

Nanokristalle mit wohldefinierten Kristallflächen für die Katalyse

Kebin Zhou und Yadong Li*

Heterogene Katalyse · Kristallflächen · Nanokristalle · Formkontrolle · Strukturempfindlichkeit

Mithilfe von Bottom-Up-Verfahren können die Zusammensetzung, Größe und Form jedes beliebigen Nanokristalls gleichmäßig gesteuert werden. Die Erforschung formkontrollierter Nanokristalle hat gezeigt, dass die katalytischen Eigenschaften dieser Materialien wegen ihrer wohldefinierten Kristallflächen nicht nur von der Größe, sondern auch von der Form der Nanokristalle bestimmt werden. Diese Erkenntnis ist für die moderne Heterogenkatalyseforschung von großer Bedeutung: Erstens könnte damit eine rationale Synthese von Katalysatoren ermöglicht werden, da sich die gewünschte katalytische Aktivität und Selektivität mithilfe einer einfachen Regulierung der Größe (d. h. der exponierten Kristallflächen) des Nanokristalls einstellen lassen. Zweitens sind formkontrollierte Nanokristalle einfache Systeme als herkömmliche, komplexe Festkörper und könnten daher als neuartige Modellkatalysatoren die Lücke zwischen Modelloberflächen und realen Katalysatoren schließen.

1. Einleitung

Die heterogene Katalyse ist für die chemische Industrie von grundlegender Bedeutung. Das Ziel der Katalysatorforschung besteht letztlich im Verständnis von Reaktionen auf molekularer Ebene sowie in der rationalen Synthese von Katalysatoren mit der gewünschten Selektivität und Aktivität. Eine heterogen katalysierte Reaktion besteht aus mehreren Teilschritten: Adsorption und Aktivierung der Reaktanten an spezifischen Positionen der Festkörperoberfläche, chemische Umwandlung der adsorbierten Spezies sowie Desorption der Produkte. Schon lange ist die Industrie auf der Suche nach Katalysatoren mit geringer Partikelgröße und damit großer spezifischer Oberfläche, um so die Katalysatoreffizienz zu erhöhen.^[1] Allerdings sind Heterogenkatalysatoren aus ultrafeinem Pulver komplexe Festkörpersysteme

von schlecht definierter Zusammensetzung der Oberflächenspezies, was die Aufklärung katalytischer Phänomene erschwert.^[2]

In den letzten beiden Jahrzehnten gab es erhebliche Fortschritte in der Nanotechnologie. Mithilfe des Bottom-Up-Verfahrens lassen sich Nanokristalle von einheitlicher Zusammensetzung, Größe und Form synthetisieren.^[3,4] Es zeigte sich, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Nanokristalle von der Größe und Form der Kristalle abhängen. Aus diesem Grund findet die formkontrollierte Synthese von Nanokristallen immer mehr Aufmerksamkeit. Halbleiter,^[5] Metalle,^[6,7] Metalloxide^[8] und andere anorganische Materialien wurden hierbei verwendet, und zahlreiche strukturell neuartige Motive wie Polyeder, Stäbchen, Bänder, Plättchen und Prismen sowie weitere interessante Formen wurden entdeckt.^[4,9] Allerdings war in der Vergangenheit keine Feinabstimmung der Nanokristalle möglich. Es ist nun an der Zeit zu diskutieren, ob mittlerweile neue Ideen zur Formgebung vorhanden sind, die die Katalyseforschung in neue Richtungen lenken können. So fand zu Beginn des neuen Jahrhunderts das katalytische formabhängige Verhalten von Nanokristallen größere Beachtung.

Die Hypothese der Formabhängigkeit wurde zuerst anhand von Ceridioxid (CeO_2), einem wesentlichen Bestandteil des Dreiegekatalysators, getestet.^[10] Hierbei wurden einkristalline Nanostäbchen und herkömmliche Nanopartikel aus CeO_2 hergestellt und auf ihre katalytische Leistungsfähigkeit bei der Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) untersucht. Die Morphologie des nanokristallinen CeO_2 entsprach Stäbchen mit einer Länge von 100 bis 300 nm sowie einem

[*] Prof. K. B. Zhou
College of Chemistry and Chemical Engineering
Graduate University of Chinese Academy of Sciences
Peking 100049 (V.R. China)
Prof. Y. D. Li
Department of Chemistry, Tsinghua University
Peking 100084 (V.R. China)
E-Mail: ydli@tsinghua.edu.cn

Durchmesser zwischen 13 und 20 nm (Abbildung 1). Dagegen haben die CeO_2 -Nanopartikel eine unregelmäßige Form und eine mittlere Partikelgröße von etwa 8 nm. Die Brunauer-

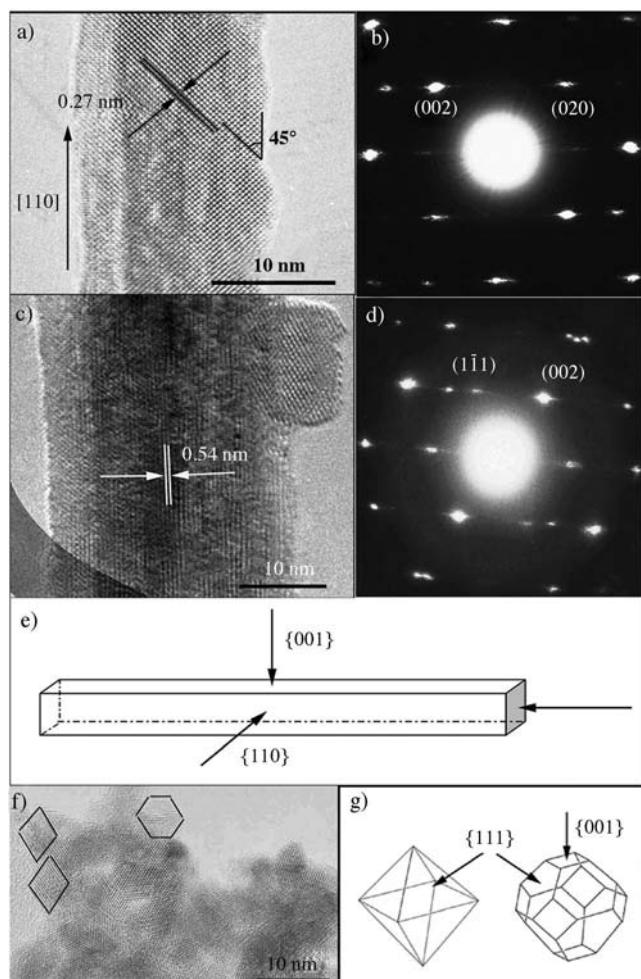
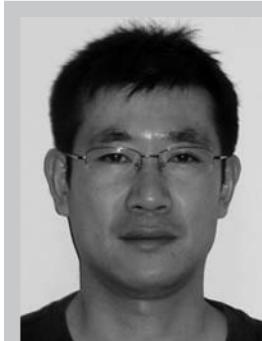


Abbildung 1. a) Vergrößerte hochauflöste transmissionselektronenmikroskopische (HR-TEM)-Aufnahme eines charakteristischen Nanostäbchens; Blickrichtung entlang der [001]-Richtung; b) Muster der Elektronenbeugung eines ausgewählten Bereichs (SAED) von (a); c) vergrößerte HR-TEM-Aufnahme eines charakteristischen Nanostäbchens entlang der [110]-Richtung; d) SAED-Muster von (c); e) Strukturmodelle der CeO_2 -Nanostäbchen; f) HR-TEM-Aufnahme von CeO_2 -Nanopartikeln; g) Strukturmodelle der oktaedrischen und abgeschnittenen oktaedrischen Form von CeO_2 -Nanopartikeln. (Wiedergabe aus Lit. [10].)

Emmett-Teller(BET)-Oberfläche der CeO_2 -Nanostäbchen betrug $50.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und jene der CeO_2 -Nanopartikel $62.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Allgemein wird erwartet, dass Nanokatalysatoren mit großer spezifischer Oberfläche leistungsfähiger sind, da sie eine größere Zahl an Kristallflächen, Ecken und Kanten als aktive Zentren für die Adsorption von Reaktanten aufweisen. Diese Untersuchung zeigte allerdings, dass kleine Nanopartikel aus CeO_2 mit einer erhöhten Zahl an Atomen an den Ecken und Kanten katalytisch weniger aktiv sind als CeO_2 -Nanostäbchen mit kleinerer Oberfläche und größerem Durchmesser. (Das Verhältnis der Oxidationsgeschwindigkeiten von CO mit den beiden Katalysatorsystemen war 1:3.) Zur näheren Untersuchung dieses ungewöhnlichen Befunds charakterisierten wir die Oberfläche dieser beiden Materialien. Untersuchungen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) zufolge zeigen CeO_2 -Nanostäbchen wohldefinierte {001}- und {110}-Kristallflächen, während die stabilsten {111}-Kristallflächen vorwiegend bei Nanopartikeln auftreten. Während der CO-Oxidation wird ein Sauerstoffatom aus der (- $\text{Ce}^{IV}\text{-O-}$)-Verknüpfung an der Kristalloberfläche abstrahiert, wobei eine Sauerstoff-Fehlstelle erzeugt wird. O_2 reagiert danach mit dem Oberflächenzentrum, wobei das Sauerstoffatom an der Kristalloberfläche regeneriert wird. Nach theoretischen Untersuchungen bei CeO_2 ist die Bildungsenergie von Sauerstoff-Fehlstellen auf den {110}- und {001}-Flächen niedriger als die von Sauerstoff-Fehlstellen auf der {111}-Fläche; Sauerstoff-Fehlstellen werden somit einfacher auf den {110}- und {001}-Flächen gebildet.^[11] Damit besteht eine direkte Korrelation zwischen der katalytischen Leistungsfähigkeit und den exponierten Kristallflächen: CeO_2 -Nanostäbchen mit wohldefinierten reaktiven Kristallflächen ({001} und {110}) sind aktiver als klassische CeO_2 -Nanopartikel mit {111}-Flächen. Später wurde der Einfluss der Kristallflächen auf die katalytische Aktivität von nanopartikulärem Cerdioxid experimentell und theoretisch nachgewiesen.^[12] Yan et al. untersuchten das Redoxverhalten unterschiedlich geformter Cerdioxidnanopartikel und fanden dabei, dass Sauerstoff bei Nanostäbchen wegen der Exposition der reaktiveren {001}/ {110}-Kristallflächen auf der Oberfläche wie auch im Volumen adsorbiert, bei Nanopolyedern mit {111}-Fläche dagegen ausschließlich an der Oberfläche.^[12a] Nach einem sorgfältigen Vergleich der Adsorption und Oxidation von CO auf den {110}- und {111}-Flächen von Cerdioxid mithilfe der DFT + U-Methode bestätigten Fabris und Huang dieses katalytische Verhalten von CeO_2 in Abhängigkeit von der Kristallfläche in



Kebin Zhou promovierte 2003 in Umweltchemie am Forschungszentrum für Eco-Environmental Sciences der Chinese Academy of Sciences unter Anleitung von Prof. Xiaobai Xu. 2005 absolvierte er ein Postdoktorat an der Tsinghua University bei Prof. Yadong Li. Momentan ist er Professor für Chemie an der Graduate University of Chinese Academy of Sciences. Seine Forschung konzentriert sich auf neuartige nanostrukturierte Katalysatoren für ökologische und energiebezogene Anwendungen.



Yadong Li promovierte 1998 in Chemie an der University of Science and Technology of China. 1999 wechselte er als ordentlicher Professor zur Fakultät für Chemie der Tsinghua University. Seine Forschungsinteressen liegen in der Synthese, Anordnung, Struktur und Anwendung von Nanomaterialien.

guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.^[12c]

Unsere Ergebnisse lassen darauf schließen, dass formkontrollierte Nanokristalle von großer Bedeutung für die rationale Katalysatorsynthese und für das Verständnis von katalytischen Phänomenen sein können. Eine rationale Synthese könnte erreicht werden, weil sich die gewünschte katalytische Aktivität und Selektivität mithilfe einer einfachen Regulierung der exponierten Kristallflächen des nanokristallinen Katalysators einstellen lassen. Darüber hinaus können diese formkontrollierten Nanokristalle als neuartige Modell-Nanokatalysatoren fungieren. Wohldefinierte Oberflächen von Einkristallen werden mit physikalischen Hochvakuumtechniken untersucht. Allerdings unterscheiden sich diese Modellsysteme deutlich von realen Katalysatoren sowohl hinsichtlich der Oberfläche („Materiallücke“) als auch hinsichtlich des verwendeten Druckbereichs („Drucklücke“).^[13] Dagegen sind formkontrollierte Nanokristalle mit wohldefinierten Kristallflächen einfache, neuartige Systeme, und anstatt physikalischer Hochvakuumverfahren lassen sich konventionelle experimentelle Aufbauten zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen unter realen Betriebsbedingungen anwenden.

Ermutigt durch unsere ersten Ergebnisse führen wir selbst wie auch andere Forschungsgruppen zahlreiche Untersuchungen zur kristallflächenkontrollierten Synthese und zu den katalytischen Eigenschaften von niederdimensionalen Nanokristallen, wie Oxiden, Metallen undträgerfixierten Katalysatoren, durch. Dieser Kurzaufsatz stellt diese Arbeiten in knapper Form vor. Der erste Abschnitt gibt eine Einführung in den Wachstumsmechanismus von Nanokristallen und in strukturempfindliche katalytische Reaktionen. Der zweite Abschnitt diskutiert einige Fallstudien und liefert Einzelheiten zum Verhalten von Heterogenkatalysatoren unter dem Einfluss verschiedener Kristallflächen. Zum Abschluss geben wir einen Ausblick auf die mögliche weitere Entwicklung dieses Forschungsgebiets.

2. Wachstumsmechanismus von Nanokristallen und katalytische Reaktionen

Bevor wir uns mit dem katalytischen Verhalten in Abhängigkeit von der Kristallform beschäftigen, ist es sinnvoll, sich zunächst mit dem Wachstumsmechanismus formkontrollierter Nanokristalle auseinanderzusetzen.

Ein Nanokristall ist ein Nanopartikel in einkristalliner Form. Unabhängig von ihrer Größe treten Kristalle je nach Art und Weise ihres Wachstums in verschiedener (z. B. polyedrischer, gerüstartiger oder dendritischer) Form auf. Ein typischer Syntheseprozess kann grob in zwei Phasen unterteilt werden: Keimbildung sowie Wachstum der Kristallkeime zu Nanokristallen.^[14] Die Keimbildung ist die erste Stufe eines jeden Kristallisationsprozesses. Bei einer ausreichend hohen Konzentration der Strukturbausteine (Atome, Ionen oder Moleküle) aggregieren diese durch homogene Keimbildung zu Keimen.^[15] Bei kontinuierlicher Bereitstellung der Strukturbausteine fungieren diese Keime als Impfkristalle für ein weiteres Wachstum zu größeren Strukturen. Dabei wer-

den die Morphologie und Wachstumsgeschwindigkeit der Impfkristalle von einem Wechselspiel zwischen der Thermodynamik und der Kinetik der Kristallzüchtung bestimmt, die beide maßgeblich die endgültige Form der Nanokristalle bestimmen. Bei einer thermodynamischen Reaktionskontrolle bildet sich der größte Anteil des stabilsten Produkts. Nach dem Gibbs-Wulff-Theorem zeichnet sich die Gleichgewichtsform eines Nanokristalls durch eine minimale Oberflächenenergie bei gegebenem umschlossenem Volumen aus. Wegen der anisotropen Oberflächenenergie kristalliner Festkörper ist der endgültige Kristall gewöhnlich von Kristallflächen mit einer geringstmöglichen Oberflächenenergie und kleinstmöglicher Oberfläche bei einem bestimmten Kristallvolumen umgeben, wodurch bei den gegebenen Kristallisationsbedingungen eine polyedrische Kristallform resultiert.^[14]

Allerdings ist das klassische Theorem auf Basis thermodynamischer Überlegungen nicht immer auf eine formkontrollierte Nanokristallsynthese anwendbar.^[16] Prinzipiell kann eine metastabile Nanokristallform erhalten werden, indem man die Reaktionsbedingungen justiert, bevor das Reaktionsgleichgewicht erreicht ist;^[17] damit ist die kinetische Kontrolle der Schlüssel zum Wachstum von Nanokristallen mit einer hohen Oberflächenenergie und mit einer Morphologie, die von der thermodynamisch bevorzugten abweicht.^[18] Einige Faktoren, wie die Konzentration von Vorstufen, Limitierung des Stofftransports und Modifizierung der Oberflächenenergie durch Adsorption von Additiven und Verunreinigungen, ermöglichen eine Änderung des Wachstumsverhaltens durch Modifizierung der relativen Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Kristallflächen. Zusätzlich zur thermodynamisch stabilen Form können so verschiedene Formen für die gleichen Kristallspezies einschließlich hoch anisotroper Spezies erhalten werden. Die am stärksten exponierten Kristallflächen lassen sich durch Herstellung formkontrollierter Nanokristalle ändern.

Bei der heterogenen Katalyse werden die Reaktionen in zwei Kategorien eingeteilt: strukturunempfindliche (oder einfache) und strukturempfindliche (oder anspruchsvolle) Reaktionen. Bei den erstgenannten hängt die Reaktionsgeschwindigkeit pro exponiertes Oberflächenatom (Turnover-Frequenz, TOF) weder von der Gleichförmigkeit der exponierten Kristallflächen noch davon ab, ob die Oberfläche des Katalysators glatt oder rau ist. Dagegen zeigen die zweitgenannten eine beträchtliche TOF-Änderung, oftmals um mehrere Größenordnungen. Zum Beispiel wurden bei der Synthese von Ammoniak Reaktionsgeschwindigkeiten für eine 3:1-Wasserstoff/Stickstoff-Mischung auf (111)-, (100)- und (110)-Flächen des einkristallinen Eisens bei einer Temperatur von 798 K und einem Druck von 20 atm untersucht.^[19] Die Reaktionsgeschwindigkeit auf der (111)-Fläche ist am höchsten; sie ist mehr als 400-mal höher als diejenige auf der (110)-Fläche und etwa 15-mal höher als die auf der (100)-Fläche.^[20] Schon 1909 zeigten Mittasch und Frankenburg, dass Katalysatoren aus Eisen, das aus einer sorgfältigen Reduktion von Magnetit (Fe_3O_4) hergestellt wurde, diejenigen Katalysatoren mit der ausgeprägtesten Aktivität sind.^[21] Nachfolgende Strukturuntersuchungen ergaben, dass so erhaltene

Katalysatoren bevorzugt exponierte (111)-Flächen aufweisen.^[20]

Dementsprechend bestünde ein wünschenswertes Ziel bei der Entwicklung von Katalysatoren für strukturempfindliche Reaktionen darin, die Zahl der weniger reaktiven Kristallflächen zu verringern und zugleich die Zahl der reaktiveren Kristallflächen zu erhöhen, um so die Struktur der katalytisch aktiven Zentren zu optimieren. Die formkontrollierte Synthese von Nanokristallen ist eine gute Möglichkeit zur Herstellung von Katalysatoren mit solchen begehrten Merkmalen. Hierzu werden im folgenden Abschnitt einige Beispiele beschrieben.

3. Verbesserte katalytische Eigenschaften von Nanokristallen mit wohldefinierten Kristallflächen

3.1. Metallocidnanokristalle

Das Gebiet der Metallocidkatalyse entwickelt sich weiterhin sehr schnell. Dies spiegelt sich im breiten Spektrum an chemischen Reaktionen wider, deren Reaktionsgeschwindigkeit durch Verwendung derartiger Katalysatoren erhöht werden kann.^[22]

Kupferoxid als einer der bedeutendsten Katalysatoren wird sehr häufig in der umweltverträglichen Katalyse verwendet. So kann CuO wegen seiner ausgeprägten katalytischen Aktivität Edelmetalle bei der Oxidation von Kohlenmonoxid ersetzen. Gemäß früheren Untersuchungen ist diese Oxidationsreaktion offenbar strukturempfindlich, wobei sich die Sauerstoffatome an der Oberfläche des CuO-Gitters an der Reaktion beteiligen. Somit sollte die Beschaffenheit der Oberfläche des Metallocids von größter Bedeutung sein. Nanokristallines CuO mit unterschiedlicher Morphologie (irreguläre Nanopartikel, Nanobänder und Nanoplättchen) wurde durch Regulierung einiger weniger entscheidender Syntheseparameter hergestellt, um seine katalytischen Eigenschaften zu untersuchen.^[23] Bei 110°C ist die Geschwindigkeit der CO-Oxidation auf Nanoplättchen mehr als sechsmal höher als die auf Nanopartikeln und etwa dreimal höher als die auf Nanobändern. Durch Kombination mehrerer Analysetechniken konnte der Zusammenhang zwischen katalytischer Reaktivität, Form und vorwiegend exponierten Kristallflächen aufgedeckt werden. Die Reduzierbarkeit und die katalytische Reaktivität des nanostrukturierten CuO hängen von der Kristallform und den exponierten Kristallflächen ab. Die CuO-Nanoplättchen mit (011)-Flächen setzen Sauerstoff aus der Oberfläche leichter frei als Nanobänder mit (001)-Flächen; die Plättchen und Bänder wiederum sind katalytisch aktiver als Nanopartikel mit dicht gepackten (111)-Flächen. Wang et al. synthetisierten ungewöhnliche, polyedrische Cu₂O-Mikrokristalle mit 50 Kristallflächen und 24 exponierten {311}-Flächen mithilfe einer lösungsvermittelten Methode.^[24] Die 50-facetigen Cu₂O-Mikrokristalle zeigen wegen des Vorhandenseins der hoch indizierten Kristallflächen eine höhere katalytische Aktivität bei der CO-Oxidation als andere polyedrische Cu₂O-Nanokristalle.

Man nimmt an, dass die Reduktion von Metallociden von der Art der Sauerstoff-Fehlstellen gesteuert wird, da der ge-

schwindigkeitsbestimmende Schritt – die Sauerstoffdiffusion – von der Art, Größe und Konzentration solcher Fehlstellen abhängt. Jede Verarbeitungsbedingung, die eine Bildung vorteilhafterer Sauerstoff-Fehlstellen begünstigt, resultiert in einer verbesserten Reduzierbarkeit. Damit ist die genaue Rolle der Sauerstoff-Fehlstellen für das Verständnis von Oxidmaterialien entscheidend. Kürzlich wurden zwei Proben aus Cerdioxid-Nanostäbchen mit unterschiedlichen Sauerstoff-Fehlstellen in unterschiedlicher Verteilung hergestellt und untersucht.^[25] Dabei fand man eine direkte Beziehung zwischen der Konzentration der größeren Cluster aus Sauerstoff-Fehlstellen und der Reduzierbarkeit/Reaktivität des nanopartikulären Cerdioxids. Dieser Befund kann ein bedeutender Schritt im Verständnis und beim Design aktiver Zentren an der Oberfläche von Metallocidkatalysatoren sein.

Co₃O₄, ein typisches Übergangsmetallocid mit Spinellstruktur, erlangte besondere Aufmerksamkeit im Zusammenhang mit der CO-Oxidation und gilt als Alternative zu Goldkatalysatoren. 2008 entwickelten wir eine hydrothermale Methode unter Verwendung von Cobalthydroxid als Vorstufe mit nachfolgender direkter thermischer Zersetzung.^[26] Es bildeten sich Nanobänder aus Co₃O₄ mit exponierten {011}-Flächen, Nanoplättchen mit exponierten {112}-Flächen und Nanowürfeln mit exponierten {001}-Flächen (Abbildungen 2 und 3). Bei einer Reaktionstemperatur von 313°C beträgt der Umsatz bei der Methanverbrennung 50,42 bzw. 23 % auf Co₃O₄-Nanoplättchen, -Nanobändern bzw. -Nanowürfeln. Die entsprechenden spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten der CH₄-Umsetzung betragen 2.72, 2.28 bzw. 1.25 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$; die spezifische Umsatzgeschwindigkeit auf den Co₃O₄-Nanoplättchen ist demnach doppelt so hoch wie die auf den Nanowürfeln und 19 % höher als die auf den Nanobändern. Die ungewöhnlich hoch indizierten {112}-Kristallflächen der Co₃O₄-Nanokristalle sind bei der katalytischen Verbrennung von Methan reaktiver als die üblicheren {001}- und {011}-Flächen.

Später stellten Xie et al. Co₃O₄-Nanostäbchen mithilfe einer ähnlichen Methode her.^[27] So erhaltene Nanostäbchen sind bei der Oxidation von CO selbst bei einer relativ niedrigen Temperatur von –77°C katalytisch aktiver als Co₃O₄-Nanopartikel. Untersuchungen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie lassen darauf schließen, dass Co₃O₄-Nanostäbchen vorwiegend ihre {110}-Ebenen exponieren. Es ist bekannt, dass die {001}- und {111}-Ebenen nur Co²⁺-Kationen enthalten, während die {110}-Ebene hauptsächlich Co³⁺-Kationen enthält. Differentielle Oberflächenbeugung zeigte, dass in der {110}-Ebene ausschließlich Co³⁺-Kationen vorhanden sind. Die reaktionskinetische Analyse ergab, dass die Turnover-Frequenz für die individuellen Co³⁺-Zentren auf den Nanostäbchen ähnlich zu denjenigen auf konventionellen Nanopartikeln des gleichen Materials war. Die effektive Aktivierungsenergie der Oxidation von CO auf den Co₃O₄-Nanostäbchen beträgt 22 kJ mol^{–1}, was fast der effektiven Aktivierungsenergie der Oxidation von CO auf Co₃O₄-Nanopartikeln entspricht. Damit unterscheiden sich die katalytisch aktiven Zentren beider Materialien offenbar kaum. Die signifikant höhere Reaktionsgeschwindigkeit auf den Nanostäbchen ist wahrscheinlich auf die Anreicherung der aktiven Co³⁺-Zentren auf der Katalysatoroberfläche zu-

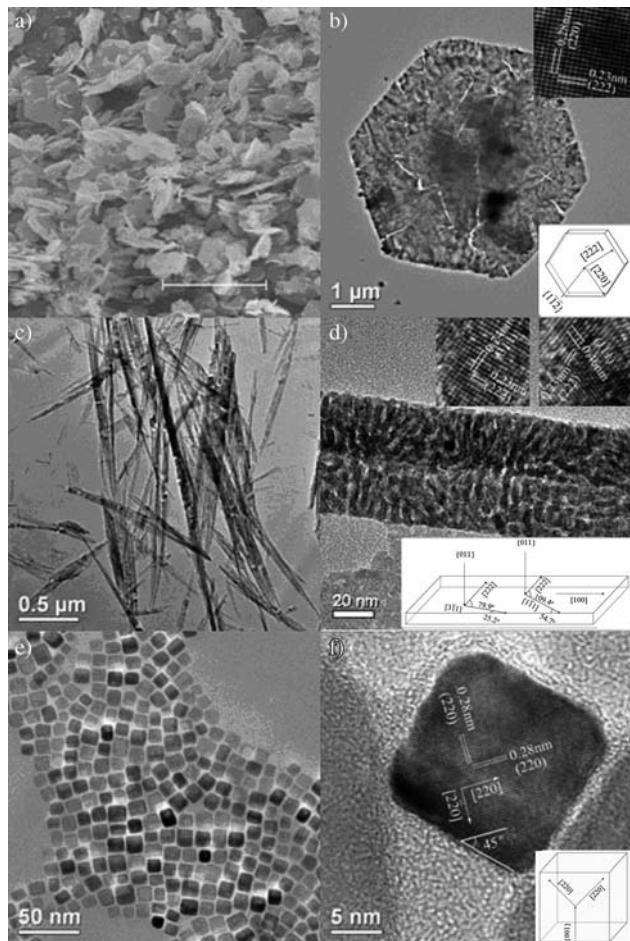


Abbildung 2. a) Rasterelektronenmikroskopische (SEM-)Aufnahme charakteristischer Co_3O_4 -Nanoplättchen (Maßstab 20 μm); b) HR-TEM-Aufnahme und Strukturmodell charakteristischer Co_3O_4 -Nanoplättchen; c) TEM-Aufnahme von charakteristischen Co_3O_4 -Nanobändern; d) HR-TEM-Aufnahme und Strukturmodell von charakteristischen Co_3O_4 -Nanobändern; e) TEM-Aufnahme von charakteristischen Co_3O_4 -Nanowürfeln; f) HR-TEM-Aufnahme und Strukturmodell von charakteristischen Co_3O_4 -Nanowürfeln. (Wiedergabe aus Lit. [26].)

rückzuführen. Offensichtlich lässt sich die Menge der Co^{3+} -Zentren auf der Katalysatoroberfläche durch Anpassen der exponierten Kristallflächen von Co_3O_4 steuern.

Um weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu erlangen, wurde die Oxidation von CO auf Co_3O_4 -Nanobändern und -Nanowürfeln als Modellkatalysator durchgeführt.^[28] Die Co_3O_4 -Nanobänder mit überwiegend exponierten {011}-Flächen sind katalytisch aktiver als die Co_3O_4 -Nanowürfel mit exponierten {001}-Flächen. Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) von CO ergab, dass Co_3O_4 -Nanobänder ein erhöhtes Reduktionsvermögen als Co_3O_4 -Nanowürfel haben. Der Form- und Kristallflächeneffekt zeigte sich durch die Tatsache, dass die Turnover-Frequenz der Co^{3+} -Zentren von {011}-Flächen auf den Co_3O_4 -Nanobändern deutlich größer ist als diejenige der Co^{3+} -Zentren von {001}-Flächen auf den Co_3O_4 -Nanowürfeln.

Die Einflüsse der Form und Flächen der Nanokristalle auf die katalytischen Eigenschaften wurden an einigen Metalloxiden wie SnO_2 , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 aufgezeigt. So erzielten

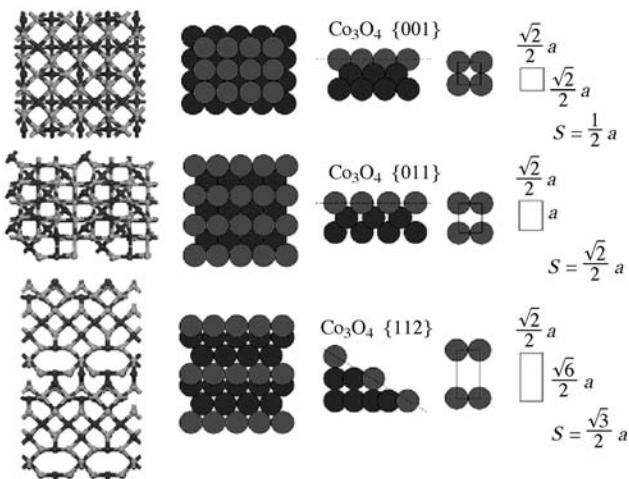


Abbildung 3. Anordnung der Oberflächenatome eines Co_3O_4 -Nanokristalls mit fcc-Struktur für unterschiedliche Kristallebenen. Kugel-Stab-Modelle (links): hellgrau O, dunkelgrau Co. Die Kugeln der Oberflächenschicht der Co_3O_4 -Elementarzelle (rechts) sind blasser dargestellt. (Wiedergabe aus Lit. [26].)

Xie et al. Formkontrolle bei SnO_2 -Nanokristallen und erhielten so oktaedrische SnO_2 -Partikel mit exponierten hochenergetischen {221}-Kristallflächen mithilfe einer einfachen Hydrothermalsynthese unter Verwendung von HCl und Polyvinylpyridolidon (PVP).^[29] Die Eigenschaften als SnO_2 -Gassensoren ließen sich durch gezielten Aufbau der Oberfläche der SnO_2 -Nanokristalle verbessern, genauer gesagt durch selektives Exponieren hochenergetischer Kristallebenen an der Oberfläche des Sensormaterials. Lu et al. erhielten ungewöhnliche Eisenoxid-Nanokristalle mit der Form eines Tetrakaidekaeders und eines abgeschrägten Parallelepipedes mit exponierten, hoch indizierten Kristallflächen in Gegenwart des viskosen Makromoleküls Natriumcarboxymethylcellulose.^[30] Unterschiedlich strukturierte Fe_3O_4 -Nanokristalle, z.B. Clusterkugeln ({311}), Oktaeder ({111}) und dreieckige Plättchen({220}) wurden von Zhu et al. durch Hydrothermalsynthese hergestellt.^[31] Diese unterschiedlichen Nanostrukturen zeigen verschiedene Peroxidase-ähnliche Aktivitäten. Die katalytische Aktivität dieser Nanokristalle nimmt dabei von den sphärischen Clustern über die dreieckigen Plättchen hin zu den Oktaedern ab. Dieser Befund ist eng mit einer bevorzugten Exposition katalytisch aktiver Eisenatome oder Kristallebenen verbunden.

Aufgrund vielversprechender Anwendungen auf dem Energie- und Umweltsektor wurde auch Titandioxid (TiO_2) in der Anatasmotififikation umfassend studiert.^[32] Ebenso wurde eine kontrollierte Synthese von TiO_2 -Nanokristallen mit hochenergetischen Kristallflächen untersucht.^[33] Yang et al. zeigten, dass Fluor-modifizierte {001}-Flächen von TiO_2 gegenüber {101}-Flächen energetisch bevorzugt sind. Die Autoren untersuchten diesen Einfluss systematisch mithilfe quantenchemischer Rechnungen und synthetisierten einheitliche Einkristalle aus Anatase mit einem hohen Anteil (ca. 47%) an {001}-Kristallflächen unter Verwendung von Fluorwasserstoffsäure zur Regulierung der Kristallmorphologie.^[34] Mithilfe einer einfachen Hydrothermalsynthese synthetisierte

ten Xie et al. unter Einsatz von Flusssäure Nanoplättchen aus TiO_2 mit sehr reaktiven exponierten (001)-Kristallebenen (ca. 77%).^[35] Derartige TiO_2 -Nanoplättchen zeigten eine exzelleute photokatalytische Effizienz beim Vergleich mit kommerziell erhältlichem Degussa P25. Xu und Li entwickelten eine einfache Methode zur Herstellung von tetragonal facettierten Nanostäbchen aus einkristallinem Anatas mit vorwiegend exponierten hochenergetischen {100}-Kristallflächen und erhöhter photokatalytischer Aktivität durch hydrothermale Umwandlung von Natriumtitannat in alkalischer Lösung.^[36]

Insgesamt gibt es jedoch noch keine ausreichenden Kenntnisse über den Ursprung der Abhängigkeit der katalytischen Aktivität nanokristalliner Metalloxide von der Morphologie, auch wenn sicher ist, dass die Kristallform und -flächen eine Auswirkung haben. Wie bereits eingangs erwähnt, lassen sich mit Modell-Nanokatalysatoren neue grundlegende Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus erhalten. Zum Beispiel gibt es noch keinen schlüssigen experimentellen Beleg für einen Einfluss der kristallographischen Orientierung von TiO_2 -Nanokristallen auf ihre Photoreaktivität. Die Herstellung von hochwertigen TiO_2 -Nanokristallen, die selektiv unterschiedliche Kristallflächen exponieren, wäre für entsprechende Experimente zur Beantwortung dieser Frage entscheidend. In jüngster Zeit haben Pan et al. bei kristallinem Anatas mit überwiegenden {001}-, {101}- oder {010}-Kristallflächen entdeckt, dass die saubere {001}-Kristallfläche eine niedrigere Reaktivität bei Photooxidationen zur Erzeugung von Hydroxylradikalen und bei Photoreduktionen unter Wasserstoffentwicklung aufweist als die {101}-Fläche.^[37] Die {010}-Kristallflächen zeigen die höchste Photoreaktivität. Dagegen weisen diese drei Kristallflächen eine ähnliche Photoreaktivität auf, wenn sie partiell mit Fluor modifiziert sind. Daraus schlussfolgerten die Autoren, dass das Zusammenwirken der atomaren Oberflächenstruktur (Dichte der unvollständig koordinierten Titanatome) mit der elektronischen Oberflächenstruktur (Energie der photoangeregten Ladungsträger) die Photoreaktivität bestimmt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten eröffnen neue Möglichkeiten, die Photoreaktivität durch morphologische Regulierung der jeweiligen Photokatalysatoren zu maximieren.

3.2. Nanokristalline Metalle

3.2.1. Nanokristalline Edelmetalle

Metalle sind eine weitere große Gruppe von Heterogenkatalysatoren. Auch nanokristalline Metalle mit unterschiedlicher Kristallform weisen unterschiedliche Kristallflächen auf. Dies macht sie zu interessanten Kandidaten für die Erforschung des Einflusses der Kristallform auf die katalytische Aktivität. Innerhalb dieser großen Gruppe erlangten nanokristalline Edelmetalle große Aufmerksamkeit dank ihren interessanten Eigenschaften und besonders wegen ihrer ausgezeichneten katalytischen Effizienz bei einer Vielzahl von Reaktionen, z.B. bei der CO-Oxidation, Hydrierungen und Dehydrierungen, bei anorganischen ebenso wie bei organischen Reaktionen. Im letzten Jahrzehnt gelang die Steuerung der Kristallflächenexposition bei einer Vielzahl an

Kristallformen, darunter Kugeln, Würfel, Kuboktaeder, Oktaeder, Tetraeder, Bipyramiden und Stäbchen.^[7,38] Einige typische Beispiele, die weiter unten beschrieben werden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Weitere Kristallformen finden sich in Lit. [7].

Tabelle 1: Typische Form einiger nanokristalliner Metalle.

Metall	Form	vorwiegend exponierte Kristallfläche	Lit.
Ag	Würfel	{100}	[39]
Ag	Draht	{100}	[40]
Ag	Plättchen	{100}, {111}	[41]
Au	Stern	{331}	[43]
Pt	Tetrahexaeder	{730}, {210}, {520}	[45]
Pt	Oktaode	{411}	[48]
Pt	Würfel	{100}	[49]
Pt	Kuboktaeder	{100}, {111}	[49]
Pt	Tetraeder	{111}	[51]
Pd	Stäbchen	{110}	[53]

Abgeschnittene dreieckige Silbernanoplättchen mit wohldefinierten Kristallflächen wurden mithilfe einer einfachen Solvothermal synthetise hergestellt. Die katalytische Aktivität dieser Nanopartikel bei der Oxidation von Styrol in kolloidaler Lösung wurde mit derjenigen von kubischen und „fast-sphärischen“ Silbernanopartikeln verglichen.^[39] Die Kristallflächen der Silbernanopartikel erwiesen sich dabei als essenziell für deren katalytische Eigenschaften. Die Silbernanowürfel haben {100}-Kristallflächen als Basalebenen, die abgeschnittenen, dreieckigen Nanoplättchen und die „fast-sphärischen“ Nanopartikel exponieren dagegen vorwiegend die stabilsten {111}-Kristallflächen. Für Nanowürfel ist die Reaktionsgeschwindigkeit mehr als vierzehnmal höher als diejenige für Nanoplättchen und viermal höher als diejenige für „fast-sphärische“ Nanopartikel. Mithilfe von dichtefunktionaltheoretischen (DFT-)Rechnungen fanden Christopher und Linic heraus, dass die selektive Umwandlung von oxametallacyclischen Intermediaten zum Produkt auf Ag(100)-Oberflächen gegenüber der auf Ag(111)-Oberflächen begünstigt ist.^[40] Anschließend synthetisierten die Autoren Silbernanodrähte mit überwiegenden (100)-Kristallflächen und untersuchten deren katalytische Aktivität anhand der Epoxidierung von Ethylen. Die Nanodrähte erwiesen sich als selektiver für Ethylenoxid als konventionelle Partikelkatalysatoren. Damit wurde noch einmal die Bedeutung einer kontrollierten Synthese von Nanokristallen mit wohldefinierten Kristallflächen unterstrichen. Vor Kurzem berichteten Xia et al. über eine neue Methode zur Herstellung von Silbernanoplättchen mit selektiv exponierten (111)- und (100)-Kristallebenen alleine durch Variation von Beschichtungsmitteln während der Synthese. Diese Methode ist auch vielversprechend für viele andere anspruchsvolle Anwendungen.^[41,42]

Auch wenn die Konstruktion nanokristalliner Metalle bereits ausgiebig untersucht worden ist, besteht die Form der synthetisierten nanokristallinen Metalle in erster Linie nur aus Würfeln, Tetraedern und Oktaedern mit niedrig indizierten Kristallflächen. Hoch indizierte Kristallflächen eines kubisch-flächenzentrierten Metalls wie Au, Pt oder Pd weisen eine hohe Dichte an niedrig koordinierten Atomen auf und

sind damit katalytisch aktiver als niedrig indizierte Oberflächen. Wegen ihrer hohen Oberflächenenergie sind nanokristalline Metalle mit hoch indizierten Kristallflächen jedoch weiterhin schwer zu synthetisieren. 2008 berichteten Sun et al.^[43] über eine Struktur-Funktions-Beziehung bei nanokristallinem Gold. Die Autoren erhielten sternförmige Au-Nanopartikel in tiefeutektischen Lösungsmitteln mit {331}-Flächen und vicinalen hoch indizierten Kristallflächen. Die sternförmigen Au-Nanopartikel sind sehr aktiv bei der elektrokatalytischen Reduktion von H_2O_2 , wahrscheinlich wegen ihrer hoch indizierten Oberflächen mit einer hohen Dichte an Stufenatomen. Kürzlich entwickelten Jin et al. eine Eintopf-methode zur Herstellung von Au-, Pt- und Pd-Nano-„Blumen“ mit hoch indizierten exponierten Kristallflächen, wie {220} und {311}.^[44] Wegen der hoch indizierten Kristallflächen weisen Pt-Nanoblumen eine verbesserte katalytische Aktivität bei Suzuki-Miyaura- und Heck-Kupplungen auf (Ausbeute > 99%).

Eine ungewöhnliche elektrochemische Methode zur Herstellung von nanokristallinen Metallen mit hoch indizierten Kristallflächen wurde kürzlich von Sun et al. entwickelt.^[45] Mithilfe einer programmierten elektrochemischen Methode stellten die Autoren einkristalline, tetrahexaedrische (THH) Pt-Nanokristalle her. Die hoch indizierten Kristallebenen, wie {730}, {210} oder {520}, zeigen bei der Elektrooxidation kleiner organischer Kraftstoffe, wie Ameisensäure und Ethanol, eine außerordentlich erhöhte katalytische Aktivität (bis zu 400 %) bei äquivalenten Oberflächen des Pt-Katalysators.^[45] Hierbei ist {730} die dominante Kristallebene der THH-Pt-Nanokristalle (Abbildung 4). Die Pt-{730}-Fläche besteht aus einer periodischen Abfolge von zwei {210}-Unterflächen, gefolgt von einer {310}-Unterfläche, d. h. einer stufenförmigen Struktur mit unterschiedlichen Höhen. Die Stromdichte der Elektrooxidation von Ameisensäure auf den THH-Pt-Nanokristallen ist größer als diejenige bei den Pt-Nanokugeln oder beim Pt/C-Katalysator. Der Verstärkungsfaktor R (das Verhältnis der Stromdichte auf den THH-Pt-Nanokristallen zu derjenigen Stromdichte, die bei Pt-Nanokugeln oder beim Pt/C-Katalysator erforderlich ist) variiert in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential von 160 bis 400 % bei den Pt-Nanokugeln und von 200 bis 310 % beim Pt/C-Katalysator. Diese hoch indizierten Kristallflächen weisen eine offene Struktur auf. Bei der Pt-{730}-Fläche beträgt die Dichte der Stufenatome $5.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, was 43 % der Oberflächenatome ausmacht. Dies erklärt möglicherweise die hohe katalytische Aktivität des THH. Nach einer sehr ähnlichen elektrochemischen Methode stellte die gleiche Arbeitsgruppe THH-Pd-Nanokristalle mit exponierten hoch indizierten {730}-Kristallflächen her.^[46] Die so erhaltenen THH-Pd-Nanokristalle sind katalytisch hoch aktiv bei der Elektrooxidation von Ethanol in alkalischen Reaktionsmedien. Erst kürzlich stellten Yan et al. zwei Arten von Pd-Nanoschalen mit hoch indizierten {730}- und {221}-Kristallflächen durch heteroepitaktisches Wachstum auf nanokristallinem Gold mit hoch indizierten Kristallflächen her.^[47] Die Turnover-Frequenz der Pd-Nanoschalen bei der Suzuki-Kupplung ist 3–7-mal höher als diejenige von Pd-Nanowürfeln und Au-Pd-Nanowürfeln mit Kern-Schale-Struktur und exponierten {100}-Kristallflächen.

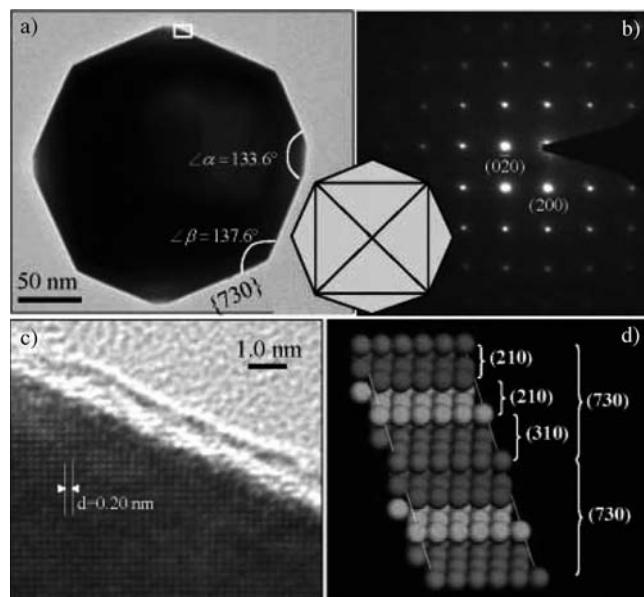


Abbildung 4. a) TEM-Aufnahme des THH-Pt-Nanokristalls; b) entsprechendes SAED-Muster mit quadratischer Symmetrie; c) HR-TEM-Aufnahme und d) Atommodell der Pt(730)-Fläche. (Wiedergabe aus Lit. [45].)

Zur anwendungsbezogenen Herstellung nanokristalliner Metalle mit hoch indizierten Kristallebenen ist eine chemische Synthese wegen der einfachen Maßstabsvergrößerung wünschenswerter als andere Methoden. Allerdings wurden bisher nur entsprechende Au-Nanokristalle chemisch hergestellt. Erst kürzlich zeigten Huang et al.^[48] dass die Modifizierung mit Aminen zur Oberflächenregulierung eine Herstellung von konkaven Pt-Nanokristallen mit hoch indizierten {411}-Kristallflächen über eine einfache nasschemische Methode ermöglicht. Es wurde gezeigt, dass die Verwendung von Aminen wesentlich für die Bildung konkaver Nanokristalle ist. Die Pt-Nanokristalle weisen eine einzigartige Oktaedernmorphologie mit {411}-Kristallflächen auf. Die exponierten, hoch indizierten {411}-Kristallflächen verleihen den konkaven Pt-Nanokristallen eine exzellente elektrokatalytische Aktivität bei der Oxidation von Ameisensäure und Ethanol.

Die Oberflächen der Nanokristalle bestimmen nicht nur die katalytische Aktivität, sondern auch die Selektivität. Somorjai et al. untersuchten die Hydrierung von Benzol auf kubischen und kuboktaedrischen Pt-Nanopartikeln (Abbildung 5).^[49] Die Katalysatorselektivität wird stark von der Nanopartikelform beeinflusst. Sowohl Cyclohexan als auch Cyclohexen werden auf den Nanokuboktaedern ((111) und (100)) gebildet, während auf den Nanowürfeln ((100)) nur Cyclohexan entsteht. Für die Cyclohexansynthese auf kubischen Nanopartikeln beträgt die effektive Aktivierungsenergie $(10.9 \pm 0.4) \text{ kcal mol}^{-1}$ und für die Produktion von Cyclohexan bzw. Cyclohexen auf kuboktaedrischen Nanopartikeln (8.3 ± 0.2) bzw. $(12.2 \pm 0.4) \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese Aktivierungsenergien sind geringer als diejenigen bei einkristallinen Pt-Oberflächen. Entsprechend sind die Turnover-Frequenzen bei den kuboktaedrischen Nanopartikeln dreimal größer als

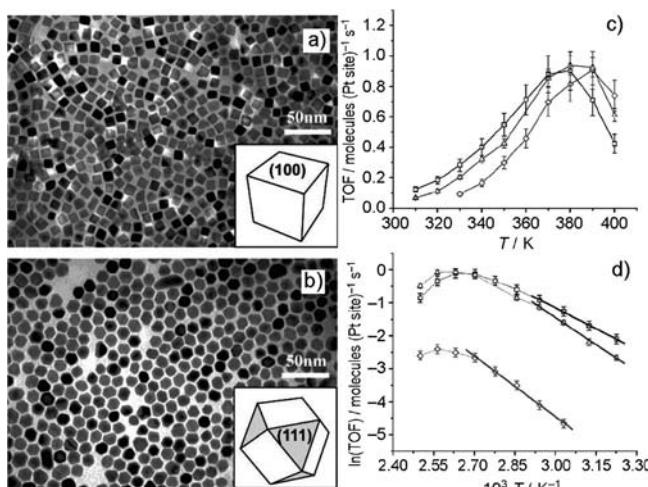


Abbildung 5. a) TEM-Aufnahme der Trimethyltetradecylammoniumbromid (TTAB)-stabilisierten kubischen Partikel; b) TEM-Aufnahme der TTAB-stabilisierten kuboktaedrischen Partikel; c) TOF der Bildung von Cyclohexan (C_6H_{12}) und Cyclohexen (C_6H_{10}) auf TTAB-stabilisierten kubischen und kuboktaedrischen Pt-Nanopartikeln; d) entsprechende Arrhenius-Graphen. \triangle C_6H_{12} /kubische Nanopartikel, \square C_6H_{12} /kuboktaedrische Nanopartikel, \diamond C_6H_{10} /kuboktaedrische Nanopartikel (10×). (Wiedergabe aus Lit. [49].)

bei den einkristallinen Pt-Oberflächen. Die gleiche Arbeitsgruppe untersuchte auch die Hydrierung von Ethylen und Pyrrol auf Pt-Nanokristallen.^[50] Hierbei ist die Hydrierung von Ethylen unabhängig von der Größe und Form der Pt-Nanokristalle und vergleichbar mit derjenigen auf Pt-Einkristallen. Allerdings zeigen Nanowürfel bei der Hydrierung von Pyrrol wegen der wohldefinierten Kristalloberflächen signifikante Unterschiede in der Produktselektivität zu anderen Nanopolyedern. Diese Befunde demonstrieren die Bedeutung der Größen- und Formkontrolle von Nanokristallen in der Katalyseforschung.

Zaera et al. berichteten kürzlich über einen Prozess, bei dem die Selektivität eines realen Katalysatorsystems durch Steuerung der Partikelform abgestimmt werden kann.^[51] Untersuchungen zur temperaturprogrammierten Desorption an Einkristallen zeigten, dass die Isomerisierung von *trans*- zu *cis*-Olefinen an den (111)-Kristallflächen des Platin katalysiert wird; umgekehrt ist diese Selektivität hingegen auf den offeneren (557)- und (100)-Kristallflächen. Quantenmechanischen Rechnungen zufolge könnte die zusätzliche Stabilisierung der *cis*-Olefine auf Wasserstoff-gesättigten Pt(111)-Kristallflächen auf einen geringeren Grad an Oberflächenrekonstruktion zurückführbar sein. Dieser Faktor ist bei der Adsorption auf dicht gepackten Platinflächen signifikant. Kinetische Daten an dispergierten tetraedrischen Pt-Nanopartikeln stützen die Vorstellung einer gezielten Förderung der *trans*-zu-*cis*-Isomerisierung auf den (111)-Kristallflächen des Metalls. Auch theoretische Untersuchungen offenbaren den Einfluss der Kristallform und -flächen auf die katalytische Aktivität nanokristalliner Edelmetalle. Liu et al. untersuchten die Oxidation von Ethanol auf unterschiedlichen Pt-Kristallflächen (dicht gepackte Pt{111}-, abgestufte Pt{211}- und offene Pt{100}-Kristallflächen) mithilfe periodischer

DFT-Rechnungen.^[52] Die Rechnungen ergaben, dass die Selektivität der Ethanoloxidation deutlich von der Oberflächenstruktur abhängt. Die offene Oberfläche des Typs Pt{100} ist für eine vollständige Ethanoloxidation bei niedrigen Bedeckungsgraden am besten geeignet. Diese Erkenntnisse können zur Aufklärung des Ursprungs der bemerkenswerten katalytischen Effizienz der TTH-Pt-Nanokristalle von Tian et al. beitragen.^[45]

Nanokristallines Palladium findet breite Anwendung als Katalysator für zahlreiche Reaktionen, wie Hydrierungen/Dehydrierungen, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungen, das Cracken von Petroleum und die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR). Zhuang et al. entdeckten bei der ORR eine ausgeprägte Abhängigkeit der Aktivität der Pd-Nanokristalle von der Morphologie.^[53] Pd-Nanostäbchen mit exponierten (110)-Kristallflächen sind sehr viel reaktiver als Pd-Nanopartikel, wie mit elektrochemischen und DFT-Methoden nachgewiesen wurde. Die bessere katalytische Aktivität bei der ORR auf der Pd(110)-Kristallebene beruht auf einer besonders schwachen Wechselwirkung zwischen einem Sauerstoff-Adatom und einer Pd(110)-Kristallfläche. Han et al. synthetisierten Pd-Kugeln, -Tetraeder sowie -Multipoden und testeten deren katalytische Aktivität bei der Hydrierung von Citral und Cyclohexen.^[54] Wegen der weniger stabilen, defektreichenen Oberflächen weisen Multipoden und Tetraeder eine deutlich höhere katalytische Aktivität auf als herkömmliche sphärische Pd-Nanokristalle. Auf Grundlage eines heteroepitaktischen Wachstums von Pd-Schichten auf konkaven, trisoktaedrischen Au-Nanokristallkeimen synthetisierten Lee et al. Au@Pd-Nanokristalle mit verschiedenen polyedrischen Formen mit unterschiedlichen hoch indizierten Kristallflächen.^[55] Diese Nanokristalle unterscheiden sich elektrokatalytisch bei der Oxidation von Ameisensäure in der Reihenfolge Würfel < Oktaeder < TOH < HOH < THH₍₇₂₀₎ < THH₍₂₁₀₎ < THH₍₅₂₀₎ (TOH = trisoktaedrisch, HOH = hexoktaedrisch). Dies lässt darauf schließen, dass bei niedrigen Potentialen hoch indizierte Kristallflächen katalytisch aktiver sind als niedrig indizierte.

Es wird davon ausgegangen, dass hoch indizierte Kristallflächen viel mehr Oberflächendefekte sowie niedrig koordinierte Atome an Stufen und Knickstellen enthalten als niedrig indizierte Kristallflächen; hoch indizierte Kristallflächen weisen gewöhnlich eine hohe katalytische Aktivität auf.

3.2.2. Nanokristalle aus Edelmetalllegierungen und intermetallischen Verbindungen

Nanokristalline Edelmetalle finden breite Anwendung in der chemischen Industrie, sind aber teuer herzustellen und zudem selten. Daher besteht ein großer Bedarf an Ersatzstoffen für reine nanokristalline Edelmetallkatalysatoren. Am intensivsten wurden bisher nanokristalline binäre Platinlegierungen erforscht. Die Herstellung von bimetallischen Pt-M-Nanokristallen ($M = Pd, Fe, Co, Ni, Cu, Mn$ usw.) ist eine effiziente Methode zur Synthese aktiver, langlebiger Katalysatoren bei geringerem Verbrauch an teuren Pt-Metallen.

Fang et al. berichteten über die Synthese von hochwertigen Pt-Cu-Nanowürfeln mit überwiegend exponierten {100}-

Kristallflächen.^[56] Die elektrokatalytische Aktivität dieser Pt-Cu-Nanowürfel wurde vergleichend mit der Aktivität von sphärischen Pt-Cu-Nanokristallen und Pt-Nanokristallen hinsichtlich der Oxidation von Methanol untersucht. Dabei zeigte sich, dass Pt-Cu-Nanowürfel eine überlegene elektrokatalytische Aktivität bei der Methanoloxidation aufweisen. Dieser Befund deutete darauf hin, dass {100}-terminierte Pt-Cu-Nanowürfel katalytisch aktiver als Nanowürfel mit gemischten Kristallflächen sind. Die Pt-Cu-Nanowürfel zeigen bei der Oxidation von Ameisensäure eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Zusammensetzung der Nanowürfel.^[57] Pt₈₀Cu₂₀-Nanowürfel liefern die beste elektrokatalytische Aktivität, möglicherweise wegen Orbitalüberlappung der Legierungsbestandteile unter Schwächung der Bindung des auf dem Pt-Cu-Katalysator adsorbierten CO. Jüngst wurden von derselben Arbeitsgruppe hochwertige Pt₃Fe-Nanowürfel synthetisiert. Die elektrokatalytische Aktivität dieser Nanowürfel bei der Oxidation von kleinen organischen Molekülen wurde vergleichend mit jener von Pt₃Fe-Nanokugeln untersucht.^[58] Die Pt₃Fe-Nanowürfel sind wegen der verschiedenen Kristalloberflächen reaktiver als die Nanokugeln, in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen an nanokristallinem Platin.

Murray und Kang berichteten über eine Synthese von Mn-Pt-Nanowürfeln durch simultane Reduktion von Mn- und Pt-Komplexen.^[59] Diese Nanowürfel haben eine Kantenlänge von 7.7 nm und sind von (100)-Kristallflächen umgrenzt. Bei der Oxidation von Ameisensäure und Methanol sind diese Nanowürfel aktiver als sphärische Polyeder; somit ist die (100)-Kristallfläche bei der Mn-Pt-Oberfläche reaktiver als die (111)-Fläche. 2010 berichteten Fang et al. über eine nasschemische Herstellung von monodispersen Pt₃Ni-Nano-

oktaedern und -Nanowürfeln mit endständigen {111}- bzw. {100}-Kristallflächen (Abbildung 6).^[60] Die katalytische Aktivität der Pt₃Ni-Nanooktaeder bei der Sauerstoffreduktionsreaktion ist mehr als fünfmal höher als jene ähnlich großer Nanowürfel, in hervorragender Übereinstimmung mit der Aktivitätsreihenfolge für die Kristallflächen von einkristallinem Pt₃Ni. Yang et al. berichteten über eine einfache Herstellung abgeschnitten-okaedrischer Pt₃Ni-Nanokristalle mit überwiegend exponierten {111}-Kristallflächen.^[61] {111}-Flächen sind bei der Sauerstoffreduktionsreaktion reaktiver als {100}-Flächen, gemäß dem allgemeinen Trend für Ein-kristalloberflächen.

Vor Kurzem berichteten Yin et al. über eine formselektive Synthese von monodispersen einkristallinen Pt-Pd-Nanotetraedern und Nanowürfeln mit einer Partikelgröße < 10 nm.^[62] Unter Verwendung von Na₂C₂O₄ und Formaldehyd als selektivem Agens für (111)-Kristallflächen und als Reduktionsmittel ließen sich einkristalline Pt-Pd-Nanotetraeder mit vier (111)-Kristallflächen mit einer Formselektivität von 70% herstellen. Einheitliche einkristalline Pt-Pd-Nanowürfel konnten mit einer Formselektivität von 88% aus einer Mischung mit großen Mengen an Br⁻-Anionen und geringen Mengen an I⁻-Anionen als Agentien mit (100)-Selektivität hergestellt werden. Die Nanokristalle zeigten eine bessere elektrokatalytische Aktivität und Beständigkeit bei der Elektrooxidation von Methanol als kommerzielle Pt/C-Katalysatoren. Die von (100)-Kristallflächen umschlossenen Pt-Pd-Nanowürfel sind katalytisch aktiver und die mit (111)-Kristallflächen umschlossenen Pt-Pd-Nanotetraeder beständiger. Die Verbesserung der Aktivität und der Toleranz gegen Vergiftungsagentien bei Pt-Pd-Nanotetraedern und -Nanowürfeln kann das Resultat einer Bildung bimetallischer

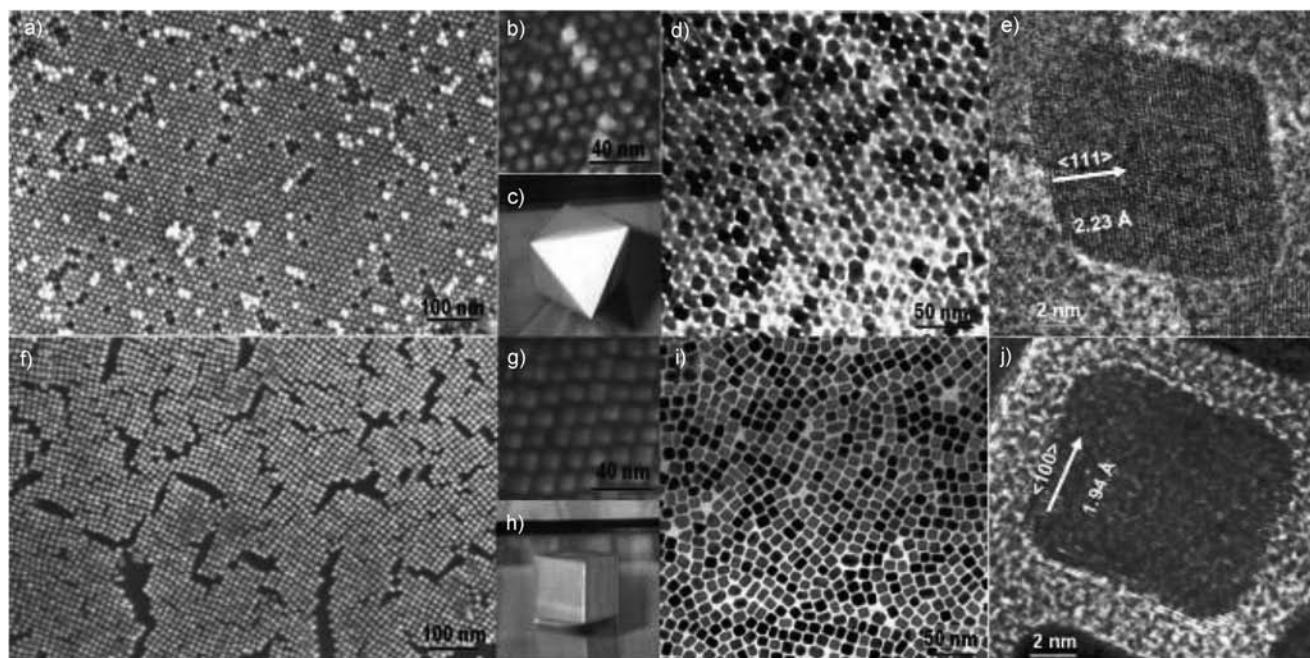


Abbildung 6. a)–e) Pt₃Ni-Nanooktaeder; f)–j) Pt₃Ni-Nanowürfel; a,f) Feldemissions-SEM-Aufnahmen. b,g) Hochauflöste SEM-Aufnahmen; c) 3D-Aufnahme eines Oktaeders; d,i) TEM-Aufnahmen; e,j) hochauflöste TEM-Aufnahmen einzelner Nanokrisalle; h) 3D-Aufnahme eines Würfels. (Wiedergabe aus Lit. [60].)

Oberflächenatomanordnungen (Koexistenz von Pd- und Pt-Zentren an der Oberfläche) und/oder einer Modifikation der elektronischen Struktur der Pt-Oberflächenatome durch Legierung mit Pd-Atomen sein.

In den vergangenen Jahren hat sich die Grundlagenforschung umfassend mit dem Einfluss von Kristallform und -flächen auf die katalytische Aktivität von nanokristallinen Legierungen, speziell von binären nanokristallinen Edelmetalllegierungen, beschäftigt. Die Effekte auf diesen nanokristallinen Legierungen erwiesen sich als ähnlich zu denjenigen auf den entsprechenden metallischen Nanokristallen: Bei den Legierungen wie auch bei den Metallen wird immer eine höhere Aktivität und Selektivität bei der gleichen Kristallfläche beobachtet. Die katalytische Aktivität der Legierungen hängt nicht nur von der Form, sondern auch von der Zusammensetzung ab.^[63] Eine anspruchsvolle Aufgabe bleibt allerdings die Feinabstimmung der Form von Mehrkomponenten-Nanokristallen aus Legierungen und intermetallischen Verbindungen.

3.3. Trägerfixierte Katalysatoren

Einträgerfixierter Katalysator besteht aus einer oder mehreren aktiven Komponenten auf einem festen Trägermaterial, wodurch eine optimale Dispersion erreicht und eine Sinterung der katalytisch aktiven Phase vermieden werden soll. Üblicherweise werden Metalle als aktive Komponenten und Metalloxide als Trägermaterial verwendet.

Da die katalytische Aktivität vonträgerfixierten Materialien stark von der Oberflächenstruktur der aktiven Phase (bei strukturempfindlichen Reaktionen) abhängt, ist die formkontrollierte Synthese von aktiven Komponenten für einenträgerfixierten Katalysator (gewöhnlich nanokristalline Metalle) umfangreich untersucht worden. So berichteten Sun et al. über die Synthese eines Pt/C-Katalysators mit hoch indizierten Kristallflächen, z.B. die exponierten (210)-, (310)- und (510)-Kristallflächen bei nanokristallinem Pt.^[64] Wegen der erhöhten Dichte an atomaren Stufen sind diese Katalysatoren bei der Oxidation von Ethanol zwei- bis dreimal elektrokatalytisch aktiver als kommerzielle Pt/C-Katalysatoren. Laut Li et al. zeigen hoch facettierte Pt-Nanokristalle mit {111}-Kristallflächen auf Kohlenstoffnanoröhren eine hervorragende katalytische Leistung bei der Sauerstoffreduktionsreaktion, zurückzuführen auf eine kooperative Wirkung zwischen {111}-Kristallflächen und atomaren Stufen.^[65]

Katalysatorträger ermöglichen eine effiziente Dispersion einer teuren aktiven Phase und verleihen mechanische Festigkeit. Allerdings kann das Trägermaterial in den meisten Fällen zur katalytischen Aktivität beitragen, indem es andere katalytische Bestandteile modifiziert oder mit ihnen reagiert. Aus diesem Grund haben Katalysatoren mit dispergierter aktiver Phase großes Interesse gefunden. Die Kristalloberfläche des Trägers kann auch tiefgreifende Einflüsse auf die katalytisch aktive Phase und damit auch auf die katalytische Aktivität ausüben. So können z.B. die vorzüglichen Aktivitäten der Katalysatoren des Typs CuO/CeO₂ bei der Oxidation von CO den schnell austauschenden Cu²⁺/Cu⁺-Redoxpaaren der stark dispergierten Kupferspezies auf der Ober-

fläche des Trägermaterials zugeordnet werden; die Redoxeigenschaften des Cerdioxidträgers bestimmen das katalytische Verhalten durch Unterstützung der Cu²⁺/Cu⁺(Cu⁰)-Paare über Ce⁴⁺/Ce³⁺-Zyklen wesentlich. Dementsprechend sollte die Beschaffenheit des Cerdioxids beim Design von hoch effizienten Katalysatoren berücksichtigt werden. Mithilfe einer Abscheidungs-Fällungs-Methode können CuO-Katalysatoren auf CeO₂-Nanostäbchen hergestellt werden.^[66] Derartigträgerfixierte Katalysatoren (CuO/CeO₂-Nanostäbchen) sind bei der Oxidation von CO deutlich aktiver als CuO-Katalysatoren auf CeO₂-Nanopartikelträgern. Gemäß Untersuchungen mit TPR ist der synergetische Effekt zwischen CuO und Cerdioxid bei CuO/CeO₂-Nanostäbchen ausgeprägter als bei CuO/CeO₂-Nanopartikeln. Anhand von HR-TEM-Untersuchungen lässt sich dieser günstige synergetische Effekt von CuO/CeO₂-Nanostäbchen den überwiegend exponierten, hochenergetischen und reaktiven {110}- und {100}-Kristallflächen der CeO₂-Nanostäbchen zuordnen.

Ähnliche Einflüsse der Kristallform und -flächen auf die katalytische Aktivität der Au/CeO₂-Nanokristalle wurden von Flytzani-Stephanopoulos und Si auch bei der CO-Konvertierung beobachtet.^[67] Um den Einfluss der Kristallflächen auf die Aktivität von Gold-Cerdioxid-Katalysatoren zu untersuchen, synthetisierten die Autoren zunächst Nanostäbchen, -würfel und -polyeder aus Cerdioxid und lagerten darauf Gold mithilfe der Abscheidungs-Fällungs(DP)-Methode ab. Sämtliche Au/CeO₂-Proben wurden bei den gleichen DP-Bedingungen (Base, pH-Wert, Alterungs- und Kalzinierungstemperatur, Zeitdauer usw.) hergestellt. Dies ermöglicht eine exakte Korrelation zwischen Kristallflächen und den katalytischen Eigenschaften. Die Aktivitätsreihenfolge der drei Katalysatoren lautet: Stäbchen ({110} und {100}) > Polyeder ({100} und {111}) > Würfel ({100}). H₂-TPR-Untersuchungen zufolge ist dies mit der Abfolge der Wechselwirkungsstärke zwischen CeO₂ und Gold konsistent. Nach theoretischen Untersuchungen nimmt die Bildungsenergie anionischer Fehlstellen bei unterschiedlichen CeO₂-Flächen von {110} über {100} zu {111} zu.^[68] So bilden sich Sauerstoff-Fehlstellen, die für eine Stabilisierung von Metallen unabdingbar sind, leichter auf CeO₂-{110}-Flächen. Dies ist der Grund, warum Gold-Cerdioxid-Katalysatoren die höchste Aktivität aufweisen. Die Bildungsenergie der Anionen-Fehlstellen ist bei Nanowürfeln am niedrigsten, was auf eine Rekonstruktion von {100}-Kristallflächen während des Heizens zurückführbar ist. Damit kann die Kristallflächen-Abhängigkeit der Aktivität der Gold-Cerdioxid-Katalysatoren darauf zurückgeführt werden, wie leicht sich Anionen auf jeder Kristallfläche bilden. Diese Befunde lassen sich auf neue Untersuchungen von Oberflächen anderer Metalloxide bei Normaldrücken ausweiten.

Erst kürzlich haben wir über eine neue Strategie zur Herstellung vonträgerfixierten Katalysatoren für die Methanverbrennung bei niedrigen Temperaturen berichtet. Wir untersuchten hierbei die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die Methanverbrennung, indem wir die Form und die exponierten Flächen der Co₃O₄-Nanokristallträger veränderten.^[69] Bei gleicher Palladiumbeladung sind Pd/Co₃O₄-Nanoplättchen reaktiver als Pd/Co₃O₄-Nanobänder und -Nanowürfel. Die Wechselwirkung zwischen Pd²⁺ und der

Cobalt-Sauerstoff-Gruppe auf der Oberfläche der $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Nanoplättchen wurde aufgedeckt, indem hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie sowie CH_4 -TPR-Untersuchungen der deutlich verbesserten Reduktionseigenschaften des Palladiums aufgrund der guten Koordinations-eigenschaften zwischen der PdO - und Co_3O_4 -Elementarzelle auf $\{112\}$ -Flächen zur Anwendung kamen. Diese Befunde ermöglichen ein besseres Verständnis sowie das Design neuer trägerfixierter Heterogenkatalysatoren mit exponierten, einheitlichen, hoch aktiven Zentren auf Edelmetallen und Metallociden mit wohldefinierten Kristallflächen.

Außer den Kristallflächen beeinflussen auch die Kristallphasen des nanokristallinen Trägermaterials die Aktivität der trägerfixierten Katalysatoren. $\alpha\text{-MnO}_2$ - und $\beta\text{-MnO}_2$ -Nanodrähte/Nanostäbchen wurden in reiner Phase hergestellt, und der Einfluss der Mangandioxid-Phase auf die Aktivität von MnO_2 und Ag/MnO_2 bei der Oxidation von CO wurde untersucht.^[70] MnO_2 ist ein effizienter Katalysator der CO-Oxidation, dessen Aktivität von der kristallinen Phase des MnO_2 abhängt: Nanodrähte aus $\alpha\text{-MnO}_2$ zeigen eine größere katalytische Aktivität als Nanostäbchen aus $\beta\text{-MnO}_2$, da $\alpha\text{-MnO}_2$ einfacher reduziert werden kann. Darüber hinaus führt das Versetzen von MnO_2 mit Ag zu einer starken Wechselwirkung zwischen Ag und MnO_2 sowie zu einer deutlichen Korrelation der katalytischen Aktivität mit dieser Wechselwirkung, die von der kristallinen Phase und der Oberflächenstruktur beeinflusst wird.

Mithilfe der modernen Nanotechnologie ist eine simultane Steuerung der Kristallform und -flächen der aktiven Katalysatorphase sowie des Trägermaterials möglich. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn es um das Verständnis des Reaktionsmechanismus geht, da unter diesen Umständen beide Komponenten des Katalysators wohldefiniert sind. Durch Zusammenfügen von vorab hergestellten monodispersen Au-Kolloiden und einheitlichen LaVO_4 -Nanokristallen mithilfe einer neuartigen kolloidalen Abscheidungsmethode könnten wir Nanokatalysatoren der Zusammensetzung Au/ LaVO_4 mit einer genau definierten Mikrostruktur erzeugen (Abbildung 7).^[71] Zunächst wurden, unterstützt durch Oleinsäure/Amin, monodisperse Au-Kolloide mit regulierbarer Größe (2, 5, 7, 11, 13 und 16 nm) sowie nanokristallines LaVO_4 mit wohldefinierter Kristallform synthetisiert. Beim nachfolgenden Fertigungsprozess wurden die Partikelgröße und -form von Au und LaVO_4 nahezu beibehalten. Indem die Größe der Au-Partikel vor der Immobilisierung genau eingestellt wurde, ließ sich der Einfluss der Au-Partikelgröße einfach untersuchen. Diese Synthesemethode lässt sich auf die Herstellung weiterer trägerfixierter Katalysatoren erweitern. Vor Kurzem haben Tsang et al. über einen signifikanten Einfluss der Kristallform von ZnO auf dessen Wechselwirkung mit Kupfer bei der Methanolsynthese durch Hydrierung von Kohlendioxid berichtet. Die exponierte polare (002)-Fläche in plättchenförmigem ZnO zeigt eine deutlich ausgeprägtere Synergie mit Kupfer als andere Kristallflächen; dies wiederum bewirkt eine höhere Selektivität zu Methanol bei der CO_2 -Hydrierung.^[72]

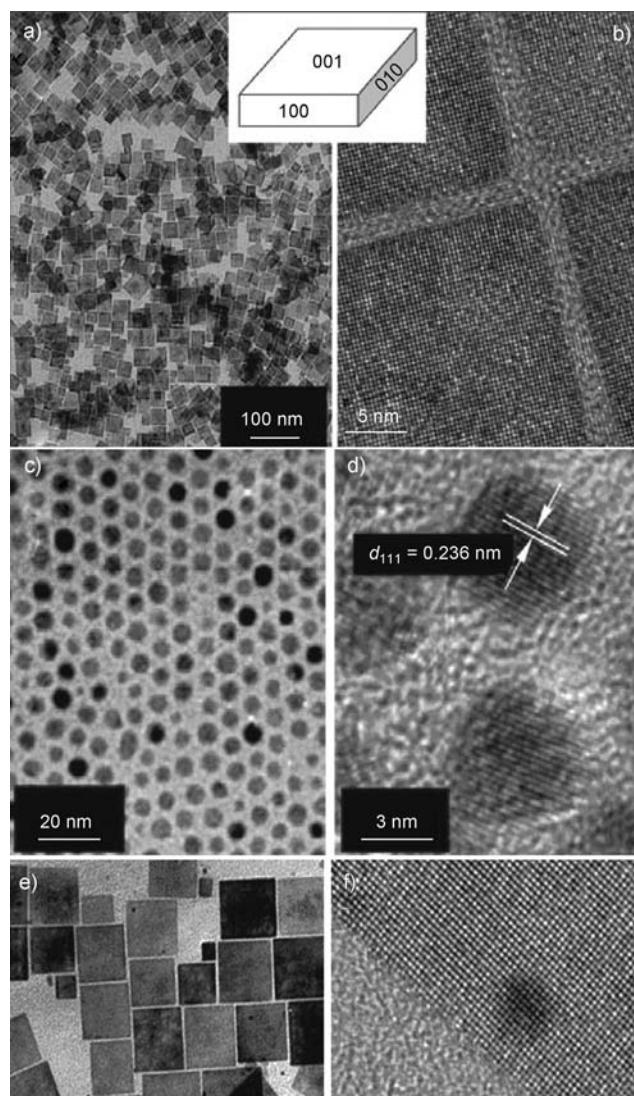


Abbildung 7. a,c,e) TEM- und b,d,f) HR-TEM-Aufnahmen von a,b) LaVO_4 -Nanokristallen, c,d) 5-nm-Au-Nanokristallen und e,f) 5-nm-Au/ LaVO_4 -Katalysator. (Wiedergabe aus Lit. [71].)

3.4. Weitere allgemeine Aspekte der Nanokristallkatalyse

Im vorliegenden Kurzaufsatzt wollten wir die Bedeutung der Kristallform – und damit der exponierten Flächen – von Nanokristallen in der heterogenen Katalyse aufzeigen. Wir haben unterschiedliche Materialien wie Oxide, Metalle und trägerfixierte Katalysatoren ausgewählt, um zu verdeutlichen, dass eine Variation der exponierten Flächen die katalytischen Eigenschaften einer strukturempfindlichen Reaktion stark verändern kann. Eine Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Kristallflächen und katalytischen Eigenschaften sollte jedoch mit Vorsicht durchgeführt werden:

a) Oberflächenatome an Ecken und Kanten: Es ist allgemein bekannt, dass Oberflächenatome an Ecken und Kanten gewöhnlich aktive Zentren für viele chemische Reaktionen sind. Das Maßschneidern der Nanokristallform würde sicherlich die Menge dieser katalytisch aktiven Zentren und damit die katalytische Aktivität verändern. So un-

- tersuchten z.B. El-Sayed und Narayanan die katalytische Effizienz von tetraedrischen (111)-, kubischen (110)- und annähernd sphärischen (111)- und (100)-Platin nanopartikeln bei Elektronenaustauschreaktionen.^[73] Tetraedrische Nanopartikel wiesen dabei die höchste Aktivität und die geringste Aktivierungsenergie auf, Nanowürfel hingegen die niedrigste Aktivität und die höchste Aktivierungsenergie. Die Autoren verglichen die gemittelten Geschwindigkeitskonstanten sowie den Anteil an Atomen an Ecken und Kanten bei tetraedrischen und annähernd sphärischen Nanopartikeln und fanden eine lineare Abhängigkeit zwischen diesen beiden Faktoren. Dies bedeutet, dass der Einfluss dieser aktiven Atome bei der Untersuchung der formabhängigen Nanokristallkatalyse berücksichtigt werden sollte.
- b) Stabilität: Nanokristalle mit spezifischer Form neigen eher zu Veränderungen während einer Reaktion, besonders unter drastischen Bedingungen, da sie klein sind und viele ungesättigte Atome auf ihrer Oberfläche haben.^[74] Deshalb sollten die Stabilität der exponierten Kristallflächen der formkontrollierten Nanokristalle während einer chemischen Reaktion sowie deren Einfluss auf die katalytische Aktivität besonders beachtet werden.
- c) Capping-Liganden auf Kristallflächen: In den meisten Fällen sind solche Liganden zur Morphologiesteuerung für eine kontrollierte Synthese von Nanokristallen unterschiedlicher Kristallform unverzichtbar.^[34,41] Einige von ihnen lassen sich durch Auswaschen oder Ausheizen bei hohen Temperaturen leicht entfernen, andere hingegen kaum. Diese Stabilisatoren könnten einen Einfluss auf die Beständigkeit der Kristallflächen und/oder auf die katalytische Aktivität der Nanokristalle ausüben.^[75] Damit ihr Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der dritte Aspekt, der bei Nanokristallkatalysatoren berücksichtigt werden sollte.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Regulierung der Form von Nanokristallen ist eine nützliche Methode zur Maßschneiderung ihrer katalytischen Eigenschaften (Reaktivität und Selektivität). Die exponierten Kristallebenen werden durch die Form der Nanokristalle beeinflusst, was sich auch auf die Materialeigenschaften und auf die katalytische Leistungsfähigkeit auswirkt.^[76] Dies ist ein wichtiger Punkt, da auch nur geringe Verbesserungen der katalytischen Eigenschaften zu einer enormen Erhöhung der Effizienz führen können. Zukünftige Katalysatorgenerationen werden eine wohldefinierte Struktur und eine hohe Selektivität aufweisen und den Standards der nachhaltigen Chemie entsprechen. Im letzten Jahrzehnt ist bereits ein signifikanter Fortschritt bei der form- und kristallflächenkontrollierten Synthese von Nanokristallen erzielt worden, und die nächste Aufgabe für die Nanokatalyse besteht nun in der Entwicklung vielseitiger, zuverlässiger und einfacher Strategien für die Synthese maßgeschneideter Oberfläche von Nanokristallen mit den gewünschten Komponenten.

Die hier beschriebenen Entwicklungen eröffnen neue Möglichkeiten für Untersuchungen auf molekularer Ebene in

der heterogenen Katalyse. Formkontrollierte Nanokristalle können als neuartige Modellkatalysatoren fungieren, um aufgrund der exponierten wohldefinierten Kristallflächen die Lücke zwischen der Oberflächenwissenschaft und der Materialwissenschaft bei der heterogenen Katalyse zu überbrücken. Mithilfe dieser neuartigen Modellkatalysatoren gelingt die Untersuchung realer Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen. Zusammen mit einem tiefgreifenden Verständnis der Oberflächenchemie können damit Erkenntnisse über das Zusammenspiel zwischen den Kristallflächen und dem katalytischen Verhalten erlangt werden. Diese wiederum werden eine weitere Feinabstimmung der Oberfläche nanokristalliner Katalysatoren ermöglichen. Die traditionelle Methode von Versuch und Irrtum bei der Herstellung von Katalysatoren kann somit durch „Entwurf und Synthese“ ersetzt werden.

Zu guter Letzt sollte man auch weitere Anwendungen auf anderen Gebieten der Oberflächenchemie in Betracht ziehen. So beobachten wir z.B. große Unterschiede in den SERS-Spektren von Rhodamin B auf kolloidalen Silberpartikeln mit unterschiedlichen Kristallflächen, wie der {111}-Fläche bei dreieckigen Nanoplättchen und überwiegend {100}- und {111}-Flächen bei Nanodrähten.^[77] Yang et al. zeigten, dass Nanobänder aus SnO_2 mit exponierten (101)- und (010)-Flächen sehr effektive Sensoren für NO_2 bei Raumtemperatur sein können.^[78] Erst vor Kurzem haben Sun et al. eine Kathode für hoch effiziente Lithium-Ion-Batterien (LIBs) aus Nanoplättchen der Zusammensetzung $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ mit einem signifikant erhöhten Anteil an (010)-Nanoplättchen entwickelt.^[79] Der Anteil der Oberfläche, der elektrochemisch für den Transport der Li^+ -Ionen aktiv ist, ist ein wesentliches Kriterium für die Beurteilung der Nanostrukturen möglicher LIB-Materialien. Offensichtlich beginnt gerade erst eine neue Ära der Nano-Oberflächenchemie.

Wir danken NSFC (20703065, 20877097, 20921001 und 90606006) sowie dem Ministry of Science and Technology of China (2008AA06Z324 und 2006CB932303) für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 15. April 2011,
veränderte Fassung am 11. August 2011
Online veröffentlicht am 1. Dezember 2011

Übersetzt von Dr. Harald Schwarz, Leipzig

- [1] a) J. D. Aiken, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *145*, 1–44; b) R. Schlögl, S. B. Abd Hamid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1628–1637; c) M. Che, C. O. Bennett, *Adv. Catal.* **1989**, *36*, 55–172; d) G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319–388; e) M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647–1650.
- [2] B. M. Choudary, R. S. Mulukutla, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2020–2021.
- [3] a) P. Li, C. Y. Nan, Z. Wei, J. Lu, Q. Peng, Y. D. Li, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4232–4236; b) D. S. Wang, X. L. Ma, Y. G. Wang, L. Wang, Z. Y. Wang, W. Zheng, X. M. He, J. Li, Q. Peng, Y. D. Li, *Nano Res.* **2010**, *3*, 1–7; c) L. P. Liu, Z. B. Zhuang, T. Xie, Y. G. Wang, J. Li, Q. Peng, Y. D. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16423–16429; d) P. Li, Q. Peng, Y. D. Li, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1945–1948; e) S. A. Li, T. Xie, Q. Peng, Y. D. Li, *Chem. Eur. J.*

- 2009, 15, 2512–2517; f) D. S. Wang, T. Xie, Q. Peng, Y. D. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 4016–4022; g) C. H. Li, Q. Peng, Y. D. Li, *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 243–246.
- [4] Z. Y. Huo, C. Chen, X. W. Liu, D. R. Chu, H. H. Li, Q. Peng, Y. D. Li, *Chem. Commun.* 2008, 3741–3743.
- [5] Y. W. Jun, J. S. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem.* 2006, 118, 3492–3517; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3414–3439.
- [6] B. Lim, M. J. Jiang, J. Tao, P. H. C. Camargo, Y. M. Zhu, Y. N. Xia, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 189–200.
- [7] Y. Xia, Y. J. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* 2009, 121, 62–108; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 60–103.
- [8] M. Niederberger, *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 793–800.
- [9] a) X. Wang, Q. Peng, Y. D. Li, *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 635–643; b) D. S. Wang, T. Xie, Y. D. Li, *Nano Res.* 2009, 2, 30–46; c) D. S. Wang, T. Xie, Q. Peng, S. Y. Zhang, J. Chen, Y. D. Li, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 2507–2513; d) X. Wang, Y. D. Li, *Chem. Commun.* 2007, 2901–2910; e) X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. D. Li, *Nature* 2005, 437, 121–124; f) X. Liang, X. Wang, J. Zhuang, Y. T. Chen, D. S. Wang, Y. D. Li, *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 1805–1813; g) J. F. Liu, Y. D. Li, *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 1797–1803.
- [10] K. B. Zhou, X. Wang, X. M. Sun, Q. Peng, Y. D. Li, *J. Catal.* 2005, 229, 206–212.
- [11] a) D. C. Sayle, S. A. Maicanianu, G. W. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 11429–11439; b) T. X. T. Sayle, S. C. Parker, C. R. A. Catlow, *Surf. Sci.* 1994, 316, 329–336.
- [12] a) H. X. Mai, L. D. Sun, Y. W. Zhang, R. Si, W. Feng, H. P. Zhang, H. C. Liu, C. H. Yan, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 24380–24385; b) J. G. Lv, Y. Shen, L. M. Peng, X. F. Guo, W. P. Ding, *Chem. Commun.* 2010, 46, 5909–5911; c) M. Huang, S. Fabris, *Phys. Chem. C* 2008, 112, 8643–8648.
- [13] a) G. Ertl, *Chem. Rec.* 2001, 1, 33–45; G. Ertl, H. J. Freund, *Phys. Today* 1999, 52, 32–38; b) G. Ertl, *Angew. Chem.* 2008, 120, 3578–3590; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3524–3535.
- [14] T. K. Sau, A. L. Rogach, *Adv. Mater.* 2010, 22, 1781–1804.
- [15] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, Y. Q. Yan, *Adv. Mater.* 2003, 15, 353–389.
- [16] X. G. Peng, *Adv. Mater.* 2003, 15, 459–463.
- [17] C. Burda, X. B. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* 2005, 105, 1025–1102.
- [18] Y. J. Xiong, Y. N. Xia, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3385–3391.
- [19] G. A. Somorjai, Y. M. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, Hoboken, 2010.
- [20] Ammoniaksyntheseforschung seit 1940: C. Bokhoven, C. van Heerden, R. Westrik, P. Zwietering in *Catalysis*, Vol. 3 (Hrsg.: P. H. Emmett), Reinhold, New York, 1955, S. 265–348.
- [21] A. Mittasch, W. Frankenburg, *Adv. Catal.* 1950, 2, 81–104.
- [22] S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves, *Metal Oxide Catalysis*, Vol. 1–2, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [23] K. B. Zhou, R. P. Wang, B. Q. Xu, Y. D. Li, *Nanotechnology* 2006, 17, 3939–3943.
- [24] M. Leng, M. Z. Liu, Y. B. Zhang, Z. Q. Wang, C. Yu, X. G. Yang, H. J. Zhang, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 17084–17087.
- [25] X. W. Liu, K. B. Zhou, L. Wang, B. Y. Wang, Y. D. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3140–3141.
- [26] L. H. Hu, Q. Peng, Y. D. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16136–16137.
- [27] X. W. Xie, Y. Li, Z. Q. Liu, M. Haruta, W. J. Shen, *Nature* 2009, 458, 746–749.
- [28] L. H. Hu, K. Q. Sun, Q. Peng, B. Q. Xu, Y. D. Li, *Nano Res.* 2010, 3, 363–368.
- [29] X. G. Han, M. S. Jin, S. F. Xie, Q. Kuang, Z. Y. Jiang, Y. Q. Jiang, Z. X. Xie, L. S. Zheng, *Angew. Chem.* 2009, 121, 9344–9347; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 9180–9183.
- [30] J. Z. Yin, Z. N. Yu, F. Gao, J. J. Wang, H. A. Pang, Q. Y. Lu, *Angew. Chem.* 2010, 122, 6472–6476; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6328–6332.
- [31] S. H. Liu, F. Lu, R. M. Xing, J. J. Zhu, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 620–625.
- [32] a) A. Vittadini, M. Casarin, A. Selloni, *Theor. Chem. Acc.* 2007, 117, 663–671; b) X. Q. Gong, A. Selloni, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 19560–19562.
- [33] a) H. G. Yang, G. Liu, S. Z. Qiao, C. H. Sun, Y. G. Jin, S. C. Smith, J. Zou, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 4078–4083; b) J. S. Chen, Y. L. Tan, C. M. Li, Y. L. Cheah, D. Y. Luan, S. Madhavi, F. Y. C. Boey, L. A. Archer, X. W. Lou, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 6124–6130.
- [34] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *Nature* 2008, 453, 638–641.
- [35] X. G. Han, Q. Kuang, M. S. Jin, Z. X. Xie, L. S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 3152–3153.
- [36] J. M. Li, D. S. Xu, *Chem. Commun.* 2010, 46, 2301–2303.
- [37] J. Pan, G. Liu, G. M. Lu, H. M. Cheng, *Angew. Chem.* 2011, 123, 2181–2185; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 2133–2137.
- [38] a) B. Lim, Y. N. Xia, *Angew. Chem.* 2011, 123, 78–87; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 76–85; b) Y. J. Xiong, B. Wiley, Y. N. Xia, *Angew. Chem.* 2007, 119, 7291–7293; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 7157–7159.
- [39] R. Xu, D. S. Wang, J. T. Zhang, Y. D. Li, *Chem. Asian J.* 2006, 1, 888–893.
- [40] P. Christopher, S. Linic, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 11264–11265.
- [41] J. Zeng, X. H. Xia, M. Rycenga, P. Henneghan, Q. G. Li, Y. N. Xia, *Angew. Chem.* 2011, 123, 258–263; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 244–249.
- [42] Y. X. Wang, J. Y. Fang, *Angew. Chem.* 2011, 123, 1024–1025; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 992–993.
- [43] H. G. Liao, Y. X. Jiang, Z. Y. Zhou, S. P. Chen, S. G. Sun, *Angew. Chem.* 2008, 120, 9240–9243; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 9100–9103.
- [44] A. Mohanty, N. Garg, R. C. Jin, *Angew. Chem.* 2010, 122, 5082–5086; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 4962–4966.
- [45] N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* 2007, 316, 732–735.
- [46] N. Tian, Z. Y. Zhou, N. F. Yu, L. Y. Wang, S. G. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 7580–7581.
- [47] F. Wang, C. H. Li, L. D. Sun, H. S. Wu, T. A. Ming, J. F. Wang, J. C. Yu, C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 1106–1111.
- [48] X. Q. Huang, Z. P. Zhao, J. M. Fan, Y. M. Tan, N. F. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4718–4721.
- [49] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. D. Yang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* 2007, 7, 3097–3101.
- [50] C. K. Tsung, J. N. Kuhn, W. Y. Huang, C. Aliaga, L. I. Hung, G. A. Somorjai, P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 5816–5822.
- [51] I. Lee, F. Delbecq, R. Morales, M. A. Albiter, F. Zaera, *Nat. Mater.* 2009, 8, 132–138.
- [52] H. F. Wang, Z. P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10996–11004.
- [53] L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. T. Lu, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 602–608.
- [54] B. J. Hu, K. L. Ding, T. B. Wu, X. S. Zhou, H. L. Fan, T. Jiang, Q. A. Wang, B. X. Han, *Chem. Commun.* 2010, 46, 8552–8554.
- [55] Y. Yu, Q. B. Zhang, B. Liu, J. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 18258–18265.
- [56] D. Xu, Z. P. Liu, H. Z. Yang, Q. S. Liu, J. Zhang, J. Y. Fang, S. Z. Zou, K. Sun, *Angew. Chem.* 2009, 121, 4281–4285; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 4217–4221.
- [57] D. Xu, S. Bliznakov, Z. P. Liu, J. Y. Fang, N. Dimitrov, *Angew. Chem.* 2010, 122, 1304–1307; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 1282–1285.

- [58] J. Zhang, H. Z. Yang, K. K. Yang, J. Fang, S. Z. Zou, Z. P. Luo, H. Wang, I. T. Bae, D. Y. Jung, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3727–3733.
- [59] Y. J. Kang, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7568–7569.
- [60] J. Zhang, H. Z. Yang, J. Y. Fang, S. Z. Zou, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 638–644.
- [61] J. B. Wu, J. L. Zhang, Z. M. Peng, S. C. Yang, F. T. Wagner, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4984–4985.
- [62] A. X. Yin, X. Q. Min, Y. W. Zhang, C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3816–3819.
- [63] J. Y. Park, Y. Zhang, M. Grass, T. Zhang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 673–677.
- [64] Z. Y. Zhou, Z. Z. Huang, D. J. Chen, Q. Wang, N. Tian, S. G. Sun, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 421–424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 411–414.
- [65] Z. Y. Lin, H. B. Chu, Y. H. Shen, L. Wei, H. C. Liu, Y. Li, *Chem. Commun.* **2009**, 7167–7169.
- [66] K. Zhou, R. Xu, X. M. Sun, H. D. Chen, Q. Tian, D. X. Shen, Y. D. Li, *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 169–173.
- [67] R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2926–2929; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2884–2887.
- [68] T. X. T. Sayle, S. C. Parker, D. C. Sayle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2936–2941.
- [69] L. H. Hu, Q. Peng, Y. D. Li, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 868–874.
- [70] R. Xu, X. Wang, D. S. Wang, K. B. Zhou, Y. D. Li, *J. Catal.* **2006**, *237*, 426–430.
- [71] J. F. Liu, W. Chen, X. W. Liu, K. B. Zhou, Y. D. Li, *Nano Res.* **2008**, *1*, 46–55.
- [72] F. Liao, Y. Huang, J. Ge, W. Zheng, K. Tedsree, P. Collier, X. Hong, S. C. Tsang, *Angew. Chem.* **2011**, *J23*, 2210–2213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2162–2165.
- [73] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1343–1348.
- [74] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7194–7195.
- [75] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12663–12676.
- [76] a) J. A. van Bokhoven, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 363–364; b) K. Lee, M. Kim, H. Kim, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3791–3798.
- [77] J. T. Zhang, X. L. Li, X. M. Sun, Y. D. Li, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12544–12548.
- [78] a) A. Maiti, J. A. Rodriguez, M. Law, P. Kung, J. R. McKinney, P. D. Yang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1025–1028; b) M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim, P. D. Yang, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2511–2514; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2405–2408.
- [79] G. Z. Wei, X. Lu, F. S. Ke, L. Huang, J. T. Li, Z. X. Wang, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4364–4367.