354
3. Katalysatoren sind Nanopartikel – neue Modelloberflächen	9355
4. Kontrollierte kolloidchemische Nanopartikelsynthese	9356
5. Charakterisierung und katalytische Reaktionen zwe- und dreidimensionaler Metallnanopartikelsysteme	9357
6. Der Einfluss von Nanopartikelgröße und -form auf die Selektivität	9358
7. Die Rolle der Beschichtung von Nanopartikeln in katalytischen Prozessen	9359
8. Die sieben molekularen Faktoren der katalytischen Selektivität	9359
9. Ausblick	9366

[*] Prof. G. A. Somorjai

Department of Chemistry, University of California

Berkeley, CA 94720 (USA)

E-Mail: somorjai@berkeley.edu

Prof. G. A. Somorjai, Dr. J. Y. Park

Materials Sciences Division and Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720 (USA)

Beobachtung begründet den Wechsel von Einkristallen zu 1–10 nm großen Nanopartikeln als Modellen für katalytische Oberflächen. In Abschnitt 4 beschreiben wir die kolloidchemische Nanopartikelsynthese, die das zurzeit wohl vielseitigste Herstellungsverfahren für Nanopartikel mit bestimmter Größe und Form ist. Wir präsentieren aktuelle Ergebnisse zu dendrimerverkapselten Platin- und Rhodiumnanoclustern mit Größen von einem Nanometer oder weniger. Abschnitt 5 befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung zweid- und dreidimensionaler Nanopartikelanordnungen. Anschließend geben wir in Abschnitt 6 Beispiele für die Abhängigkeit der Selektivität von der Partikelgröße und -form; dabei handelt es sich um die wahrscheinlich wichtigsten Parameter für die Entwicklung vollständig selektiver Katalysatoren. Wir fragen nach den Ursachen für die großen- und formabhängigen katalytischen Eigenschaften von Nanopartikeln auf molekularer Ebene. In Abschnitt 7 diskutieren wir den Einfluss von Oberflächenschichten von Kolloidnanopartikeln auf deren katalytische Aktivität und Selektivität, und wir erläutern, wie diese Schichten entfernt oder modifiziert werden können. In Abschnitt 8 benennen wir sieben molekulare Faktoren, die die Selektivität katalytischer Reaktionen beeinflussen: die Oberflächenstruktur (Abschnitt 8.1), Strukturveränderungen durch Adsorbatbindung (Abschnitt 8.2), die Beweglichkeit des Adsorbats (Abschnitt 8.3), Reaktionszwischenstufen (Abschnitt 8.4), die Oberflächenzusammensetzung (Abschnitt 8.5), der Ladungstransport (Abschnitt 8.6) und der Oxidationszustand (Abschnitt 8.7). Für jede Eigenschaft führen wir jeweils ein Beispiel aus oberflächenchemischen Studien in Berkeley an. Informationen zu katalytischen Reaktionen auf Oberflächen, besonders zum Oxidationszustand der Katalysatoroberfläche während der Reaktionen, wurden vor allem mithilfe dreier Techniken erhalten: Rastertunnelmikroskopie (STM) bei hohem Druck,^[13] Summenfrequenz(SFG)-Schwingungsspektroskopie bei hohem Druck^[14] und Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei Umgebungsdruck.^[15] Die entsprechenden Apparaturen wurden in Berkeley entwickelt. Abschnitt 9 unterstreicht schließlich die Bedeutung vergleichender Studien zu enzym-, homogen- und heterogenkatalysierten Reaktionen unter denselben experimentellen Bedingungen.

In diesem Aufsatz stellen wir heraus, dass es erstens erforderlich ist, sich auf die Selektivität zu konzentrieren, denn diese – und nicht die Aktivität – ist die nächste große Her-

ausforderung in der Katalyseforschung. Zweitens weisen wir nach, dass Nanopartikel als wirklichkeitsnahe Modellsysteme verwendet werden können. Drittens beschreiben wir fortgeschrittene Charakterisierungstechniken, mit deren Hilfe es nunmehr möglich ist, die Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen auf molekularer Ebene zu untersuchen. Dieser Aufsatz soll als Orientierungshilfe bei katalytischen Untersuchungen mithilfe von Modellsystemen dienen. Die gemeinsame Betrachtung der Teilgebiete der Synthese, Charakterisierung und Reaktionskinetik hat die Entwicklung der Katalyseforschung vorangetrieben.

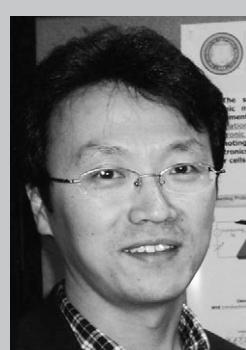
2. Selektivität in der heterogenen Katalyse

Führen wir uns nun das Ziel einer vollständig selektiven Ausführung von Reaktionen mit mehreren Reaktionspfaden vor Augen. Anstelle einer einzigen Aktivierungsbarriere für die Bildung eines Produkts haben wir dabei mehrere Aktivierungsbarrieren zu beachten, die sich nur wenig in ihrer Höhe unterscheiden.^[16–19] Wir wählten Reaktionen, die unter Platin- und Rhodiumkatalyse bei Temperaturen unter 600 K ablaufen und üblicherweise zwei verschiedene Produkte ergeben können. Ein entsprechendes Szenario gibt die Potentialkurve für die konkurrierende Bildung zweier Produkte in Abbildung 1 wieder:^[1,17] Die Selektivität der Reaktion beruht auf der relativen Energiedifferenz der Aktivierungsbarrieren. Abbildung 1 belegt, dass schon sehr kleine Unterschiede, etwa 2 kcal mol^{–1}, die Produktverteilung einschneidend verändern können. Solche Abweichungen können durch Coadsorbate, geringe Strukturänderungen oder den Zusatz von Elektronendonoren oder -akzeptoren hervorgerufen werden, die die Bindungsenergien von Reaktionszwischenstufen, adsorbierten Reaktanten oder Produkten beeinflussen.

Allgemein hängt die relative Höhe von Aktivierungsbarrieren von den elektronischen und chemischen Eigenschaften der Katalysatoroberfläche sowie von deren Struktur auf atomarer Ebene ab. Eine gezielte Einflussnahme auf die relative Höhe von Aktivierungsbarrieren, um die Selektivität einer Reaktion einzustellen, erfordert gute Kenntnisse der strukturellen, dynamischen und elektronischen Eigenschaften der betrachteten Oberfläche.^[20–23] Wir werden zeigen, dass die Form und Größe von Nanopartikeln wichtige Faktoren für die Selektivität einer Reaktion sind, weil die Oberflächenstruktur



Gabor A. Somorjai wurde 1935 in Budapest (Ungarn) geboren und promovierte 1960 an der University of California, Berkeley, an der er heute Professor für Chemie ist. Er erhielt zahlreiche Auszeichnungen, zum Beispiel die Priestley-Medaille (2008), den Langmuir-Preis (2007), die National Medal of Science (2002), den Wolf-Preis (1998) und den Peter-Debye-Preis (1989). In seiner Gruppe arbeiten bereits 120 Doktoranden und 250 Postdoktoranden. Er hat drei Lehrbücher verfasst und ist Autor von über 1000 wissenschaftlichen Beiträgen zu Oberflächenchemie, heterogener Katalyse und Festkörperchemie.



Jeong Young Park ist Forscher am Lawrence Berkeley National Laboratory. Er promovierte 1999 in Physik an der Seoul National University. Anschließend war er zwei Jahre in der Gruppe von Professor Ellen Williams an der University of Maryland tätig, bevor er sich 2002 der Gruppe von Professor Miquel Salmeron als Postdoktorand anschloss. Seine Forschungsinteressen umfassen die Grundlagen der Energieabgabe bei Reibungsprozessen sowie chemische Reaktionen an Oberflächen und Grenzflächen.

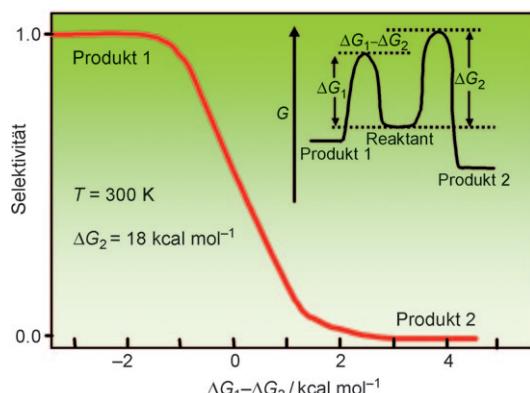


Abbildung 1. Potentialkurve zur Illustration der Selektivität in der heterogenen Katalyse. Die relative Höhe der Aktivierungsbarrieren für die einzelnen Reaktionen bestimmt die Selektivität eines katalytischen Prozesses.^[17]

mit der Form zusammenhängt^[9,24] und die Zahl der Stufen und Knicke sowie der Oxidationszustand (der die elektronische Struktur der Oberfläche mitbestimmt) mit der Größe korrelieren. Nicht nur der Katalysator, sondern auch die Reaktionsart (Reaktanten und Produkte) sowie die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Dauer und Trägermaterial) können den Verlauf einer katalytischen Reaktion mit mehreren Reaktionspfaden beeinflussen, weil andersartige Zwischenstufen auftreten und sich die Oberflächenbeweglichkeiten unterscheiden. Auf molekularer Ebene können sieben Schlüsselfaktoren genutzt werden, um die relative Höhe der Aktivierungsbarrieren – und somit die Selektivität einer Reaktion – einzustellen (Abschnitt 8).

3. Katalysatoren sind Nanopartikel – neue Modelloberflächen

Einkristalle werden seit Jahrzehnten herangezogen, um die Oberflächen von Metallkatalysatoren zu modellieren.^[1,16,25] Grundsätzlich sind Katalysatoren jedoch als Nanopartikel anzusehen; dies gilt nicht nur für Metalle als Heterogenkatalysatoren, sondern auch für Enzyme und Homogenkatalysatoren (Abbildung 2). Inklusive seiner Proteinhülle ist Cytochrom *c*, eines von über 3000 Enzymen des menschlichen Körpers, 4 nm groß (Figure 2 a). Das aktive Zentrum des Enzyms, die Hämgruppe, misst 1.4 nm.^[26] Ein typischer Homogenkatalysator für die Olefinpolymerisation mit einem einzigen aktiven Zentrum ist der in Abbildung 2 b gezeigte Titankomplex mit einer Ausdehnung von 1.6 nm.^[27] Die Größe von Platin- oder Rhodiumnanopartikeln in Heterogenkatalysatoren beträgt 1–10 nm. Das SEM-Bild in Abbildung 2c zeigt 8 nm große Pt_{0.5}Rh_{0.5}-Nanopartikel, die mit Langmuir-Blodgett-Techniken auf einem Siliciumwafer aufgebracht wurden.^[28] Es ist wichtig, die Wirkungsweise katalytischer Nanopartikel zu verstehen, da diese in der Natur und der chemischen Technik von großer Bedeutung sind.

Fortschritte in den Nanowissenschaften machen es mittlerweile möglich, Metallnanopartikel mit Größen zwischen 1 und 10 nm zu synthetisieren – dies ist die gleiche Größen-

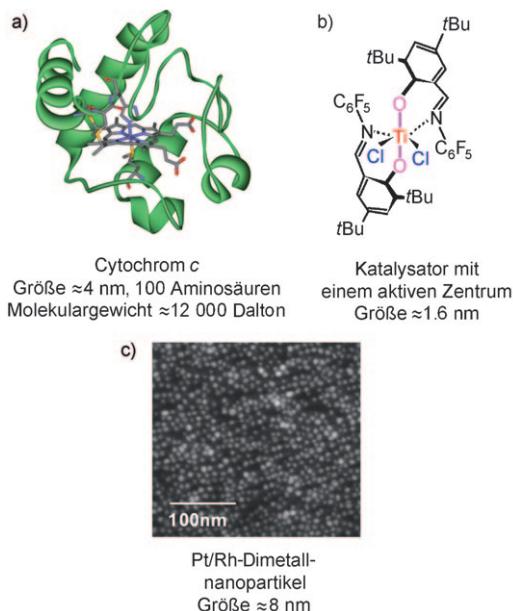


Abbildung 2. Die meisten Heterogen- und Homogenkatalysatoren, und auch Enzyme, sind Nanopartikel. a) Cytochrom-*c*-Molekül. b) Ein Titankomplex als Homogenkatalysator für die Olefinpolymerisation. c) SEM-Bild 8 nm großer monodisperser Pt/Rh-Dimetallnanopartikel auf einem Siliciumsubstrat.

ordnung wie bei entsprechenden industriellen Heterogenkatalysatoren. Damit lassen sich nun Modellstudien über Metalleinkristalloberflächen hinaus auf Nanopartikel mit bestimmten Formen und Größen ausweiten; auch die „Lücke zwischen den Materialarten“, d.h. zwischen Kristalloberflächen und in industriellen katalytischen Prozessen genutzten Nanomaterialien, kann so überbrückt werden.^[29,30] Metalleinkristalle sind zu einfache Modelle für komplexe industrielle Katalysatoren, weil sich mit ihnen einige wichtige Eigenschaften nicht untersuchen lassen, z.B. die Wechselwirkungen zwischen Metall und Träger oder die Größe der Metallcluster, die über den Umsatz und die Selektivität der Katalysatoren entscheiden. Daher wurden einige neue Modellsysteme vorgeschlagen (Abbildung 3).

Zahlreiche experimentelle Befunde sprechen dafür, dass Grenzflächen zwischen Metallnanopartikeln und einem Oxidträger, wie man sie in vielen Heterogenkatalysatoren findet, katalytisch aktive Bereiche sind. Seit den frühen Studien von Schwab und Koller^[31,32] wurde wiederholt bestätigt, dass Oxid-Metall-Grenzflächen bei vielen chemischen Prozessen die Aktivität des Katalysators erhöhen und seine Selektivität verändern. Auf diesem Phänomen bauen Katalysatorsysteme mit starker Metall-Träger-Wechselwirkung („strong metal-support interaction“, SMSI) auf.^[8,33]

Zur Herstellung von SMSI-Katalysatoren wurden Platin-nanopartikel und -nanodrähte lithographisch auf Oxidoberflächen (wie oxidiertem Siliciumwafer) aufgebracht. Bei der Herstellung 50 nm großer Anordnungen von Platinnanopartikeln durch Elektronenstrahlolithographie kam ein hochauflösender Schreibprozess zum Einsatz, der auf Ätzen unter Verwendung eines elektronenempfindlichen Lacks beruht.^[34–37] Wurde der Metallkatalysator durch CO-Adsorption vergiftet, so verhielt sich die Umsatzgeschwindigkeit

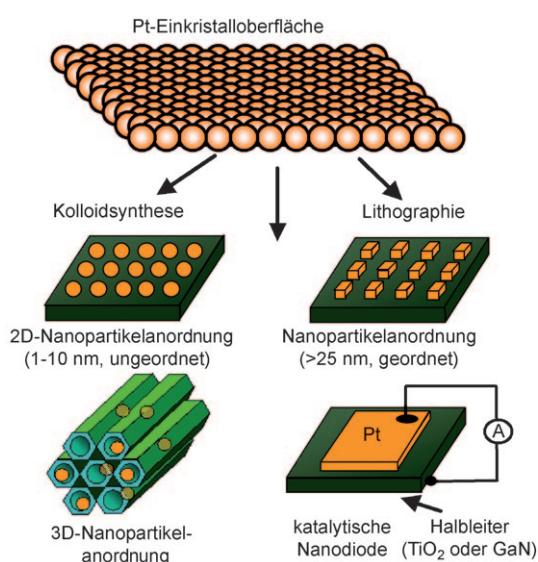


Abbildung 3. Entwicklung von Oberflächenmodellen: von der Einkristalloberfläche zu Nanopartikeln, Nanodrähten und Nanodioiden.

für die Ethenhydrierung proportional zur Größe der Oxid-Metall-Grenzfläche, die daher wohl als reaktiver Bereich anzusehen ist.^[36] Ein weiteres Charakteristikum von Oxid-Metall-Grenzflächen ist die Erzeugung „heißer“ Elektronen während exothermer katalytischer Reaktionen. Den resultierenden Strom über die Schottky-Barrieren an bestimmten Oxid-Metall-Grenzflächen und seine chemischen Konsequenzen^[38-41] werden wir in Abschnitt 8.6 im Detail betrachten. Wir nehmen an, dass dieser Ladungsstrom zu den molekularen Faktoren zählt, die die Selektivität heterogenkatalytischer Reaktionen beeinflussen.

4. Kontrollierte kolloidchemische Nanopartikelsynthese

Wir haben uns vorrangig mit monodispersen Platin-, Rhodium- und Dimetallnanopartikeln bestimmter Form beschäftigt. Ausgehend von Hexachloroplatinsäure oder Rhodiumacetylacetat wurden monodisperse Metallnanopartikel erhalten, die durch eine Polymerschicht vor Aggregation in Lösung geschützt sind (Abbildung 4).^[11,42,43] Man kann die

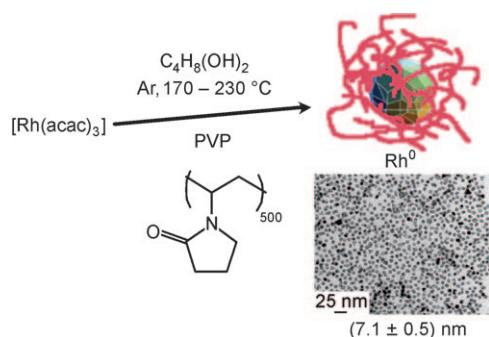


Abbildung 4. Einstufige Synthese monodisperser Rhodiumnanopartikel. acac: Acetylacetat.

Synthesebedingungen so wählen, dass die Partikelgröße proportional zur Konzentration der Vorstufe ist und somit gezielt eingestellt werden kann. Unter optimierten Reduktionsbedingungen lassen sich Größe und Form der Platin- oder Rhodiumnanopartikel vorgeben.^[44-47] Abbildung 5 zeigt ent-

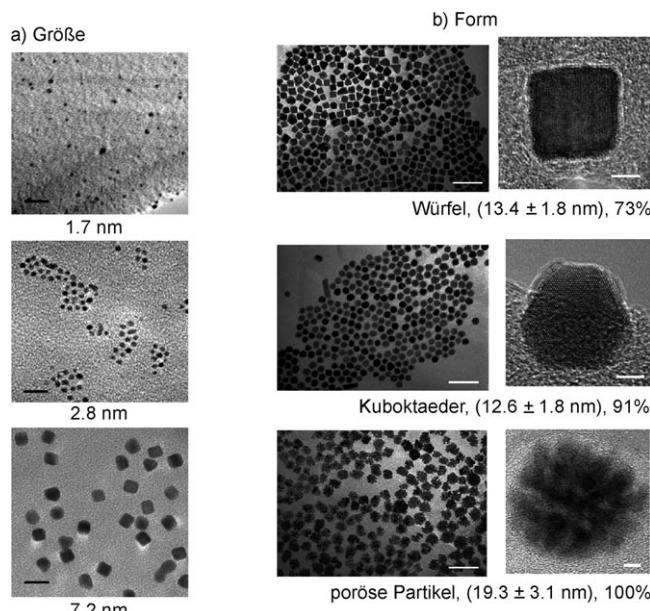


Abbildung 5. Monodisperse Platinnanopartikel mit einheitlichen Größen von 1.7 bis 7.2 nm (a) und mit definierter Würfel- oder Kuboktaederform (b). Maßstab in (a): 10 nm; Maßstäbe in (b): 50 nm (links) und 5 nm (rechts). Die Prozentwerte in (b) beziehen sich auf den prozentualen Anteil der Nanopartikel mit der jeweiligen Form.

sprechende Platinnanopartikel. Durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) und Elektronenbeugungsanalyse wird die Form der Nanopartikel erkennbar.^[44] Zweidimensionale Filme solcher monodispersen Nanopartikel mit einheitlicher Größe und Form können durch Langmuir-Blodgett-Techniken abgeschieden werden. Die Nanopartikel lassen sich auch in dreidimensionale mesoporöse Oxidnetzwerke einschleusen, was Katalysatoren mit deutlich größeren Oberflächen liefert.^[48] Studien zu diesen unterschiedlichen Nanopartikelanordnungen führen uns zu Modelloberflächen, die die Größe und Morphologie von technisch eingesetzten Nanopartikeln annähernd wiedergeben.^[49]

Seit kurzem werden in Dendrimeren verkappte Metallncluster auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht.^[50-53] Die Strukturen und chemischen Eigenschaften von Dendrimeren – quasisphärischen verzweigten Polymeren – lassen sich durch Veränderung der Kernstruktur, der Art und Anzahl der Verzweigungen und der Endgruppen einstellen (Abbildung 6). Am häufigsten werden Polyamidoamine (PAMAMs) als Dendrimeren für die Synthese von Metallnanopartikeln eingesetzt. Mono- und dimetallische Nanopartikel von weniger als 3 nm Größe wurden im Inneren von PAMAM-Dendrimeren der vierten oder einer höheren Generation erzeugt.^[54] Die Größenverteilungen von Metallnanopartikeln, die in Dendrimeren synthetisiert wurden, sind

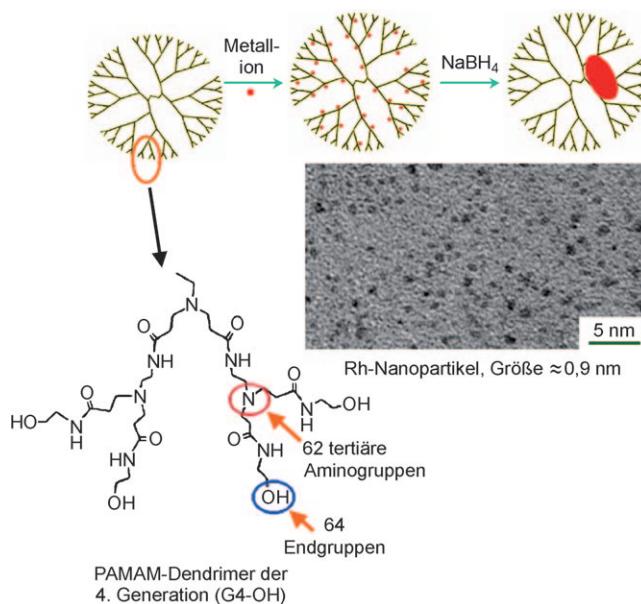


Abbildung 6. Synthese von kleinen monodispersen Rhodiumnanopartikeln (≤ 1 nm) in Dendrimeren.

sehr eng, weil die Zusammensetzung und die Struktur des Dendrimeremplatzes strikte Vorgaben mit sich bringen. Vor kurzem gelang es uns, monodisperse Platin- und Rhodiumnanopartikel mit Durchmessern von 0.8–1.6 nm zu erhalten, die durch PAMAM-Dendrimere der vierten Generation verkapstelt sind.^[55]

5. Charakterisierung und katalytische Reaktionen zweidimensionaler und dreidimensionaler Metallnanopartikel-Systeme

Nach der Synthese können aus Nanopartikeln mithilfe eines Langmuir-Blodgett-Trogs Monoschichten variabler Dichte erzeugt werden.^[49] Der durchschnittliche Abstand zwischen den Partikeln lässt sich über den Oberflächendruck vorgeben. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass zunächst Nanopartikel bestimmter Größe und Zusammensetzung kolloidchemisch synthetisiert werden, bevor eine Oxid-Metall-Grenzfläche zum Substrat aufgebaut wird. Die Partikel sind von einer organischen Tensid- oder Polymerschicht umgeben, die ihre Aggregation bei der Synthese in Lösung verhindert. Beispiele für organische Beschichtungsmaterialien sind Tetradecyltrimethylammoniumbromid (TTAB), Hexadecylamin (HDA), Hexadecanethiol (HDT) und Poly(vinylpyrrolidon) (PVP). Das TEM-Bild in Abbildung 7a zeigt mit TTAB beschichtete, zweidimensionale Anordnungen von Platinnanopartikeln auf einem Siliciumoxidgitter.

Die Nanopartikel können auch in mesoporösen Oxiden mit großen spezifischen Oberflächen (z.B. SBA-15)^[7,56] oder in mesocellulären Siliciumoxidschäumen (MCF-1) eingeschlossen werden.^[57] Präparativ gelingt dies durch Ultraschallbehandlung, oder indem man die mesoporösen Kanäle um die Nanopartikel herum aufbaut. Ein TEM-Bild von Platinnanopartikeln in den Kanälen eines mesoporösen Sili-

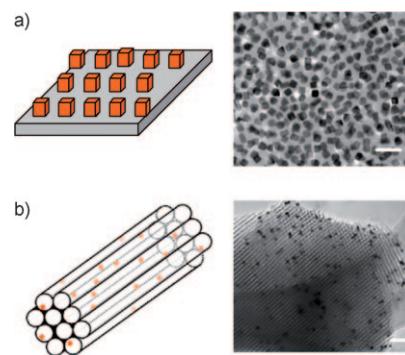


Abbildung 7. TEM-Bilder und schematische Darstellungen für a) zweidimensionale Anordnungen von TTAB-beschichteten Platinnanopartikeln und b) dreidimensionale Anordnungen von Platinnanopartikeln, die in einem mesoporösen Siliciumdioxid (SBA-15) eingeschlossen sind.

ciumoxids (SBA-15) findet sich in Abbildung 7b. Das resultierende dreidimensionale Nanopartikel-Modellsystem hat eine spezifische Oberfläche über $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Wir haben die chemischen, physikalischen und elektro- nischen Eigenschaften von Nanopartikeln mithilfe zahlrei- cher Techniken erforscht: Zur Untersuchung zweid- oder dreidimensionaler Nanopartikelanordnungen eignen sich IR- und Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie, Raman- Spektroskopie, Auger-Spektroskopie, Röntgenphotoelek- tronspektroskopie, Kleinwinkelröntgenstreuung und Rönt- genbeugung, Physisorptions- und Chemisorptionsstudien (Tabelle 1).

Zwei Reaktorarten wurden für die Katalyseuntersu- chungen eingesetzt. Die Aktivität und Selektivität von Mo-

Tabelle 1: Methoden zum Studium zweid- oder dreidimensionaler Nano- partikelanordnungen.

Ex-situ-Charakterisierung

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
Röntgenbeugung (XRD)
UV/Vis-Spektroskopie mit diffuser Reflexion
Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)
Rasterelektronenmikroskopie (SEM)
Chemisorption, Physisorption
Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)
Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)
Thermogravimetrie (TGA)
Temperaturgesteuerte Oxidation (TPO)
Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

In-situ-Charakterisierung

Hochdruck-Rastertunnelmikroskopie (HP-STM)
Hochdruck-Summenfrequenzspektroskopie (HP-SFG)
Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei Umgebungsdruck (APXPS)
IR-Spektroskopie mit diffuser Reflexion (DRIFTS)
UV-Raman- und oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS)
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
Messungen mit oszillierender Mikrowelle (TEOM)
Thermogravimetrie (TGA)
UV/Vis-Spektroskopie mit diffuser Reflexion
Röntgenbeugung (XRD)
Kleinwinkel- und Weitwinkelröntgenstreuung (SAXS-WAXS)

noschichten aus Nanopartikeln wurden, ähnlich wie für Metalleinkristall-Proben, in einem Batch-Reaktor mit Rücksaugpumpe unter die Lupe genommen. Der Aufbau dieses Reaktors ist in Abbildung 8a skizziert. Die Metallnanopartikel werden mithilfe von Langmuir-Blodgett-Techniken auf einem ebenen Träger, z.B. einem Siliciumwafer, abgeschieden. Typischerweise sind in den zweidimensionalen Systemen 10^{14} bis 10^{15} aktive Metallzentren an der Oberfläche für die Katalyse verfügbar. Der Aufbau für das dreidimensionale System ist in Abbildung 8b wiedergegeben. Die Reaktionen werden in einem Differentialreaktor ausgeführt. Die aktiven Metallnanopartikel befinden sich auf mesopösen Oxidträgern, in die sie durch Kapillarwirkung eingewandert sind oder im Zuge der Hydrothermalsynthese des

Oxids eingeschlossen wurden. In solchen Systemen stehen gewöhnlich 10^{16} bis 10^{18} aktive Metallzentren zur Katalyse bereit.

6. Der Einfluss von Nanopartikelgröße und -form auf die Selektivität

In diesem Abschnitt werden wir Beispiele dafür anführen, wie die Größe und Form von Nanopartikeln die Selektivitäten von katalytischen Reaktionen steuern. Schema 1 zeigt einige in diesen Studien betrachtete Reaktionen mit mehreren Reaktionspfaden.

Abbildung 9 ist zu entnehmen, wie die Selektivität der

Hydrierung/Dehydrierung von Cyclohexen sowie der Hydrierung von Crotonaldehyd von der Partikelgröße abhängt.^[49] Im erstgenannten Beispiel wird die Benzolbildung mit steigender Größe der Nanopartikel zurückgedrängt, weil die Aktivierungsenergie für die Dehydrierung von Cyclohexen zu Benzol erhöht wird, wohingegen die Aktivierungsenergie für die Hydrierung zu Cyclohexan konstant bleibt; daraus resultieren geringere Benzolkonzentrationen.

Wir untersuchten auch den Einfluss der Nanopartikelgröße auf die Selektivität der Hydrierung von Benzol^[58] zu Cyclohexan (C_6H_{12}) und Cyclohexen (C_6H_{10}) auf einer Platin(111)-Oberfläche; auf der (100)-Oberfläche wurde Cyclohexen als einziges Produkt gebildet. Wir beobachten, dass Platinanokuboktaeder sowohl C_6H_{12} als auch C_6H_{10} erzeugen, wie die (111)-Oberflächen von Einkristallen auch. Werden aber Platinanowürfel verwendet, so entsteht nur C_6H_{10} als Produkt, wie im Fall der (100)-Oberflächen von Einkristallen (Abbildung 10).^[24] Trotz des Unterschieds in der Gesamtgröße verhalten sich Oberflächen von Einkristallen somit analog zu Nanopartikeln mit entsprechenden Formen.

Durch Verkapselung in Dendrimeren können kleine Nanopartikel hergestellt werden.^[55] Die Hohlräume im Inneren der Dendrimerstruktur halten das Wachstum der Nanopartikel bei ca. 1 nm auf, sodass Rhodium- oder Platincluster aus 20–30 Atomen für Untersuchungen der katalytischen Aktivität zugänglich sind.

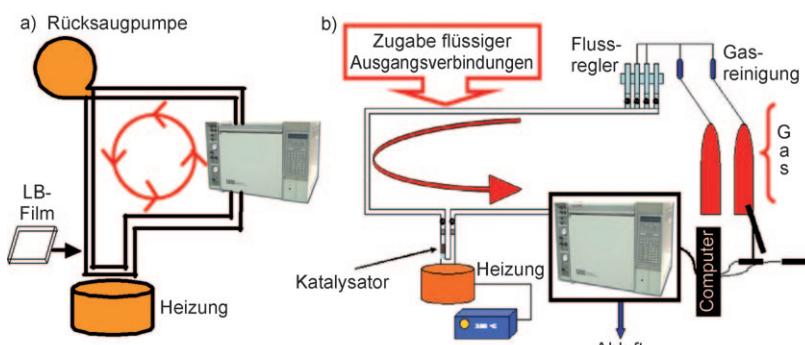
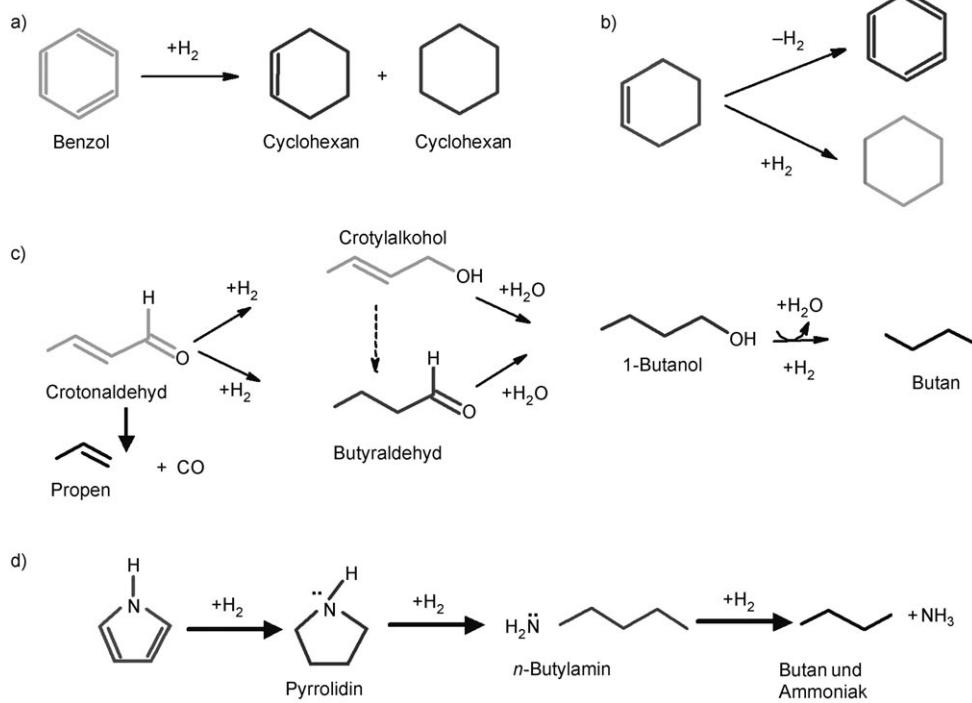


Abbildung 8. Aufbau von Reaktoren für Studien an zweidimensionalen Katalysatorfilmen mit kleiner Oberfläche (a) und an dreidimensionalen Katalysatoren mit hoher spezifischer Oberfläche (b).



Schema 1. Die betrachteten Reaktionen mit mehreren Reaktionspfaden: a) Hydrierung von Benzol, b) Hydrierung/Dehydrierung von Cyclohexen, c) Hydrierung von Crotonaldehyd, d) Hydrierung von Pyrrolidin.

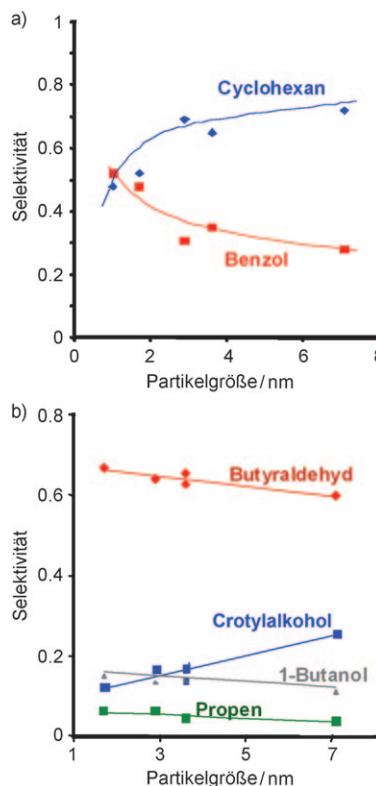


Abbildung 9. Abhängigkeit der Selektivität bei der Hydrierung/Dehydrierung von Cyclohexen (a) und der Hydrierung von Crotonaldehyd (b) an Platinnanopartikeln von der Partikelgröße.

lich sind (Abbildung 6). Abbildung 11 demonstriert am Beispiel der Hydrierung von Pyrrol zu Pyrrolidin und *n*-Butylamin, dass die Größenabhängigkeit für diese kleinen Partikel viel stärker ausgeprägt ist als für größere Nanopartikel.

7. Die Rolle der Beschichtung von Nanopartikeln in katalytischen Prozessen

Nanopartikel sind mit verschiedenen organischen Materialien beschichtet worden. Diese Schichten beeinträchtigen die katalytischen Prozesse nicht signifikant, da sie porös und somit für Reaktant- und Produktmoleküle durchlässig sind. Wir verglichen die katalytische Aktivität von kolloidalen Platinnanopartikeln, die mit vierlei organischen Schichten – aus TTAB, HAD, HDT und PVP – überzogen waren, in der CO-Oxidation.^[59] Bezuglich der Umsatzgeschwindigkeiten wurden dabei nur Abweichungen von ca. 30% festgestellt (Abbildung 12).

Die organische Schicht lässt sich nach dem Aufbau der zwei- oder dreidimensionalen Nanopartikelanordnungen durch eine UV-Ozon-Behandlung entfernen.^[60] Abbildung 13 stellt erste Resultate aus summenfrequenzspektroskopischen Messungen vor: Nanopartikel wurden zunächst mit einer organischen Schicht untersucht und anschließend nach Entfernung dieser Schicht, was am Verschwinden der CH-CH₂-Streckschwingungsbanden zu erkennen war. Die Adsorption von Benzol auf den Oberflächen der Platinnanopartikel nach

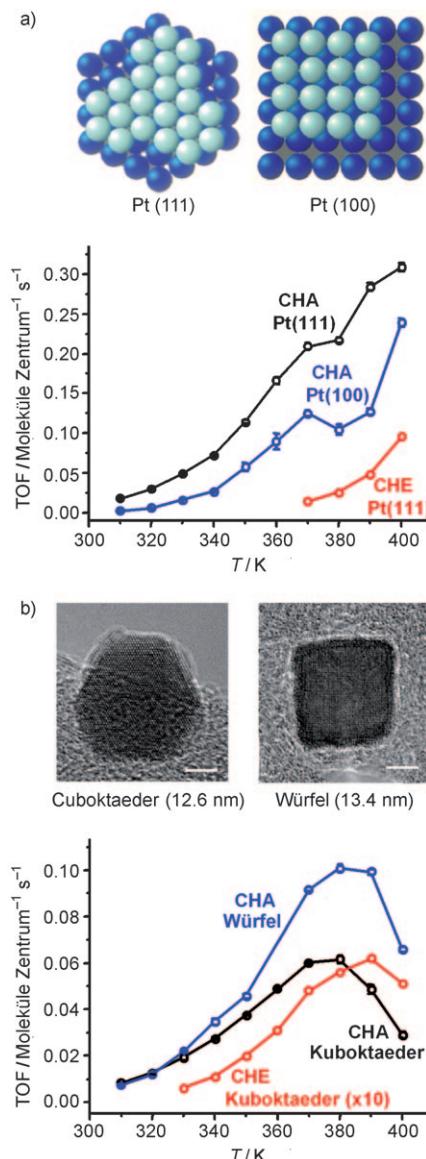


Abbildung 10. Die Geschwindigkeiten der Cyclohexen- und Cyclohexanbildung bei der Hydrierung von Benzol an Pt(111)- und Pt(100)-Oberflächen (a) sowie an würzelförmigen und kuboktaedrischen Platinnanopartikeln (b) zeigen Gemeinsamkeiten zwischen den Einkristall- und Nanopartikeloberflächen. CHA: Cyclohexan, CHE: Cyclohexen.

UV/Ozon-Behandlung lässt sich durch SFG-Schwingungsspektroskopie verfolgen.^[61]

8. Die sieben molekularen Faktoren der katalytischen Selektivität

Die Selektivität einer Reaktion wird durch die relative Energiedifferenz mehrerer Aktivierungsbarrieren bestimmt. Aus Sicht der Reaktionskinetik kann diese Selektivität schon dadurch verschoben werden, dass die Aktivierungsenergien nur um einen kleinen Bruchteil ihres Gesamtwerts verändert werden. Die Stabilität des Katalysators hängt aber von Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck und Reaktions-

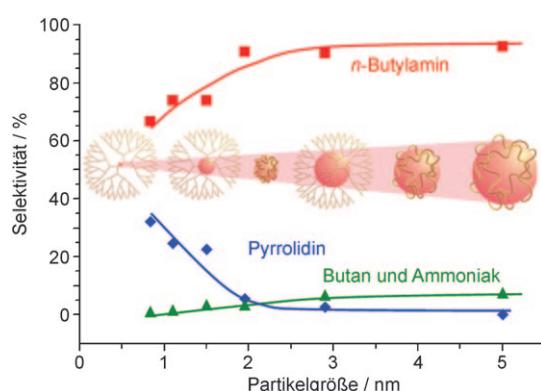


Abbildung 11. Abhängigkeit der Selektivität bei der Pyrrolhydrierung (4 Torr Pyrrol, 400 Torr H₂, 413 K) von der Größe dendrimer- oder PVP-verkapselter Platinanopartikel.

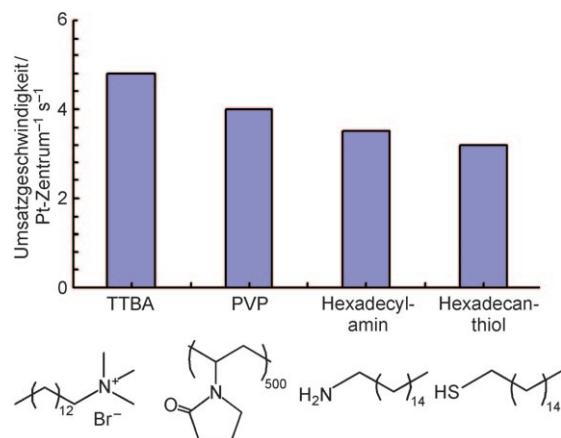


Abbildung 12. Umsatzgeschwindigkeiten für Anordnungen von Nanopartikeln mit unterschiedlichen Beschichtungen in der CO-Oxidation (100 Torr O₂, 40 Torr CO, 513 K).

dauer sowie von den Produkten und Reaktanten ab. Für katalytische Reaktionen unterhalb 600 K, bei denen das Katalysatormaterial vergleichsweise stabil bleibt, konnten wir bislang sieben molekulare Faktoren identifizieren, die die Selektivität beeinflussen (Abbildung 14): 1) die Oberflächenstruktur, 2) Strukturänderungen durch Adsorbatbindung, 3) die Beweglichkeit des Adsorbats, 4) Reaktionszwischenstufen, 5) die Oberflächenzusammensetzung, 6) den Ladungstransport während des Katalyseprozesses und 7) den Oxidationszustand des Katalysators.

8.1. Oberflächenstruktur

Für Untersuchungen der Oberflächenstruktur wurde ein System entwickelt,^[30] in dem einerseits die Reaktionen unter hohem Druck und andererseits die Oberflächen – vor und nach den Reaktionen – unter Hochvakuumbedingungen analysiert werden konnten (Abbildung 15 a).

Die Reformierung überführt *n*-Hexan und *n*-Heptan (Octanzahl nahe 0) in verzweigte Isomere und Arene und damit in Benzinkomponenten mit hohen Octanzahlen. In

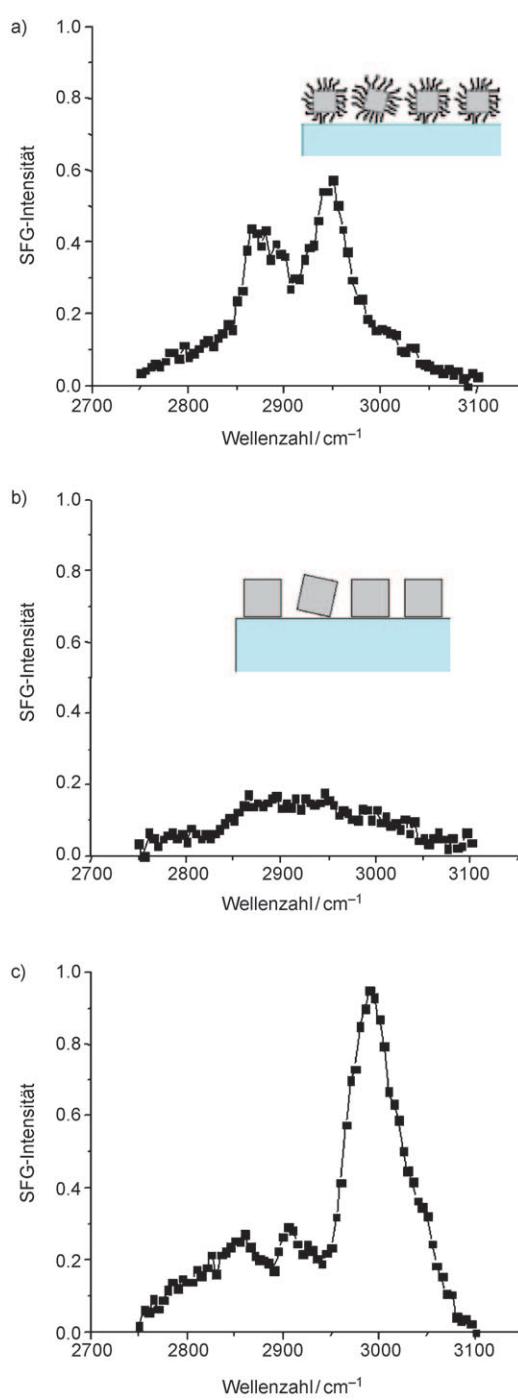


Abbildung 13. SFG-Spektren für a) mit Oleylamin (CH₃(CH₂)₈CH=CH(CH₂)₈NH₂) beschichtete Platinanopartikel (10 nm); b) die Nanopartikel nach Entfernen der organischen Schicht durch UV/Ozon (200 min); c) auf der Oberfläche dieser Nanopartikel adsorbiertes Benzol.

Studien zur *n*-Hexan-Reformierung an Platinoberflächen erzeugte die hexagonale (111)-Fläche Benzol als Hauptprodukt, wohingegen die (100)-Fläche bevorzugt Isomerisierungen katalysierte (Abbildung 15 b).^[62,63] Knicke auf der Platinoberfläche spalten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen; um diesen unerwünschten Prozess zurückzudrängen, wird der Reaktionsmischung das Katalysatorgift H₂S zugesetzt, das

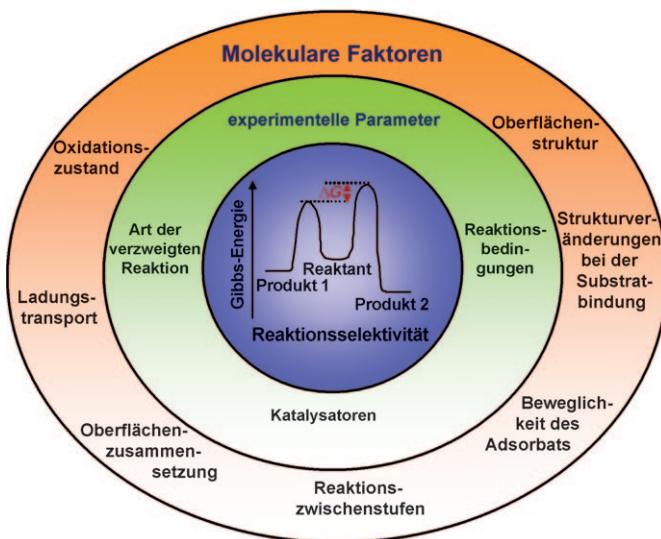


Abbildung 14. Die sieben molekularen Komponenten, die die Selektivität katalytischer Reaktionen beeinflussen.

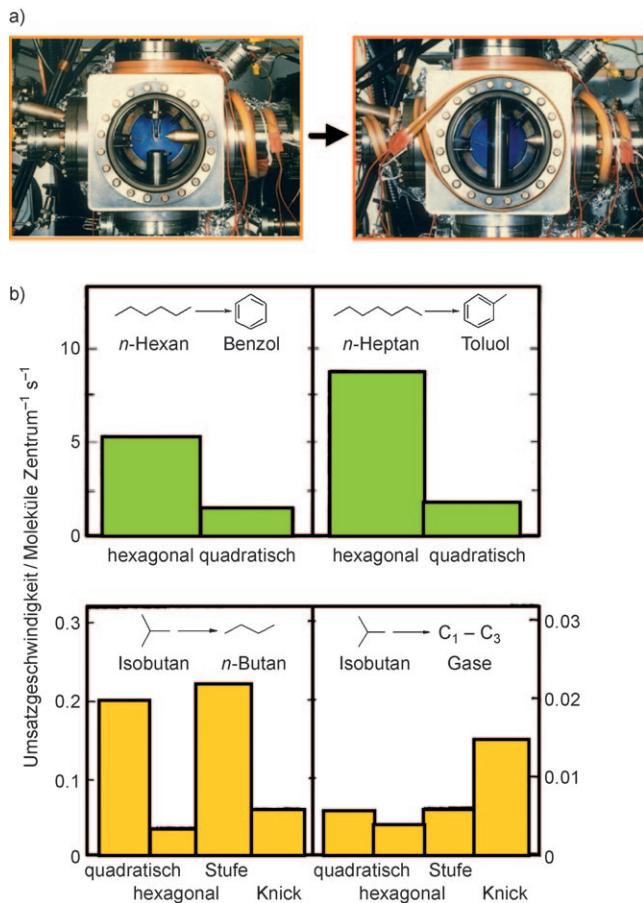


Abbildung 15. a) Hochdruck/Ultrahochvakuum-System. Die Druckzelle ist im offenen (links) und im geschlossenen Zustand gezeigt (rechts). b) Strukturabhängigkeiten der Alkan-Aromatisierung (oben) und der Umlagerung kleiner Alkane (unten) an Platinoberflächen.

stark an den Knicken adsorbiert und sie dadurch blockiert. Durch eine solche gezielte Blockierung von aktiven Zentren könnten selektive Katalysatoren erhalten werden.

Auch die Einführung eines zweiten Metalls oder einer katalytisch aktiven Oxid-Metall-Grenzfläche können die Selektivität verändern. Die Formselektivität der Benzolhydrierung an Platinnanopartikeln bei gleicher Partikelgröße belegt den starken Einfluss der Oberflächenstruktur.^[24]

8.2. Strukturveränderungen durch Adsorbatbindung

Strukturveränderungen durch Adsorbatbindung und die Beweglichkeit des Adsorbats (siehe Abschnitt 8.3) wurden mithilfe von Hochdruck-Rastertunnelmikroskopie (HP-STM) erforscht. Die STM ist als Oberflächenanalysetechnik für die Katalyse von großer Bedeutung, weil sie über große Druck- und Temperaturbereiche eingesetzt werden kann und direkt räumliche Informationen zu Molekülen und einzelnen Atomen liefert (Abbildung 16).^[13, 64-69] HP-STM-Messungen

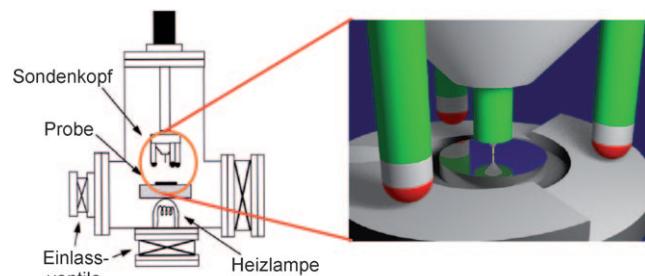


Abbildung 16. Aufbau eines Hochdruck-Rastertunnelmikroskops.

zufolge verändert die Adsorption von Gasen wie Sauerstoff, Wasserstoff oder Kohlenmonoxid die Struktur der (110)-Oberfläche eines Platineinkristalls (Abbildung 17a).^[70] Im Zuge dieser Chemisorption erhöht sich der Bedeckungsgrad unter Druck, wodurch die chemische Bindung zwischen Adsorbat und der Substratoberfläche verstärkt wird. Die Reversibilität von adsorbatbedingten Strukturänderungen wird in einer Studie zur Wasserstoffadsorption auf Cu(110) deutlich.^[69] Abbildung 17b zeigt STM-Bilder einer Cu(110)-Oberfläche vor und nach der Behandlung mit H₂. Die Adsorbatbindung unter hohem Druck führt zur Bildung von (1 × 2)-Strukturen mit fehlenden Reihen. Nach dem Evakuieren der Versuchskammer wird die Ausgangsstruktur wiederhergestellt.

8.3. Beweglichkeit des Adsorbats

Die Beweglichkeit des Adsorbats während katalytischer Umsetzungen wurde ebenfalls durch HP-STM verfolgt.^[65, 71, 72] Beim Abrastern der Oberfläche während der Hydrierung/Dehydrierung von Cyclohexen oder der Hydrierung von Ethen mit einer Geschwindigkeit von 100 Å ms⁻¹ erkennt man keinerlei charakteristische Merkmale. Alle Moleküle auf der Oberfläche – Reaktanten, Zwischenstufen und Produkte – bewegen sich unter diesen Bedingungen schneller als die

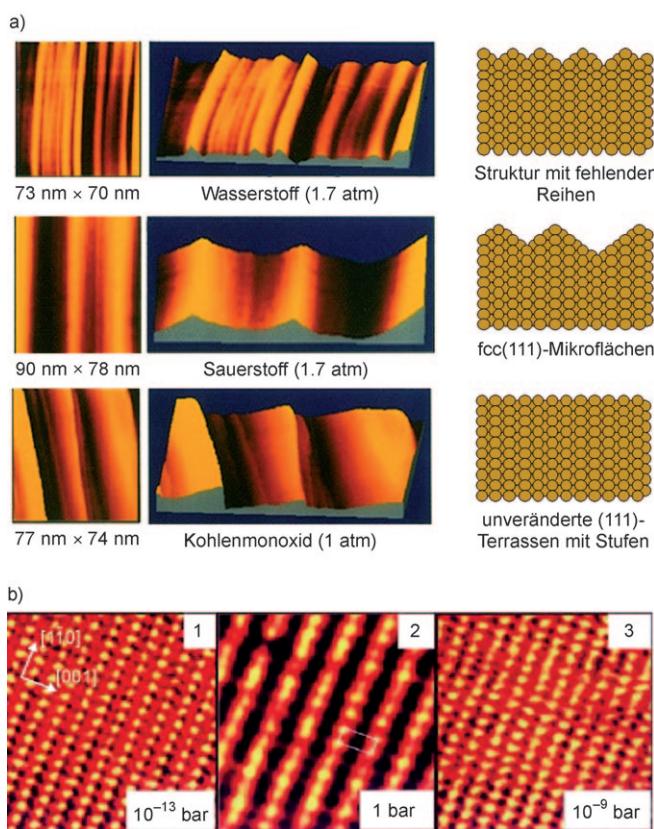


Abbildung 17. a) In-situ-STM-Bilder zeigen Strukturveränderungen einer Pt(110)-Oberfläche durch Adsorbatbindung. b) STM-Flächenbilder für Cu(110) vor (1) und während der Behandlung mit H₂ (2). Bei Wasserstoffdrücken über 2 mbar nimmt die Cu(110)-Oberfläche die (1×2)-Struktur mit fehlenden Reihen ein. Nach dem Evakuieren wird die Strukturveränderung wieder aufgehoben, und durch STM ist lediglich eine (1×1)-Oberflächenstruktur (3) nachweisbar.^[69]

STM-Spitze, und die Umwandlung schreitet voran (Abbildung 18). Wird aber die Oberfläche durch Kohlenmonoxid vergiftet, so kommt die katalytische Reaktion zum Stillstand, und an der Oberfläche bildet sich eine geordnete Struktur heraus. Die Vergiftung des Katalysators minimiert also die Adsorbatbeweglichkeit. Oft ist die Beweglichkeit der Adsorbate eine Grundvoraussetzung für den Ablauf eines ka-

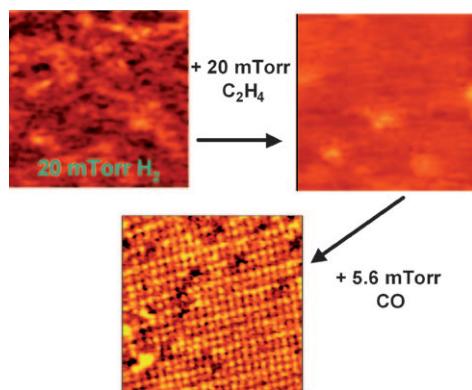


Abbildung 18. STM-Bilder einer Pt(111)-Oberfläche nach sequenzieller Behandlung mit 20 mTorr H₂, 20 mTorr C₂H₄ und 5.6 mTorr CO. Ausschnittsgröße: 10 nm × 10 nm.

talytischen Prozesses, weil adsorbierte Reaktanten sich auf der Oberfläche zu den aktiven Zentren bewegen müssen. Den in den Abschnitten 8.2 und 8.3 beschriebenen Untersuchungen zufolge ist die katalytisch aktive Oberfläche also dynamisch: Sowohl die Metall- als auch die Adsorbatstruktur ändern sich unter den Bedingungen der katalytischen Reaktion.

8.4. Reaktionszwischenstufen

Die in Berkeley entwickelte, oberflächenspezifische Summenfrequenz(SFG)-Schwingungsspektroskopie beruht auf demselben Prinzip wie die Frequenzverdopplung.^[14,64,73-78] Abbildung 19a zeigt den Versuchsaufbau für die Untersuchung einer katalytischen Reaktion mit Hochdruck-SFG-Schwingungsspektroskopie. Bei der SFG werden zwei Laserstrahlen, im IR- und im sichtbaren Bereich, räumlich und zeitlich aufeinander abgestimmt. Durchstimmen der Frequenz des IR-Lasers lieferte das Summenfrequenzsignal und somit ein Schwingungsspektrum im sichtbaren Bereich (Abbildung 19b). Entsprechende Übergänge sind symmetrieverboten für zentrosymmetrische Medien wie das Innere kubisch-flächenzentrierter Kristalle oder isotrope Medien wie Flüssigkeiten oder Gase unter hohem Druck. An der Oberfläche kann die Suszeptibilität zweiter Ordnung ($\chi^{(2)}$) aber von null abweichen (Abbildung 19c), sodass

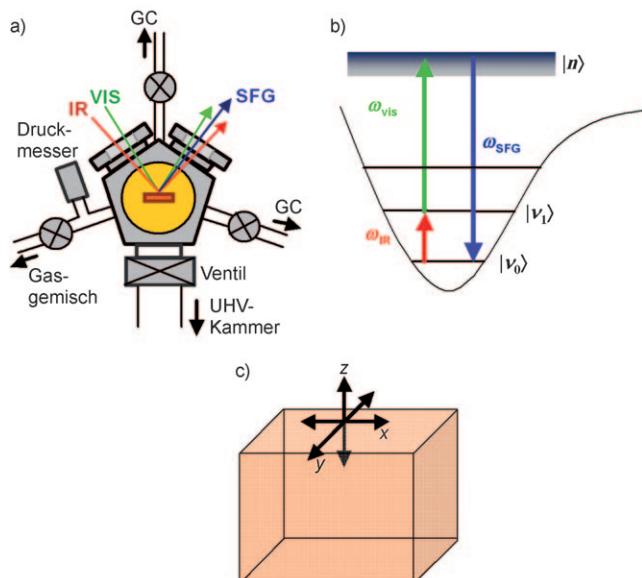


Abbildung 19. a) Aufbau eines Hochdruck-SFG-Systems zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung der adsorbierten Spezies während einer katalytischen Reaktion. b) Die Frequenz ω_{vis} des sichtbaren Laserstrahls wird konstant gehalten, die Frequenz ω_{IR} des IR-Strahls variiert. Wenn ω_{IR} mit dem Schwingungsübergang eines adsorbierten Moleküls von $|0\rangle$ nach $|1\rangle$ resoniert, wird das Molekül in den virtuellen Zustand $|n\rangle$ angeregt und emittiert Strahlung der Summenfrequenz ω_{SFG} . c) Aufgrund von Auswahlregeln sind SFG-Übergänge für zentrosymmetrische Medien verboten; ist $x = -x$, $y = -y$ und $z = -z$, so gilt: $\chi_{xyz} = \chi_{(-x)(-y)(-z)} = -\chi_{xyz} = 0$. An einer Grenzfläche ist jedoch üblicherweise $z \neq -z$ und damit $\chi_{xyz} = \chi_{(-x)(-y)(-z)} = \chi_{xyz}$. Daher ist $\chi^{(2)} \neq 0$, und man erhält ein oberflächenspezifisches Signal.

Oberflächen ein Schwingungsspektrum aufweisen können, das durch die Belegung mit Monoschichten beeinflusst werden kann. Aus solchen Spektren lassen sich die Schwingungsfrequenzen adsorbiert Moleküle über einen Druckbereich von 10–12 Größenordnungen ablesen.^[77, 79]

Mithilfe der Summenfrequenzspektroskopie können wir Reaktionszwischenstufen identifizieren, die während katalytischer Umsetzungen auf Oberflächen auftreten.^[80–84] Die Messung der Umsatzgeschwindigkeit zusätzlich zu den SFG-Signalen ermöglicht es, die Reaktionskinetik eines katalytischen Prozesses mit den Zwischenstufen in Verbindung zu setzen. Beispielsweise werden bei der Hydrierung von Ethen auch Oberflächenspezies beobachtet, etwa Ethylen und doppelt σ -gebundenes Ethen, die nicht am eigentlichen Prozess beteiligt sind.^[83, 85] In der Monoschicht liegt schwach π -gebundenes Ethen, das in Ethan umgewandelt werden wird, nur in einer Konzentration von 4 % vor. Abbildung 20 zeigt

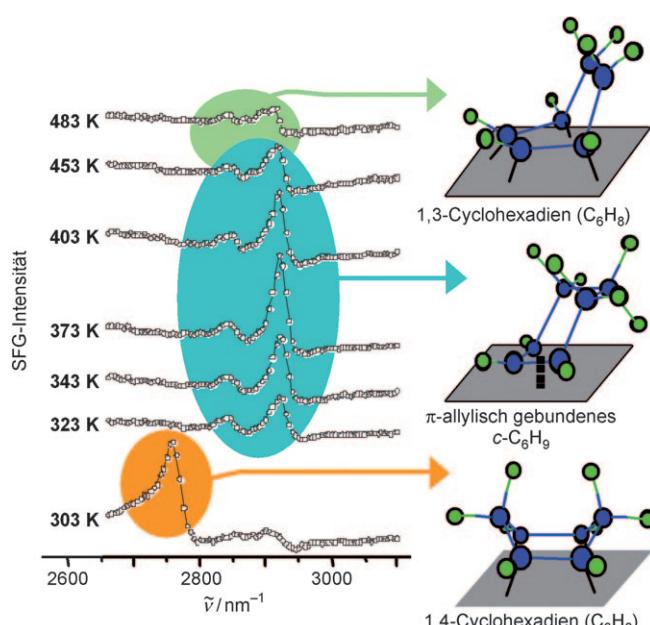


Abbildung 20. SFG-Spektren für die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan und die Dehydrierung von Cyclohexen zu Benzol. Diese beiden Reaktionen laufen in Gegenwart eines Wasserstoffüberschusses (ca. 10 Torr) und bei 1.5 Torr Kohlenwasserstoff ab. Summenfrequenzschwingungsspektren belegen das Auftreten dreier Reaktionszwischenstufen auf der Oberfläche: 1,4- und 1,3-Cyclohexadien sowie π -allylisch gebundenes $c\text{-C}_6\text{H}_9$.

Spezies, die bei der Hydrierung/Dehydrierung von Cyclohexen auftreten.^[86] Wir sehen drei Reaktionszwischenstufen^[84, 87] – 1,3- und 1,4-Cyclohexadien sowie eine π -allylisch gebundene Spezies –, die je nach Oberflächenstruktur in verschiedenen Konzentrationen an der Bildung der Produkte Cyclohexan bzw. Benzol mitwirken.

Hochdruck-SFG eignet sich auch, um Reaktionszwischenstufen auf Nanopartikeloberflächen zu studieren. Abbildung 21a zeigt den Aufbau eines SFG-Experiments mit Nanopartikeln, die auf einem Prisma abgeschieden wurden, um die Detektionsempfindlichkeit durch vollständige interne Reflexion zu erhöhen.^[88] Kürzlich haben wir in SFG-Studien

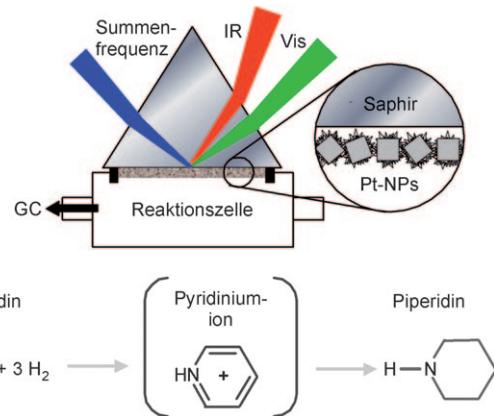


Abbildung 21. a) In-situ-Untersuchung von Nanopartikeln durch Hochdruck-SFG-Spektroskopie. NP: Nanopartikel. b) Das Pyridiniumion ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$) tritt als Zwischenstufe der Hydrierung von Pyridin zu Piperidin auf.

zur Hydrierung von Pyridin nach diesem Muster^[89] Pyridiniumionen ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$) als Reaktionszwischenstufen auf TTAB-beschichteten Platinanopartikeln und Piperidin (das Produkt der vollständigen Hydrierung) in der Gasphase nachgewiesen (Abbildung 21b).

Die SFG-Schwingungsspektroskopie kann Zwischenstufen auf katalytisch aktiven Oberflächen unter Reaktionsbedingungen nachweisen und ermöglicht es so, Zusammenhänge zwischen der Reaktionsselektivität und der molekularen Struktur der jeweiligen Zwischenstufen abzuleiten.

8.5. Oberflächenzusammensetzung

Bei Materialien, die zwei Metalle enthalten, gibt die Zusammensetzung der Oberfläche den Ausschlag hinsichtlich der katalytischen Aktivität und Selektivität. Anhand von Dimetallnanopartikeln lässt sich nun die Bedeutung der Oberflächenzusammensetzung auf der Nanometerebene studieren.^[90–93]

$\text{Rh}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel mit $x = 0\text{--}1$ und einer Größe von (9 ± 1) nm wurden nach der Polyolmethode, die Reduktionskinetiken von Rhodium- und Platinacetylacetat im Keimbildungs- und Wachstumstadium nutzt, in einer Ein-topfprozedur synthetisiert. Die Aktivität dieser Dimetall-Nanopartikel in der CO-Oxidation wurde untersucht. Unter den gewählten Bedingungen (100 Torr O_2 , 40 Torr CO, 453 K) war die Umsatzgeschwindigkeit für reine Rh-Nanopartikel 20-mal so hoch wie für Pt-Nanopartikel; die Aktivitäten für $\text{Rh}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel mit $x = 0.2\text{--}0.8$ lagen dazwischen.^[28]

Wir untersuchten den Einfluss der Oberflächenzusammensetzung für Platin-Rhodium-Nanopartikel mithilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (AP-XPS) unter Umgebungsdruck. Abbildung 22 illustriert das elektrostatische Fokussierungssystem mit Vakuumgradient, das die gestreuten Elektronen im Hochvakuumbereich auf der Objektfläche eines Standard-Elektronenenergieanalysators bündelt.^[15, 94] (Details zur Strahlführung und zur Apparatur sind in Lit. [95] beschrieben.) Die kinetische Energie der zu

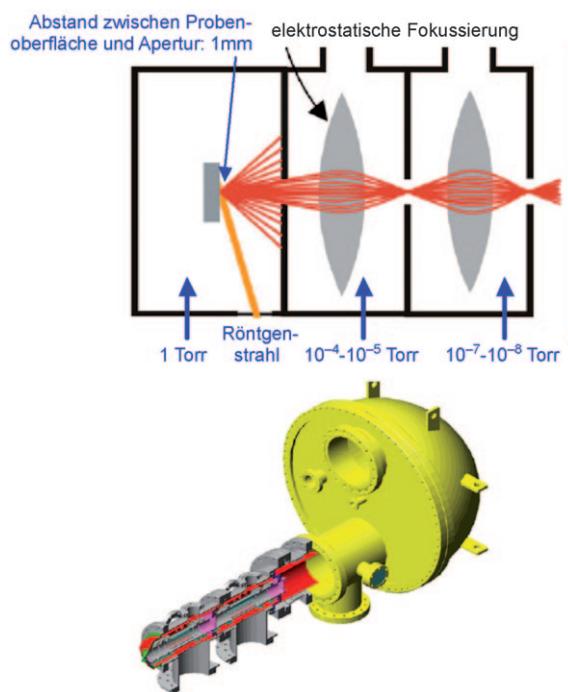


Abbildung 22. Versuchsaufbau für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei Umgebungsdruck. Bild: Elektronenspektrometer mit differenziell gepumptem elektrostatischem Linsensystem und hemisphärischem Analysator.^[15,94]

detektierenden Elektronen konnte über die Energie der Röntgenstrahlung eingestellt werden. Dieses Verfahren ergibt ein oberflächenspezifisches XPS-Signal und macht so die Ermittlung der Oberflächenzusammensetzung von Dimetallnanopartikeln möglich.

Abbildung 23a zeigt die XPS-Ergebnisse für 8 nm große $\text{Rh}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ -Nanopartikel und Röntgenstrahlung mit verschiedenen kinetischen Energien: Hier wird die moderate Anreicherung von Rhodium an der Oberfläche erkennbar. Die Resultate deuten auch darauf hin, dass die Oberflächenzusammensetzung sich ändert, wenn die Reaktionsbedingungen variieren. Abbildung 23b führt diesen Wechsel für $\text{Rh}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ -Nanopartikel vor Augen; unter den oxidierenden Reaktionsbedingungen wandern die Rh-Atome an die Oberfläche. Diese Abweichung der Oberflächen- von der Gesamtzusammensetzung sollte die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktverteilung beeinflussen, wenn beide Metalle an der Umsetzung beteiligt sind.

Durch Überziehen eines Metallnanopartikels mit einer Oxid- oder Sulfidschicht können difunktionale Materialien erhalten werden. Kern-Schale-Zweikomponentensysteme, die sich unter Nutzung des Kirkendall-Effekts^[96] herstellen lassen, sind ebenfalls vielversprechende Nanokatalysatoren. Abbildung 24 zeigt TEM-Bilder von Pt-Nanopartikeln sowie von Pt@CoO-Kern-Schale-Nanostrukturen, die auch als Nancoreaktoren bezeichnet werden.^[97] Diese Systeme könnten hoch selektiv Reaktionen vermitteln, bei denen aktive Zentren sowohl am Oxid als auch am Metall entscheidend für die Bildung eines gewünschten Produkts sind. Hierbei muss aber die poröse Oxidschale um den Metallkern für die Reaktant- und Produktmoleküle durchlässig sein.

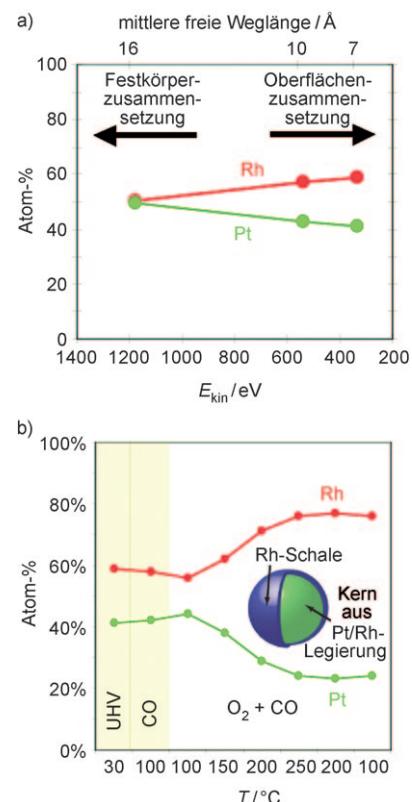


Abbildung 23. a) XPS-Resultate für 8 nm große $\text{Rh}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ -Nanopartikel bei unterschiedlichen kinetischen Energien der Röntgenstrahlen zeigen die nur geringe Anreicherung von Rhodium an der Oberfläche. b) Hochdruck-XPS-Resultate belegen eine höhere Rhodiumkonzentration an der Oberfläche unter den oxidierenden Reaktionsbedingungen (kinetische Energie der Röntgenstrahlen: 300 eV, 60 mTorr CO und 150 mTorr O_2). UHV: Ultrahochvakuum.

8.6. Ladungstransport

Seit den Studien von Schwab und Mitarbeitern in den 1950ern wurde in vielen Arbeiten gezeigt, dass Oxid-Metall-Grenzflächen katalytisch hoch aktiv sind.^[31] Die Aktivität bei der Methanoxidation ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) war für ZnO/Ag -Katalysatoren deutlich höher als für ZnO - oder Ag -Katalysatoren gleichen Gewichts (Abbildung 25a).^[32] Die Autoren beschrieben dies wie folgt: „*The most striking factor is that the mixed catalyst gives an extremely high yield in water vapor and carbon dioxide*“ und „*The catalytic promoter effect in a mixed catalyst is traced back to an electron exchange between support and catalyst*.“^[32]

Nach den Untersuchungen von Schwab und Mitarbeitern wurde eine ganze Katalysatorklasse – Materialien mit starker Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI) – entwickelt, deren Aktivität und Selektivität von der Oxid-Metall-Grenzfläche abhängt.^[33,98,99] Diese Materialien bestehen aus den Gruppe-VIII-Metallen Fe, Ni, Rh, Pt, Pd und Ir auf TiO_x , TaO_x , CeO_x und NbO_x -Oxidträgern. Haller und Resasco stellten fest, dass mit einem solchen SMSI-Material um drei Größenordnungen mehr Methan aus CO oder CO_2 und H_2 erhalten werden kann als bei Nicht-SMSI-Trägern.^[33,100] Im rasterkraftmikroskopischen (AFM)-Bild eines lithographisch

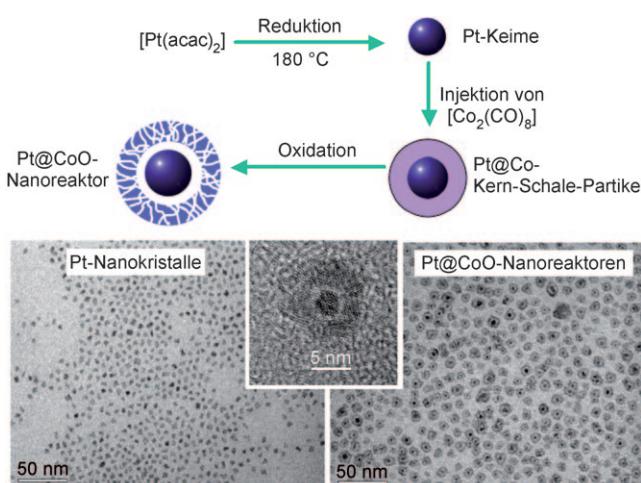


Abbildung 24. Synthese von Pt@CoO-Kern-Schale-Nanopartikeln sowie TEM-Bilder von Pt- und Pt/CoO-Kern-Schale-Nanopartikeln.^[97]

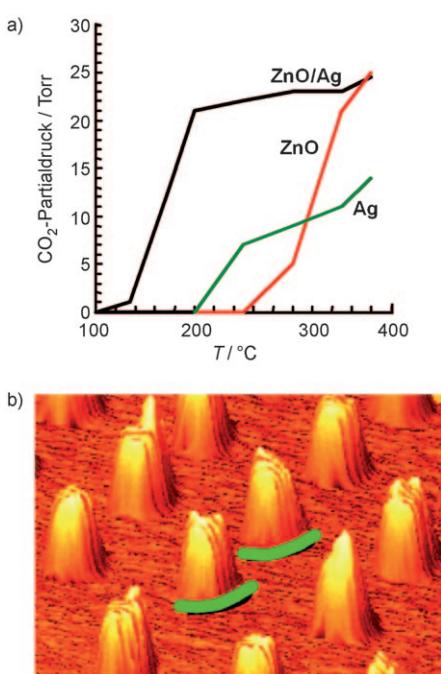


Abbildung 25. a) Auftragung des CO₂-Partialdrucks bei der Methan-Oxidation an ZnO/Ag, ZnO- und Ag-Katalysatoren gleichen Gewichts.^[32] b) AFM-Bilder lithographisch aufgebrachter Platinanopartikel (50 nm). Die Oxid-Metall-Grenzfläche ist grün markiert.

aufgebrachten Platinanopartikels in Abbildung 25b ist die chemisch aktive Oxid-Metall-Grenzfläche hervorgehoben.^[35,36]

Wechselwirkungen zwischen Oxidträgern und Metallkatalysatoren können auf geometrische oder elektronische Effekte zurückgeführt werden.^[8,33,101] Ein geometrischer Effekt bedeutet, dass sich die Größe der aktiven Oberfläche des Edelmetalls während des Reduktionsprozesses ändert. Ein elektronischer Effekt wäre ein Ladungstransfer zwischen dem Metall und dem Oxidträger. Boffa et al. untersuchten diese Effekte anhand von Proben, die sie durch Abscheidung verschiedener Oxide auf Rhodium erhielten und in der CO₂-Hydrierung einsetzten.^[102] Für TiO_x, NbO_x und TaO_x beob-

achteten sie einen erstaunlichen, bis 14-fachen Anstieg der Umsatzgeschwindigkeiten. Die Aktivität war am höchsten, wenn die Oxidbelegung einer halben Monoschicht entsprach, weil in diesem Fall die größte Oxid-Metall-Grenzfläche vorlag. Seit kurzem wird die Erzeugung „heißen“ Elektronen in exothermen Reaktionen oder durch Photonen als ein möglicher Ansatz erwogen, um Änderungen der chemischen Aktivität durch Oxid-Metall-Grenzflächen zu erklären.^[2,38,41,59,103-106]

Durch die nichtadiabatische Übertragung chemischer Energie auf Elektronen können bei exothermen Reaktionen energiereiche Ladungsträger entstehen. Experimente geben Hinweise auf das Vorliegen solcher energiereichen („heißen“) Elektronen. Pump-Probe-Experimente auf der Femtosekunden-Zeitskala belegen die Gegenwart von Elektronen mit kinetischen Energien von 1–3 eV, deren mittlere freie Weglänge in Metallen ungefähr 10 nm beträgt. Einige Studien deuten an, dass die elektronische Anregung zur Adsorption und Desorption von Atomen und Molekülen oder zur Dissoziation von Molekülen führt. Nienhaus et al. detektierten Elektronen mit einer kinetischen Energie über 0.5 eV, wenn Wasserstoff- oder Sauerstoffatome auf dem dünnen Silberfilm ihrer Schottky-Diode adsorbierten. Die „heißen“ Elektronen legen eine Strecke zurück, die die mittlere freie Weglänge für Elektronen in Silber (ca. 20 nm) übersteigt, und überqueren die ca. 0.5 eV hohe Schottky-Barriere an der Grenzfläche zwischen der Silberschicht und dem darunter liegenden Halbleiter.^[40,41,107]

Wir detektierten einen Strom „heißen“ Elektronen mit Hilfe einer Schottky-Diode.^[38,39,106,108] Werden Metallpartikel^[59] oder ein Film^[109] mit Durchmessern bzw. einer Dicke ähnlich der mittleren freien Weglänge für Elektronen (ca. 10 nm) verwendet, so können „heiße“ Elektronen kollisionsfrei die Metallschicht durchdringen (Abbildung 26a). Bei einer Schottky-Diode mit n-Halbleiter werden „heiße“ Elektronen als chemischer Strom detektiert, wenn ihre Überschussenergie $E_{\text{ex}} = |E - E_F|$ die effektive Schottky-Barriere – die Differenz zwischen dem Minimum des Leitungsbands und der Fermi-Energie E_F an der Grenzfläche – übersteigt. „Heiße“ Elektronen, die in das Oxid eindringen, geben ihre Energie ab und können nicht ins Metall zurückkehren. Die Schottky-Barriere führt daher zu einem irreversiblen, gerichteten Strom der „heißen“ Elektronen vom Metall zum Halbleiter. Die aus dem Metall abgewanderten „heißen“ Elektronen werden durch niederenergetische Elektronen ersetzt. Diese Elektronen werden über eine externe Verbindung zwischen dem Platinfilm und dem Halbleiter zur Verfügung gestellt, sodass die katalytische Reaktion einen kontinuierlichen Strom „heißen“ Elektronen erzeugt.

Unser Nanodiodenkatalysator besteht aus einem 5 nm dünnen Platinfilm auf einem Halbleiterfilm (aus Titandioxid oder Galliumnitrid) mit Goldplättchen als Ohm'schen Kontakten für Platin und Halbleiter (Abbildung 26b). Wir fanden, dass der Strom „heißen“ Elektronen mit der Umsatzgeschwindigkeit der CO-Oxidation an der Pt-GaN-Diode korreliert (Abbildung 26c).^[109,110] Dieses Experiment demonstriert, dass die chemische Energie der katalytischen Reaktion in die kinetische Energie der fließenden „heißen“ Elektronen umgewandelt wird.

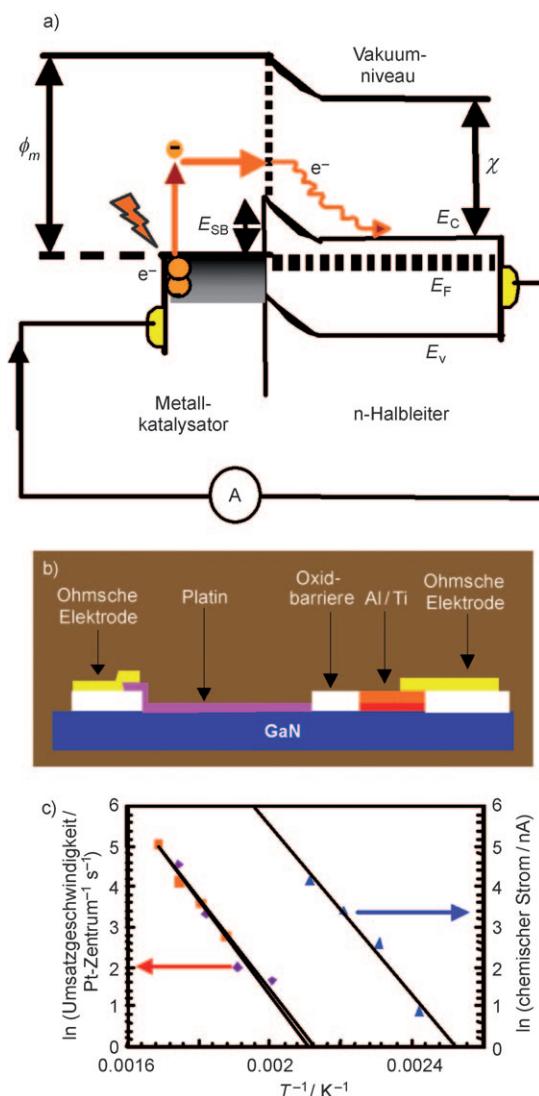


Abbildung 26. a) Detektion von bewegten Ladungsträgern in einer Schottky-Diode aus Metallkatalysator und Halbleiter. b) Aufbau der Pt/GaN-Nanodiode. c) Logarithmische Auftragung von chemischem Strom und Umsatzgeschwindigkeit gegen den Kehrwert der Temperatur für die Oxidation von Kohlenmonoxid. Hier zeigt sich ein Zusammenhang zwischen dem Strom an „heißen“ Elektronen und einer katalytischen Reaktion.

8.7. Oxidationszustand

Durch Synthese in Dendrimeren erhielten wir Platin- und Rhodiumnanopartikel mit 1 nm oder weniger Größe. Je kleiner die Nanopartikel sind, umso stärker oxidiert sind sie.^[22] Diese Größenabhängigkeit der Oxidationsstufe führt zu einem abweichenden chemischen Verhalten für kleine Cluster, die sich in dieser Hinsicht den Homogenkatalysatoren annähern.^[111–114] Abbildung 27a,b zeigt die XP-Spektren für (0.8 nm große) Pt₂₀- und (1.5 nm große) Pt₄₀-Cluster. Man erkennt, dass der Oxidgehalt dieser kleinen nichtmetallischen Nanopartikel von der Partikelgröße abhängt.^[55] Für Pt₂₀ wird aus dem Pt4f-Signal ein Pt^{x+}/Pt⁰-Verhältnis von 13:1 abgeleitet. Diese Einstellung der Oxidationsstufe über die Clustergröße könnte genutzt werden, um Prozesse wie Hydro-

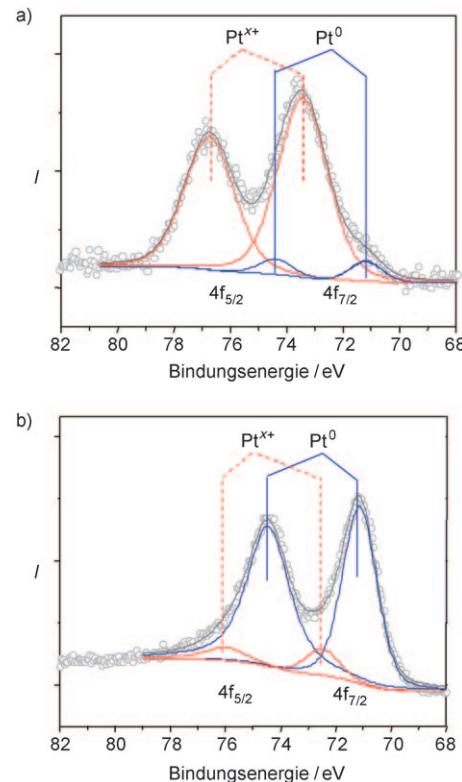


Abbildung 27. XP-Spektren für a) Pt₂₀-Nanopartikel (0.8 nm) und b) Pt₄₀-Nanopartikel (1.5 nm). Die Pt^{x+}/Pt⁰-Verhältnisse für die Pt₂₀- und Pt₄₀-Nanopartikel betragen 13 bzw. 0.16. In Pt₂₀ herrscht demnach die hohe Oxidationsstufe für Pt vor.

formylierungen oder Carbonylierungen zu beherrschen, die zurzeit in den Bereich der homogenen Katalyse fallen. Zukünftige Studien werden zeigen, ob man durch Einbettung von Metallclustern bestimmter Größe in Dendrimeren oder anderen Trägern entsprechende Katalysatoren entwerfen kann, die leicht von den Reaktanten und Produkten abtrennbar sind.

9. Ausblick

Das Feld der Nanokatalyse behandelt monodisperse Metallnanopartikel bestimmter Größe und Form sowie deren Synthese, Charakterisierung, Reaktivität und den Aufbau zweid- und dreidimensionaler Anordnungen. Dieser integrierte Ansatz gibt dem Gebiet der Katalyse neue Impulse in einer Zeit, da Energieeffizienz und Selektivität unter dem Schlagwort „grüne Chemie“ für die ganze Gesellschaft als erstrebenswert gelten. Wissenschaftler müssen heute imstande sein, Katalysatoren zugleich zu synthetisieren, zu charakterisieren und Reaktionen mit ihnen auszuführen – drei Aspekte katalytischer Studien also, die in der Vergangenheit getrennt behandelt wurden. Dieselbe Person kann dann auf der Grundlage selbst gewonnener Erkenntnisse aus Reaktionsstudien die Synthese selektiver Katalysatoren anpassen und diese auch charakterisieren. So werden die Forschung und ihre Umsetzung in Modellsystemen für technische

Anwendungen beschleunigt. Dieser Ansatz hat schon industrielle Katalysatoren hervorgebracht, z.B. den Cu/ZnO-Katalysator für die Methanolsynthese und die neuartigen Hydridesulfurierungskatalysatoren der Haldor Topsøe Company^[115–117] sowie eine neue Generation von Autoabgaskatalysatoren mit besseren Selektivitäten, Umsatzgeschwindigkeiten und vielleicht auch Desaktivierungsbeständigkeiten. In der Industrie wird man vermutlich bald von der Katalysatorfabrikation nach Verfahren, die teilweise noch auf Mittaschs Arbeiten in den 1930ern^[118] sowie Nassimprägnierungsmethoden von Universal Oil Products aus den 1940ern^[119] zurückgehen, auf fortschrittliche Methoden umschwenken, die auf Modellstudien mit Nanokatalysatoren beruhen. Solche Modellsysteme werden auch für andere Reaktionen wie Hochtemperaturprozesse (Verbrennung und Cracken) und für Umsetzungen an Fest-flüssig-Grenzflächen benötigt.

Dank nanotechnologischer Verfahren, die Katalysatoren mit 1–10 nm Größe und bestimmter Form zugänglich machen, scheint die Vereinigung der drei Felder der Katalyse – Enzymkatalyse, homogene und heterogene Katalyse – näher gerückt zu sein. Enzyme arbeiten im Allgemeinen bei Temperaturen um 300 K und in Lösung (meist in Wasser, häufig können aber auch organische Lösungsmittel eingesetzt werden), weshalb wir auch Reaktionsstudien mit Heterogen- und Homogenkatalysatoren unter diesen Bedingungen ausführen sollten, wenn wir die molekularen Faktoren für die drei Katalysatorarten vergleichen und Hybridsysteme entwickeln wollen, die beispielsweise die Vorteile von Enzymselektivität und einer heterogenen Reaktionsführung in sich vereinen. Die Nanokatalyse beschert der Katalysatorforschung prächtige Zukunftsaussichten!

Dieser Aufsatz beruht auf einem Vortrag, der beim International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis in Kyoto, Japan, gehalten wurde. Die vorgestellten Arbeiten wurden vom US-Energieministerium unter der Fördernummer DE-AC02-05CH11231 unterstützt.

Eingegangen am 2. Juli 2008

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Mannheim

- [1] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- [2] G. A. Somorjai, K. M. Bratlie, M. O. Montano, J. Y. Park, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20014.
- [3] G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Catal. Lett.* **2007**, *115*, 87.
- [4] J. H. Clark, *Green Chem.* **1999**, *1*, 1.
- [5] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [7] D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1380.
- [8] K. Hayek, M. Fuchs, B. Klotzer, W. Reichl, G. Rupprechter, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 55.
- [9] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1343.
- [10] Y. Borodko, S. M. Humphrey, T. D. Tilley, H. Frei, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6288.

- [11] H. Song, F. Kim, S. Connor, G. A. Somorjai, P. D. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 188.
- [12] G. A. Somorjai, J. Y. Park, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 182504.
- [13] K. B. Rider, K. S. Hwang, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5588.
- [14] Y. R. Shen, *Nature* **1989**, *337*, 519.
- [15] M. Salmeron, R. Schlögl, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 169.
- [16] G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Phys. Today* **2007**, *60*, 48.
- [17] F. Zaera, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4043.
- [18] G. A. Somorjai, Y. G. Borodko, *Catal. Lett.* **2001**, *76*, 1.
- [19] P. B. Weisz, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2091.
- [20] G. A. Somorjai, M. C. Yang, *Top. Catal.* **2003**, *24*, 61.
- [21] G. A. Somorjai, R. M. Rioux, *Catal. Today* **2005**, *100*, 201.
- [22] I. Balint, A. Miyazaki, K. Aika, *J. Catal.* **2003**, *220*, 74.
- [23] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1905.
- [24] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3097.
- [25] G. Ertl, H. J. Freund, *Phys. Today* **1999**, *52*, 32.
- [26] W. S. Caughey, G. A. Smythe, D. H. O'Keeffe, J. E. Maskasky, M. L. Smith, *J. Biol. Chem.* **1975**, *250*, 7602.
- [27] N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 732.
- [28] J. Y. Park, Y. Zhang, M. Grass, T. Zhang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 673.
- [29] H. J. Freund, H. Kuhlenbeck, J. Libuda, G. Rupprechter, M. Baumer, H. Hamann, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 201.
- [30] G. A. Somorjai, R. L. York, D. Butcher, J. Y. Park, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3500.
- [31] G. M. Schwab, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 375.
- [32] G. M. Schwab, K. Koller, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3078.
- [33] G. L. Haller, D. E. Resasco, *Adv. Catal.* **1989**, *49*, 126.
- [34] G. A. Somorjai, F. Tao, J. Y. Park, *Top. Catal.* **2008**, *47*, 1.
- [35] J. Grunes, J. Zhu, E. A. Anderson, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11463.
- [36] J. Grunes, J. Zhu, M. C. Yang, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 157.
- [37] X. M. Yan, A. M. Contreras, M. M. Koebel, J. A. Liddle, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1129.
- [38] X. Z. Ji, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22530.
- [39] X. Z. Ji, A. Zuppero, J. M. Gidwani, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5792.
- [40] H. Nienhaus, H. S. Bergh, B. Gergen, A. Majumdar, W. H. Weinberg, E. W. McFarland, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 446.
- [41] H. Nienhaus, B. Gergen, W. H. Weinberg, E. W. McFarland, *Surf. Sci.* **2002**, *514*, 172.
- [42] Y. Zhang, M. E. Grass, S. E. Habas, F. Tao, T. Zhang, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12243.
- [43] R. M. Rioux, H. Song, M. Grass, S. Habas, K. Niesz, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* **2006**, *39*, 167.
- [44] H. Lee, S. E. Habas, S. Kwasinski, D. Butcher, G. A. Somorjai, P. D. Yang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7988; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7824.
- [45] Y. W. Zhang, M. E. Grass, J. N. Kuhn, F. Tao, S. E. Habas, W. Y. Huang, P. D. Yang, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5868.
- [46] S. M. Humphrey, M. E. Grass, S. E. Habas, K. Niesz, G. A. Somorjai, T. D. Tilley, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 785.
- [47] M. E. Grass, Y. Yue, S. E. Habas, R. M. Rioux, C. I. Teall, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4797.
- [48] H. Song, R. M. Rioux, J. D. Hoefelmeyer, R. Komor, K. Niesz, M. Grass, P. D. Yang, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3027.
- [49] G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Top. Catal.* **2008**, *49*, 126.
- [50] R. M. Crooks, M. Q. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181.

- [51] Y. H. Niu, L. K. Yeung, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6840.
- [52] Y. Li, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8938.
- [53] K. R. Gopidas, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1757.
- [54] R. W. J. Scott, O. M. Wilson, R. M. Crooks, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 692.
- [55] W. Huang, J. N. Kuhn, C. K. Tsung, Y. Zhang, S. E. Habas, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2027.
- [56] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- [57] P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens, D. Y. Zhao, P. D. Yang, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 254.
- [58] K. M. Bratlie, C. J. Kliewer, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17925.
- [59] J. Y. Park, H. Lee, J. R. Renzas, Y. Zhang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2388.
- [60] J. R. Vig, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1985**, *3*, 1027.
- [61] C. Aliaga, J. Y. Park, Y. Yamada, G. A. Somorjai, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [62] S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7453.
- [63] G. A. Somorjai, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1987**, *35*, 37.
- [64] G. A. Somorjai, X. C. Su, K. R. McCrea, K. B. Rider, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 23.
- [65] M. Montano, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1809.
- [66] M. Montano, D. C. Tang, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **2006**, *107*, 131.
- [67] S. R. Longwitz, J. Schnadt, E. K. Vestergaard, R. T. Vang, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, H. Brune, F. Besenbacher, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14497.
- [68] B. L. M. Hendriksen, J. W. M. Frenken, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 046101.
- [69] L. Osterlund, P. B. Rasmussen, P. Thostrup, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 460.
- [70] B. J. McIntyre, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, *11*, 1964.
- [71] M. Montano, K. Bratlie, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13229.
- [72] D. C. Tang, K. S. Hwang, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13300.
- [73] G. Rupprechter, *MRS Bull.* **2007**, *32*, 1031.
- [74] Y. R. Shen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 327.
- [75] K. Y. Kung, P. Chen, F. Wei, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **2000**, *463*, L627.
- [76] O. Mermut, D. C. Phillips, R. L. York, K. R. McCrea, R. S. Ward, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3598.
- [77] X. C. Su, P. S. Cremer, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3994.
- [78] S. Westerberg, C. Wang, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **2005**, *582*, 137.
- [79] X. C. Su, J. Jensen, M. X. Yang, M. B. Salmeron, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *Faraday Discuss.* **1996**, *105*, 263.
- [80] K. M. Bratlie, L. D. Flores, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10051.
- [81] Z. Chen, D. H. Gracias, G. A. Somorjai, *Appl. Phys. B* **1999**, *68*, 549.
- [82] P. Cremer, C. Stanners, J. W. Niemantsverdriet, Y. R. Shen, G. Somorjai, *Surf. Sci.* **1995**, *328*, 111.
- [83] P. S. Cremer, X. C. Su, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **1996**, *40*, 143.
- [84] M. Yang, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11131.
- [85] P. S. Cremer, X. C. Su, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2942.
- [86] K. M. Bratlie, L. D. Flores, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **2005**, *599*, 93.
- [87] M. C. Yang, R. M. Rioux, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **2006**, *237*, 255.
- [88] S. J. Kweskin, R. M. Rioux, S. E. Habas, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15920.
- [89] K. M. Bratlie, K. Komvopoulos, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11865.
- [90] L. E. Aleandri, H. Bonnemann, D. J. Jones, J. Richter, J. Roziere, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 749.
- [91] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Science* **1992**, *257*, 897.
- [92] J. Rothe, G. Kohl, J. Hormes, H. Bonnemann, W. Brijoux, K. Siepen, *J. Phys. IV* **1997**, *7*, C2–959.
- [93] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1179.
- [94] H. Bluhm, M. Havecker, A. Knop-Gericke, M. Kiskinova, R. Schlögl, M. Salmeron, *MRS Bull.* **2007**, *32*, 1022.
- [95] D. F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C. S. Fadley, Z. Hussain, M. Salmeron, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 3872.
- [96] A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* **1947**, *171*, 130.
- [97] Y. D. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *304*, 711.
- [98] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170.
- [99] K. Fogler in *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 6 (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1984**, Kap. 4.
- [100] J. P. Hindermann, G. J. Hutchings, A. Kiennemann, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, *35*, 1.
- [101] R. Burch in *Hydrogen Effects in Catalysis* (Hrsg.: Z. Pál, P. G. Menon), Dekker, New York, **1988**, S. 347.
- [102] A. Boffa, C. Lin, A. T. Bell, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1994**, *149*, 149.
- [103] Y. H. Huang, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, A. M. Wodtke, *Science* **2000**, *290*, 111.
- [104] J. W. Gadzuk, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8265.
- [105] H. Nienhaus, S. J. Weyers, B. Gergen, E. W. McFarland, *Sens. Actuators B* **2002**, *87*, 421.
- [106] J. Y. Park, G. A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2006**, *24*, 1967.
- [107] H. Nienhaus, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *45*, 1.
- [108] J. Y. Park, J. R. Renzas, A. M. Contreras, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* **2007**, *46*, 217.
- [109] J. Y. Park, J. R. Renzas, B. B. Hsu, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15331.
- [110] J. Y. Park, G. A. Somorjai, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1409.
- [111] M. D. Ackermann, T. M. Pedersen, B. L. M. Hendriksen, O. Robach, S. C. Bobaru, I. Popa, C. Quiros, H. Kim, B. Hammer, S. Ferrer, J. W. M. Frenken, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 255505.
- [112] M. S. Chen, Y. Cal, Z. Yan, K. K. Gath, S. Axnanda, D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 5326.
- [113] H. Gabasch, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, M. Borasio, C. Weilach, G. Rupprechter, S. Penner, B. Jenewein, K. Hayek, B. Klotzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 533.
- [114] N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **2004**, *223*, 232.
- [115] J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, *194*, 452.
- [116] N. Y. Topsoe, H. Topsoe, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 267.
- [117] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsoe, *Appl. Catal. A* **1999**, *189*, 205.
- [118] A. Mittasch, E. Keunecke, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1932**, *38*, 666.
- [119] J. Yang, V. Tschamber, D. Habermacher, F. Garin, P. Gilot, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *83*, 229.