

Strukturierung fester Katalysatoren bis hinab zur atomaren Skala: Wo liegen die Grenzen?

Ferdi Schüth*

Dem MPI für Kohlenforschung
anlässlich des 100-jährigen Bestehens
gewidmet

Elektronenmikroskopie · Heterogene Katalyse ·
Nanostrukturen · Oberflächenchemie ·
Rastersondenverfahren

Feste Katalysatoren sind die Arbeitspferde der chemischen Industrie. Schätzungsweise 90 % aller chemischen Prozesse werden durch Katalysatoren unterstützt, ein Großteil davon durch feste Katalysatoren.^[1] Der katalytische Effekt von Feststoffen ist seit dem 19. Jahrhundert bekannt, bevor Berzelius den Begriff „Katalyse“^[2] prägte. Katalysatoren mit einer Struktur im Nanometerbereich wurden bereits im frühen 20. Jahrhundert, ungefähr zur Zeit der Gründung des MPI für Kohlenforschung, genutzt, als trägerfixierte Edelmetallkatalysatoren eingeführt wurden. Zum damaligen Zeitpunkt war allerdings noch unklar, wie gut die jeweilige Nanostrukturierung war. Der Grund hierfür war das Fehlen von bildgebenden Verfahren, sodass nur Volumeneigenschaften wie das Adsorptionsverhalten – assoziiert mit dem Namen Irving Langmuir^[3] – gemessen werden konnten, aus denen man teilweise Rückschlüsse auf die Nanostruktur, z. B. die Dispersion der Edelmetallpartikel, ziehen konnte.

Heute, ungefähr 100 Jahre später, haben wir gelernt, die Anordnung der Atome und Partikel in Feststoffen zumindest in einigen Fällen bis hinab zum atomaren Maßstab zu manipulieren, und wir haben außerdem die Möglichkeit, derartige Feststoffe auf atomarer Ebene zu analysieren. Besonders die Fortschritte der bildgebenden Verfahren in den letzten Jahrzehnten haben bei der Analyse nanostrukturierter Katalysatoren ungemein geholfen. Den Anfang bildete die Entwicklung der atomar aufgelösten Rastertunnelmikroskopie (STM, scanning tunneling microscopy)^[4] und Rasterkraftmikroskopie (AFM, atomic force microscopy), bei denen einzelne Atome auf Oberflächen detektiert und sogar manipuliert werden können und mit deren Hilfe das Aufbrechen und Knüpfen von Bindungen am einzelnen Molekül untersucht werden kann.^[5] Diese Rastersondenverfahren zeigten aber auch ein Problem bei der Strukturierung von Katalysatoren auf atomarer Ebene auf: Es wurde nämlich beobachtet, dass die Atome auf den Oberflächen wandern, es sei denn, man arbeitet bei tiefen Temperaturen, oftmals bei 4 K; in Ausnahmefällen konnten sogar bei Raumtemperatur für begrenzte Zeit stabile Strukturen erhalten werden.^[4] Sofern nicht Methoden entwickelt werden können, welche die

Atompositionen auf der Oberfläche stabilisieren, ist es unwahrscheinlich, beliebige katalytische Oberflächen bis hin zur Ebene einzelner Atome zu konstruieren, die über einen längeren Zeitraum bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur arbeiten.

Für trägerfixierte Katalysatoren ermöglichen hochentwickelte Methoden der Elektronenmikroskopie einen Einblick auf atomarer Ebene bezüglich der Lokalisierung der verschiedenen Komponenten.^[6] Die Aberrationskorrektur in der Elektronenmikroskopie eröffnete zuvor ungeahnte Möglichkeiten, sodass einzelne Atome nahezu routinemäßig abgebildet werden können. Abbildung 1a zeigt eine „high angle annular dark field“-Rastertransmissionselektronenmikroskopie (HAADF-STEM)-Abbildung von Goldnanopartikeln auf Eisenoxid als Trägermaterial, in der die atomaren Säulen aus Goldpartikeln zu sehen sind, zusätzlich zu einzelnen Goldatomen, die unter Einfluss des Elektronenstrahls vom Katalysator abgelöst wurden. Mittels Bildsimulation war es sogar möglich, die Zahl der Goldatome in den Atomsäulen zu bestimmen.^[7] Aber selbst mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM) kann man heutzutage Nanometerauflösungen erreichen,^[8,9] und diese Methode ist besonders wertvoll bei der Analyse der Verteilung von Nanopartikeln auf komplexen Trägermaterialien (Abbildung 1b). Hier wird die Verteilung von Platinanopartikeln mit einer Größe von 3 bis 4 nm auf graphitischen Kohlenstoffhohlkugeln analysiert, und die Überlagerung der SEM- und STEM-Abbildung ermöglicht die Diskriminierung von Partikeln auf der Oberfläche und im Porensystem der Kohlenstoffkugeln.^[10] Ähnliche Informationen allein mithilfe von SEM konnten durch Verwenden unterschiedlicher Beschleunigungsspannungen bei den Aufnahmen erhalten werden. Wenn die oben erwähnten Methoden mit Elektronentomographie^[11] kombiniert werden, wird ein zuvor nicht möglicher Einblick in die Verteilung der aktiven Phase des Katalysators auf dem Träger erhalten, wie kürzlich von Prieto et al. für Metallpartikel auf geordnetem mesoporösem Siliciumdioxid gezeigt wurde.^[12]

Die Fortschritte in der Analyse von Nanostrukturen gingen einher mit Synthesemethoden, die die Synthese bekannter Strukturen mit verbesserter Steuerung im Nanometerbereich ermöglichten und den Zugang zu neuen Materialien mit Nanostruktur eröffneten. Als erstes sind hier neue poröse Materialien zu nennen, die in den letzten 20 Jahren aufkamen. Bis Anfang der 1990er Jahre waren Zeolithe prototy-

[*] F. Schüth
MPI für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim (Deutschland)
E-Mail: schueth@kofo.mpg.de

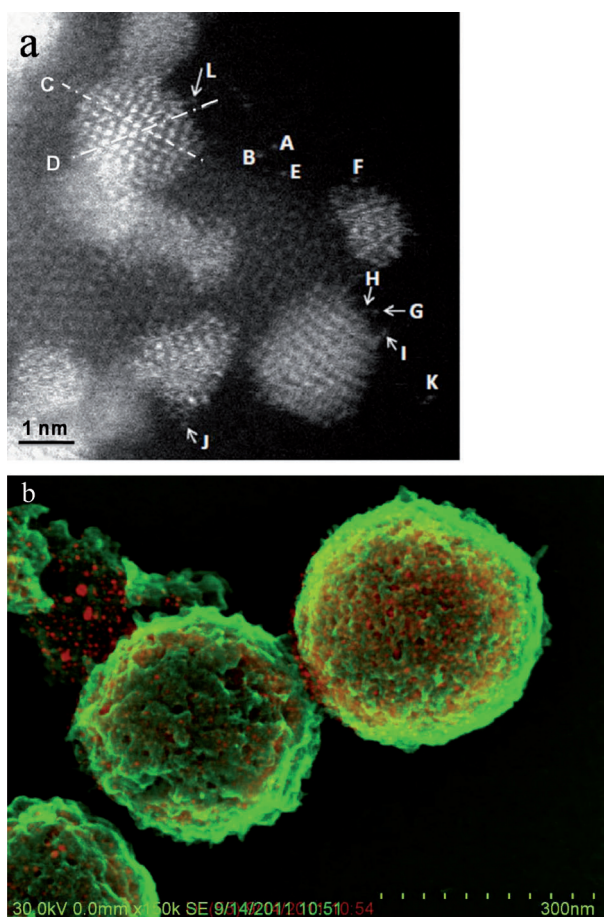


Abbildung 1. a) HAADF-STEM-Abbildung von Goldpartikeln auf Eisenoxid. Die Buchstaben deuten einzelne Goldatome an, die für die Intensitätskalibrierung der Linienanalyse entlang C und D zur Bestimmung der Zahl der Atome in der abgebildeten Säule genutzt wurden. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [7]. b) Überlagerung von SEM- (grün) und STEM-Abbildungen (rot) von hohlen Graphitkugeln, beladen mit 3–4 nm großen Platinpartikeln. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [10].

pische Materialien mit geordneter Porosität und mit einer maximalen Porengröße im Fall der Faujasit-Familie von weniger als 0.8 nm. Das Aluminiumphosphat VPI-5^[13] mit einer Porengröße von nahezu 1.3 nm – wenn auch eher instabil – kündigte das Auftreten von verschiedenen neuen Familien poröser Materialien an, welche die bislang möglichen Porengrößen weit überschritten. Zeolithstrukturen wurden



Ferdi Schüth studierte Chemie (Promotion 1988) und Jura (1. Staatsexamen 1989) in Münster. Nach seiner Habilitation bei Klaus Unger in Mainz 1995 wurde er als Professor an die Universität Frankfurt berufen. Seit 1998 ist er Direktor am MPI für Kohlenforschung in Mülheim. Er wurde mit einer Reihe von Preisen ausgezeichnet und ist derzeit Vizepräsident der Max-Planck-Gesellschaft und Editor von *Chemistry of Materials*. Seine Forschungsinteressen sind die Grundlagen der Festkörperbildung, Katalyse, nanostrukturierte Materialien und Energiespeicherung.

entdeckt, deren Porengrößen ungefähr dem dreifachen Wert von dem der Faujasit-Familie entsprachen,^[14] wobei sich besonders die Verwendung von Germanium, das Teile des Siliciums in konventionellen Zeolithen ersetzt, als hilfreich erwiesen hat. Tetraedrisches Germanium bevorzugt die Bildung kleiner Tetraederringe, wie Vierringe und Doppeltvierringe, was wiederum die gleichzeitige Gegenwart von sehr großen Ringen begünstigt. 1992 entdeckten Wissenschaftler der Mobil Oil Corporation Templatverfahren mit Tensiden, bei denen supramolekulare Anordnungen von Tensidmolekülen als Template anstelle der molekularen Template, wie sie in der Zeolithsynthese^[15] genutzt werden, fungieren. Dies eröffnete neue Methoden für die Bildung von regelmäßigen Poren über eine Größe von 10 nm hinaus, zuerst für Siliciumdioxid. Später wurden viele andere Zusammensetzungen synthetisiert, einige von ihnen durch Abformen von supramolekular templatiertem Siliciumdioxid (durch so genannte „Nanocasting“-Prozesse; siehe Abbildung 2 für das Beispiel Co₃O₄).^[16] Schließlich kristallisierte sich eine dritte bedeutende neue Gruppe von hochporösen Materialien in Form der porösen Koordinationsverbindungen oder Metall-organischen Gerüste (metal organic frameworks), wie sie alternativ genannt werden, heraus, in denen Metalloxo-Vertices durch multifunktionelle organische Linker verknüpft sind, sodass dreidimensionale Polymerisation möglich ist.^[17] Diese Materialien erreichen unübertroffene Porositäten und zeigen oft hochinteressante Adsorptionseigenschaften, z. B. das Auftreten des „gate opening pressure“, da die Materialien in der Lage sind, ihre Strukturen den adsorbierten Molekülen anzupassen.^[18]

Solche – und andere – porösen Materialien stellen eine Matrix dar, in der katalytisch relevante Funktionalitäten eingelagert werden können. Auch hier wurden in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Die Methoden der Wahl für die Ablagerung von Metallpartikeln umfassen Imprägnierung oder Ionenaustausch, die in der industriellen Katalysesynthese weiterhin vorherrschen. Allerdings besteht ein Problem bei dieser Synthesemethode in der engen Verknüpfung zwischen Träger und den sich auf dem Träger bildenden Partikeln, sodass die Partikeleigenschaften nicht unabhängig vom Träger kontrolliert werden können. Dies kann mithilfe der kolloidalen Deposition umgangen werden,^[19] bei der zunächst kolloidale Metallpartikel – üblicherweise durch Liganden stabilisiert – in Lösung hergestellt werden. Diese werden anschließend in einem separaten Schritt auf dem Trägermaterial abgelagert, sodass die Partikelbildung und Anbindung an das Trägermaterial effektiv getrennt sind. Auch wenn diese beiden Schritte entkoppelt sind, können sich die Partikel bei der Deposition noch wesentlich verändern. Es konnte z. B. gezeigt werden, dass kolloidal hergestellte Goldpartikel, die in Lösung mehr oder weniger sphärisch sind, nach der Ablagerung auf dem Träger stark facettiert erscheinen, wie in Abbildung 3 gezeigt.^[20] Dieser Effekt ist mit Sicherheit abhängig von der Wechselwirkung mit dem Trägermaterial, da der energetische Beitrag aus der Wechselwirkung von Metall und Träger zu einer neuen Gleichgewichtsform der abgelagerten Partikel führt. Auch scheinbar kleine Effekte, z. B. durch Heteroatome, können zu ausgeprägten Änderungen führen.^[21] Dieses Problem tritt wahr-

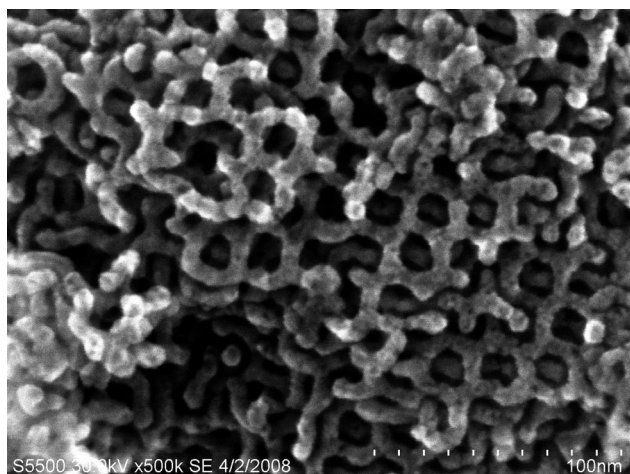


Abbildung 2. HR-SEM-Bild von geordnetem mesostrukturiertem Co_3O_4 , synthetisiert durch Nanocasting ausgehend von geordnetem mesoporösem Siliciumdioxid. Wiedergabe mit Genehmigung von H. Tüysüz und Hans Bongard, MPI für Kohlenforschung.

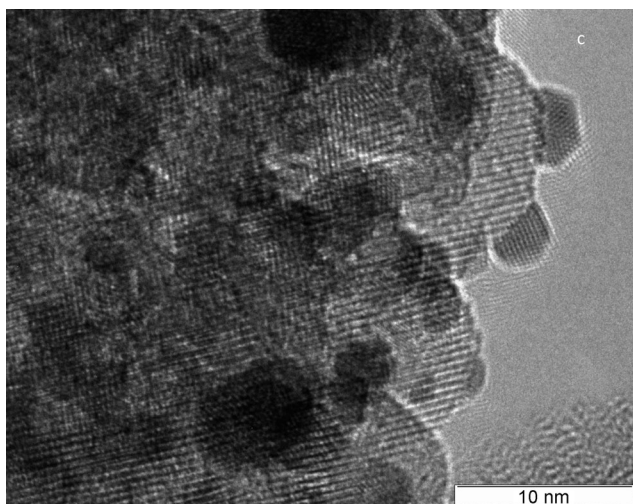


Abbildung 3. TEM-Mikrographie von kolloidal abgelagerten Goldpartikeln auf Zirkoniumdioxid. Die Partikel in der oberen rechten Ecke sind deutlich facettiert, obwohl sie mehr oder weniger rund in Lösung sind. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [20].

scheinlich auch bei jeder der anderen Methoden^[22] zur Ablagerung von vorab gebildeten Clustern auf Trägern auf. Besonders gut gesteuerte Metallcluster können in der Gasphase in einer Cluster-Quelle hergestellt und anschließend nach Größe selektiert werden, um eine genau kontrollierte Zahl von Atomen zu enthalten. Wenn diese nachfolgend „weich“ auf einem Substrat abgeschieden werden, kann man Modellkatalysatoren synthetisieren, um die fundamentalen Effekte zu untersuchen.^[23] Es ist aber fraglich, ob solche Cluster tatsächlich vom Ablagerungsprozess unbeeinflusst bleiben oder ob sie in ähnlicher Art und Weise wie die kolloidal synthetisierten Partikel verändert werden. Jedenfalls bleibt zumindest die Größe der vorsynthetisierten Partikel während oder auch nach dem Ablagerungsprozess unverändert, auch wenn die Partikel ihre Form ändern.

Kolloidale Deposition ermöglicht auch eine kontrollierte Synthese legierter Nanopartikel aus gemischten Vorstufen.^[24] Darüber hinaus sind diese auch durch andere Techniken zugänglich, z. B. durch thermische Behandlung der mit zwei verschiedenen Metallen imprägnierten Träger oder durch Synthese von Monometallpartikeln, die anschließend einer zweiten Metallkomponente ausgesetzt werden.^[25] Da jedoch die Mobilität der Metallatome in kleinen Partikeln bei erhöhten Temperaturen eher hoch ist, ist es schwierig, Zusammensetzungen oder elementare Verteilungen, die vom thermodynamischen Gleichgewicht weit entfernt sind, zu stabilisieren.^[26] Bimetallische Kern-Schale-Partikel sind sehr vielversprechend, da sie eine Möglichkeit bieten, kostbaren Metallkatalysator einzusparen, sofern sie auf einem Kern aus einem häufigerem Metall aufgebracht werden können. Sie haben deshalb große Bedeutung in der Brennstoffzellenkatalyse, wobei die zusätzliche Gegenwart von einem legierten Element neben Platin zudem die Aktivität erhöhen kann. Allerdings tendieren in Abhängigkeit von den Gasphasenzusammensetzungen solche Kern-Schale-Strukturen dazu, sich zu mischen oder die Anordnung der Komponenten umzukehren, falls die Wechselwirkung des Elements im Kern mit der Gasphase bevorzugt ist und somit die Gesamtenergie des Systems minimiert wird.^[27] Es wird sehr schwierig sein – zumindest für Reaktionen bei Temperaturen wesentlich oberhalb Raumtemperatur – die Nanolegierungen oder strukturierten Nanopartikel, z. B. Kern-Schale-Systeme, zu stabilisieren, solange diese sich nicht über einen längeren Zeitraum zumindest in einem tiefen lokalen Energieminimum befinden. Auf der anderen Seite können Legierungen im Nanometerbereich thermodynamisch stabil sein, die für das entsprechende Volumenmaterial instabil sind.^[25]

Die Diskussion der Kern-Schale-Materialien adressiert bereits ein Thema, das in den letzten Jahren ebenfalls erhebliches Interesse gefunden hat, nämlich die gezielte Deposition von Funktionalitäten in Katalysatoren an definierten Orten, z. B. ausschließlich an der Oberfläche von Nanopartikeln, oder in solchen Poren, wo optimale Stabilisierung des Partikels möglich ist. Ansätze, dies zu erreichen, beruhen auf einer Reihe von verschiedenen Konzepten, wie reversibler Schutz eines Teils des Feststoffes,^[28] Nanocasting unter Verwendung von Opfertemplaten^[29] oder flächendeckende kontrollierte Modifikation von Oberflächen.^[30] Mithilfe solcher Methoden haben wir Partikel in thermisch stabilen Hohlkugeln deponiert, wodurch Sintern unterdrückt wird (Abbildung 4),^[31] oder die Mesoporen und Mikroporen von geordnetem mesoporösem SBA-15 unterschiedlich funktionalisiert, um die Bedeutung der sauren Zentren in verschiedenen Umgebungen aufzuklären.^[32] CMK-5, ein geordneter mesoporöser Kohlenstoff aus hexagonal gepackten Kohlenstoffröhren, scheint ein ideales Substrat für solche Ansätze zu sein, da die Poren innerhalb der Kohlenstoffröhren und die Poren zwischen den Röhren in getrennten Schritten gebildet werden, sodass es möglich sein sollte, sie voneinander unabhängig zu funktionalisieren. Ein erster Schritt wurde bei der selektiven Ablagerung von Eisenoxidpartikeln ausschließlich in den Poren im Röhreninneren gegangen,^[33] und wir untersuchen gegenwärtig Wege, um eine katalytische Funktionalität innerhalb der Röhren und eine andere auf der Oberfläche der

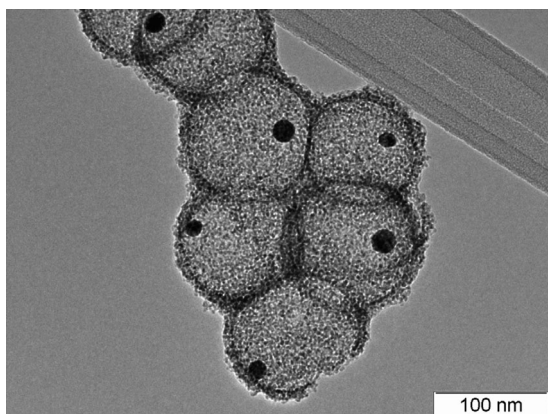


Abbildung 4. Goldnanopartikel, eingebettet in poröse Zirkoniumdioxidschalen, bilden einen sinterresistenten Katalysator. Wiedergabe mit Genehmigung von P. Arnal und B. Spliethoff, MPI für Kohlenforschung.

Röhren, d. h. in den Poren zwischen den Röhren, zu platzieren.

Schließlich ist auch die Strukturierung von Feststoffen bis hin zur Größenordnung molekularer Katalysatoren erreicht worden. Ein seit langem bekannter Weg ist das Verankern von molekularen Katalysatoren auf festen Oberflächen, wofür viele verschiedene Ankergruppen verfügbar sind. Durch die Kombination der besonderen Eigenschaften geordneter poröser Materialien mit verankerten, molekularen Katalysatoren konnten sogar enantioselektive Systeme hergestellt werden, wobei am Metallzentrum die katalytische Aktivität realisiert wird, während die begrenzende Pore die Richtung vorgibt, aus der sich die Reaktionspartner nähern.^[34] Ein Problem mit verankerten molekularen Katalysatoren ist die mögliche Labilität der Verankerung. Oftmals scheitert die Verankerung einer Gruppe, weil sie anfällig für Hydrolyse oder andere Spaltungsreaktionen ist, sodass der verankerte Katalysator irgendwann ausgewaschen wird. Ein Feststoff mit Ligandenfunktionalität als integralem Teil des festen Gerüsts könnte in dieser Hinsicht helfen. Dieses Prinzip wurde für die Synthese eines festen Analogons des Periana-Katalysators für die Oxidation von Methan zu Methylbisulfat in konzentrierter Schwefelsäure genutzt.^[35] Ein Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst mit Strukturelementen, die dem Bipyrimidin-Liganden des molekularen Katalysators gleichen, ermöglicht eine feste Verankerung der Platinatome. Während der Nutzung als Katalysator wird das Platin nicht nur durch das Gerüst immobilisiert, sondern auch einige Metallaggregate, die nach der Synthese des Katalysators vorliegen, verteilen sich gleichmäßig über den Feststoff, sodass irgendwann eine vollkommen atomar dispergierte Platinverteilung erhalten wird. Die hier realisierte Ligandenumgebung immobilisiert offensichtlich das Platin so effizient, dass es selbst harschen Reaktionsbedingungen wie denen in Oleum bei Temperaturen über 200 °C widersteht. Dies ist ein interessantes Beispiel für ein festes Analogon zum molekularen Katalysator. Dennoch scheint es gegenwärtig, als ob ein jedes solches System aufgabenspezifisch und mit großer Sorgfalt konstruiert werden muss.

Haben wir schon die Grenzen erreicht? Zuerst einmal sollte festgehalten werden, dass die meisten Syntheseprozesse für maßgeschneiderte Katalysatoren, wie sie oben diskutiert wurden, nur für die Produktion von Materialien in kleinem Maßstab geeignet sind. Dennoch muss dies nicht notwendigerweise bedeuten, dass die Methoden keine praktische Anwendung finden. Auf der einen Seite könnten wir in Zukunft in der Lage sein, skalierbare Methoden für die Produktion ähnlicher Materialien zu entwickeln und damit auch Synthese in größerem Maßstab durchführen könnten. Mehr noch, in vielen Fällen ist es nicht nötig, alle Eigenschaften dieser Modellkatalysatoren für eine industrielle Anwendung beizubehalten. Im Fall der in hohlen Schalen eingekapselten, sinterresistenten Nanopartikel ist es z. B. nicht nötig, dass alle Schalen genau die gleiche Größe haben; und selbst wenn einige der Schalen teilweise aufbrechen – die Diffusionswege für die Nanopartikel würden immer noch länger sein als in konventionellen, trägerfixierten Katalysatoren, und somit würde zumindest ein Teil der Stabilisierungsfunktion erhalten bleiben.

Für Grundlagenstudien wäre es äußerst verlockend, einzelne Atome auf Oberflächen in Arrangements zu platzieren, die optimal für eine gegebene katalytische Reaktion sind. Zum Beispiel würden drei verschiedene Atome auf einer Oberfläche platziert ein chirales Arrangement ergeben (Abbildung 5), was ein allgemeinerer Weg wäre, chirale Stellen auf der Oberfläche zu konstruieren als chirale Kinks, bei deren Untersuchung Gellmann et al.^[36,37] Pionierarbeit leisteten. Ferner könnte die gleichzeitige Funktionalisierung eines Substratmoleküls an zwei verschiedenen Positionen durch Platzieren von zwei oder mehr katalytisch aktiven Orten auf einer Oberfläche in gerade dem richtigen Abstand möglich sein, oder korrekt platzierte Adsorptionsorte könnten mit katalytischen Orten kombiniert werden, um zuerst ein Molekül in einer Vorzugsorientierung über einen Adsorptionsort auszurichten und anschließend die katalytische Reaktion auszuführen. Geht man noch weiter, könnte man über ein katalytisches „Fließband“ auf Oberflächen nachdenken: Katalytische Funktionen, die lokal kontrolliert platziert werden, würden mit Transferliganden kombiniert, um das Substrat

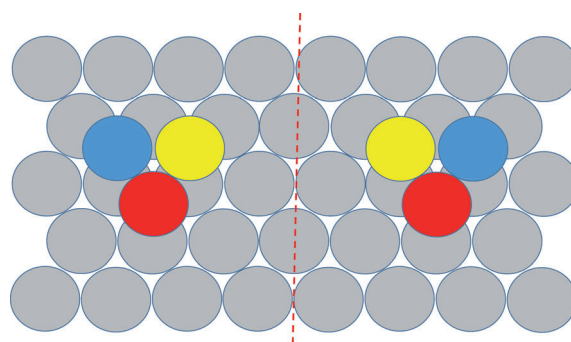


Abbildung 5. Hypothetische chirale Oberflächenstelle. Auf einer Oberfläche sind drei verschiedene Atome ausreichend, um Chiralität zu erzeugen, da die darunter liegende Oberfläche den Zugang von hinten verhindert. Falls drei verschiedene Atome stabil auf einer Oberfläche platziert werden können, könnte man einen enantioselektiven Katalysator erhalten.

von einer zur nächsten katalytischen Funktionalität zu bewegen. Hiermit könnte es möglich werden, sequenzielle Multistrittreaktionen auszuführen.

Dennoch gibt es einige fundamentale Grenzen bei der Nanostrukturierung von Katalysatoren. Nicht alles, was vom Konzept her möglich scheint, ist auch in der Praxis umsetzbar. Thermische Mobilität setzt mit Sicherheit eine Grenze bei der Konstruktion von Strukturen, zu hohe Reaktivität von sehr niedrig koordinierten Atomen mag ebenfalls eine Grenze darstellen. Man nehme z.B. die Strukturierung einer Oberfläche durch Platzieren einzelner Atome an definierten Orten, wie sie zuerst von Eigler und Schweizer^[38] gezeigt wurde. In der bahnbrechenden Veröffentlichung wurden Heliumatome so manipuliert, dass sie „IBM“ buchstabierten. Heliumatome sind sicherlich katalytisch nicht sehr relevant, in einer späteren Arbeit wurden allerdings Eisenatome ringförmig auf einer Kupferoberfläche (ein so genanntes „quantum corral“) platziert, zwei Elemente also, die katalytisch von Bedeutung sind.^[39] Solche Experimente werden jedoch üblicherweise bei ungefähr 4 K ausgeführt, um thermische Diffusion zu minimieren. Einzelne Atome, gebunden an eine ebene Oberfläche, haben Kontakt zu drei bis vier – abhängig von der Natur der Oberfläche – anderen Atomen, daher resultiert eine schwache Bindung. Eigendiffusion von Gold an einer Goldoberfläche hat eine Aktivierungsenergie von ungefähr 30 kJ mol^{-1} .^[40] Selbst bei Metallclustern tritt Diffusion an Oberflächen in erheblichem Maße unterhalb der Raumtemperatur auf. Im Fall von kleinen Goldclustern mit Größen von 2–4 nm auf Ru(0001) wurden z.B. Aktivierungsenergien in der Größenordnung von nur einigen 10 kJ mol^{-1} beobachtet,^[41] zu wenig, um solche Cluster bei für katalytische Reaktionen typischen Temperaturen unbeweglich zu halten. Oberflächenbeweglichkeit setzt in solchen Fällen schon unterhalb von Raumtemperatur ein. Daher würde jedes definierte Arrangement auf einer Metalloberfläche wahrscheinlich nach kurzen Reaktionszeiten unter katalytisch relevanten Bedingungen zerstört werden. Bessere Möglichkeiten für beständige, atomar definierte Strukturen scheinen denkbar, falls einzelne Atome aus einer geschlossenen und perfekten Oberflächenschicht herausgelöst werden, da die übrigen Atome mehr Bindungen zu den Nachbaratomen haben als isolierte Atome, die exponiert auf einer flachen Oberfläche sitzen. Dies wurde z.B. für einzelne Atome gezeigt, die aus MoS_2 -Schichten entfernt wurden, wobei die geschaffenen Defekte für eine gewisse Zeit selbst bei Raumtemperatur stabil waren (Abbildung 6).^[42] Eine vergleichbare Stabilisierung könnte möglich sein, wenn katalytisch aktive Zentren an Ecken und Kanten auf der Oberfläche generiert würden. Dort spezifisch platzierte Atome würden viel fester gebunden, sodass die Chancen für die Beständigkeit solcher Arrangements höher werden.

Ähnliche Betrachtungen würden ebenso für Kern-Schale-Strukturen gelten. Dünne Schichten einer zweiten Komponente, auf einem Kern aus einem anderen Metall gebildet, sind wahrscheinlich nicht ausreichend stabil, es sei denn, das System ist in einem tiefen lokalen Energieminimum oder sogar in einem globalen Minimum. Im Allgemeinen werden globale Minima schwer zu erreichen sein, da ein System, in dem die Oberflächenenergie ausreichend stabil ist, um ein

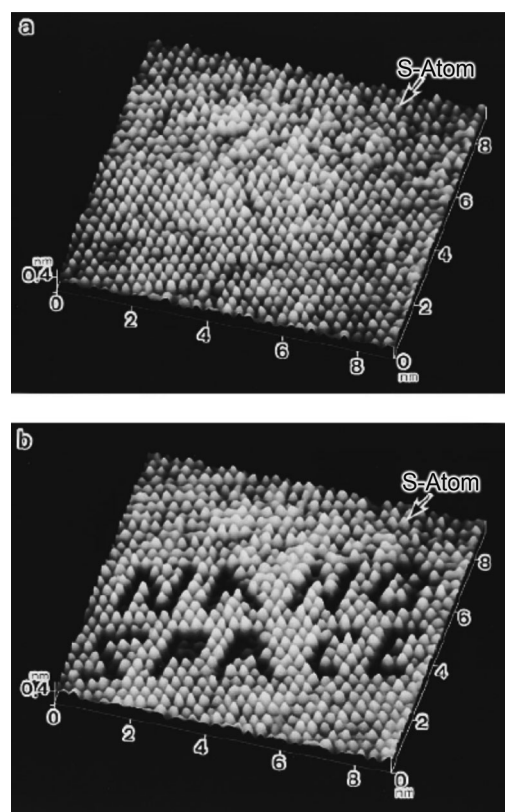


Abbildung 6. STM-Abbildung einer bei Raumtemperatur stabilen Struktur, generiert in einer MoS_2 -Oberfläche durch Entfernen einzelner Schwefelatome. Oben: Anfangszustand, unten: nach der Entfernung der Atome.

Material mit einem anderen zu ummanteln, typischerweise erst recht stabile Legierungen bildet. Die Diffusion von Metallatomen in Nanopartikeln ist durch relativ hohe Diffusionskoeffizienten gekennzeichnet, sodass irgendwann mindestens eine im lokalen Minimum liegende Struktur erreicht würde. Solche (meta)stabilen Strukturen können dennoch die gewünschten Eigenschaften haben, und es gibt viele Untersuchungen, die darauf schließen lassen, dass eine geeignete Auswahl der Bestandteile und der Zusammensetzung zu einer großen Vielfalt von verschiedenen Nanopartikelstrukturen führen kann.^[43]

In metallischen Nanostrukturen ist die Mobilität eines Atoms relativ hoch ist, da wegen der wenig ausgeprägten Richtungscharakteristik der metallischen Bindung Diffusionspfade mit niedriger Aktivierungsenergie möglich sind. Dagegen ist die Situation besser für kovalente Systeme. Organische Moleküle sind unter üblichen Bedingungen für molekülkatalysierte Reaktionen stabil, da die typischen gerichteten Bindungen, wie C-C- oder C-H-Bindungen, in solchen Molekülen Bindungsenergien von einigen Hundert kJ mol^{-1} haben. Metall-Kohlenstoff-Bindungen sind schwächer, in der Größenordnung von $200\text{--}300 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[44] Dies wäre immer noch ausreichend, damit sie unter den Bedingungen vieler katalytischer Reaktionen stabil sind. Dennoch müssen in der Gegenwart von Reaktanten und/oder Lö-

sungsmitteln die Bindungen nicht aufgebrochen werden, um ein Arrangement zu destabilisieren, das gezielt hergestellt worden ist, da Ligandenaustauschreaktionen Bindungen mit viel niedrigeren Aktivierungsenergien aufbrechen können – dies ist übrigens einer der Gründe, warum Metallkomplexe organische Reaktionen katalysieren können. Deshalb würde man höchstwahrscheinlich Arrangements brauchen, in denen die katalytischen Zentren durch mehr als eine Bindung stabilisiert sind, z. B. in Chelatanordnungen, wie sie im stabilen, festen Periana-Analogon beobachtet wurden, bei dem die Platinatome fest an zwei Stickstoffatome gebunden sind. Ähnlich wie bei den metallischen Systemen benötigt man daher detaillierte Einblicke in die Energetik der relevanten Spezies für ein Design von Katalysatoren im atomaren Maßstab, die nicht nach sehr kurzen Reaktionszeiten ihre Struktur verlieren.

Wir haben enorme Fortschritte in der Manipulation der Bestandteile von festen Katalysatoren im atomaren Bereich gesehen. Der Einfallsreichtum zukünftiger Wissenschaftler wird sicherlich die Grenzen weiter und weiter ausdehnen. Dennoch scheint es einige fundamentale Einschränkungen zu geben, die schwierig zu umgehen sein werden. Dies mag nicht für die Grundlagenforschung gelten: Katalytische Effekte einzelner Atome auf einer Oberfläche könnten mit hochentwickelten Geräten selbst für die vermutlich sehr niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen beobachtet werden, bei denen solche Strukturen stabilisiert werden können; stabile Arrangements könnten an Oberflächenstufen produziert werden. Man könnte sogar über eine Reihe verschiedener Reaktionsstellen entlang einer einatomigen Stufe nachdenken. In der Praxis jedoch scheinen die harschen Bedingungen der chemischen Industrie ein Limit für atomar konstruierte Katalysatoren zu setzen, die sich nicht zumindest in einem lokalen Energieminimumzustand befinden. Wo genau dieses Limit jedoch sein wird, bleibt eine offene Frage. Mit hochaktiven Katalysatoren könnten industriell relevante Reaktionen mit hohen Geschwindigkeiten bei Raumtemperatur möglich sein, bei der auch anspruchsvolle Strukturen ausreichend lange überleben können. Die Natur beweist, dass dies in der Tat möglich ist, und es ist der Einfallsreichtum von Chemikern, der nötig sein wird, ähnlich effiziente künstliche Systeme zu entwickeln.

Eingegangen am 10. Februar 2014

Online veröffentlicht am 7. Juli 2014

- [1] J. A. Dumesic, G. W. Huber, M. Boudart, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [2] B. H. Davis in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [3] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
- [4] Kürzlich erschienene Übersichtsartikel siehe z. B.: a) K. Morgenstern, N. Morente, K. H. Rieder, *Phys. Status Solidi B* **2013**, *250*, 1671; b) A. Zhao, S. Tan, B. Li, B. Wang, J. Yang, J. G. Hou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 12428.
- [5] S. W. Hla, I. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777.
- [6] A. Tomoki, K. Masanori, M. Haruta, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1773.
- [7] Y. Liu, C. J. Jia, J. Yamasaki, O. Terasaki, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5771.
- [8] H. Tüysüz, C. W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11510.
- [9] T. Kjellman, S. Asahina, J. Schmitt, M. Impéror-Clerc, O. Terasaki, V. Alfredsson, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4105.
- [10] C. Galeano, J. C. Meier, V. Peinecke, H. Bongard, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Lu, K. J. J. Mayrhofer, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20457.
- [11] Z. Saghi, P. A. Midgley, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2012**, *42*, 59.
- [12] G. Prieto, J. Zecevic, H. Friedrich, K. P. De Jong, P. E. De Jongh, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 34.
- [13] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, *331*, 698.
- [14] J. Jiang, J. L. Jorda, J. Hu, L. A. Baumes, E. Mugnaioli, M. J. Diaz-Cabanas, U. Kolb, A. Corma, *Science* **2011**, *333*, 1131.
- [15] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [16] F. Schüth, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3184; D. Gu, F. Schüth, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 313.
- [17] O. M. Yaghi, M. O'Keefe, N. W. Ockwig, N. W. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [18] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [19] F. Schüth, *Phys. Status Solidi B* **2013**, *250*, 1142.
- [20] M. Comotti, W. C. Li, B. Spliethoff, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 917.
- [21] S. Schauermaier, N. Nilius, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1673.
- [22] Methodenabhandlung: A. Kulkarni, R. J. Lobo-Lapidus, B. C. Gates, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5997.
- [23] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1297.
- [24] C. Wang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 891.
- [25] H. You, S. Yang, B. Ding, H. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2880.
- [26] F. Zaera, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2746.
- [27] F. Tao, M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, J. R. Renzas, Z. Liu, J. Y. Chung, B. S. Mun, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Science* **2008**, *322*, 932.
- [28] A. H. Lu, W. C. Li, A. Kiefer, W. Schmidt, E. Bill, G. Fink, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8616.
- [29] A. H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793.
- [30] C. M. Yang, B. Zibrowius, B. Spliethoff, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3205.
- [31] P. Arnal, M. Comotti, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8224.
- [32] R. Palkovits, C. M. Yang, S. Olejnik, F. Schüth, *J. Catal.* **2006**, *243*, 93.
- [33] A. H. Lu, J. J. Nitz, M. Comotti, C. Weidenthaler, K. Schlichte, C. W. Lehmann, O. Terasaki, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14152.
- [34] M. D. Jones, R. Raja, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, D. W. Lewis, J. Rouzaud, K. D. M. Harris, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4326.
- [35] R. Palkovits, C. Baltes, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909.
- [36] C. F. McFadden, P. S. Cremer, A. J. Gellman, *Langmuir* **1996**, *12*, 2483.
- [37] A. J. Gellman, Y. Huang, X. Feng, V. V. Pushkarev, B. Holsdow, B. S. Mhatre, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19208.
- [38] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524.

- [39] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **1993**, 262, 218.
 - [40] A. Trembulowicz, G. Ehrlich, G. Antczak, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 245455.
 - [41] O. Stein, J. Ankri, M. Asscher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 13506.
 - [42] S. Hosaka, S. Hosoki, T. Hasegawa, H. Koyanagi, T. Shintani, M. Miyamoto, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1995**, 13, 2813.
 - [43] Zum Beispiel: A. V. Evteev, E. V. Levchenko, I. V. Belova, G. E. Murch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 3233.
 - [44] P. E. M. Siegbahn, *J. Phys. Chem. C* **1995**, 99, 12723.
-