

Synthese von katalytisch stabilen und sinterbeständigen Palladium-Nanopartikeln auf der inneren Oberfläche von Kohlenstoff-Nano-röhren**

Hongyang Liu, Liyun Zhang, Ning Wang und Dang Sheng Su*

Abstract: Die effiziente Synthese von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) mit eingebetteten Metall-Nanopartikeln ist ein herausfordernder Prozess. Wir stellen eine templatgesteuerte Prozedur für die Herstellung von CNTs vor, auf deren Innenwänden homogen strukturierte Pd-Nanopartikel eingebettet sind. Dieses neuartige Nanokomposit zeigt eine den herkömmlichen Pd/CNT-Katalysatoren deutlich überlegene Sinterbeständigkeit. Es ist überdies in hohem Maße wiederverwendbar, was in einer Suzuki-Kupplung in flüssiger Phase getestet wurde. Die Syntheseroute könnte als allgemeiner Ansatz für die Herstellung unterschiedlicher Metall-Nanopartikel auf CNT-Trägern dienen.

Nanopartikel (NP) aus Edelmetallen finden aufgrund ihrer Anwendung in Katalyse, Gassensorik, Energieumwandlung oder Brennstoffzellen große Beachtung.^[1,2] Durch die hohe Oberflächenenergie sintern sie jedoch sehr leicht oder verändern unter katalytischen Einsatzbedingungen ihre Form, was sich sehr häufig negativ auf Aktivität und Selektivität auswirkt.^[3] In umfangreichen Studien wurde daher die Metallabscheidung auf Trägern wie Siliciumdioxid, Zeolithen, Aluminiumoxid, Metalloxiden, Kohlenstoff, Polymeren und anderen Kompositmaterialien untersucht, um die Aggregation zu unterbinden.^[4] Systeme mit Kohlenstoffträgern stehen hierbei aufgrund zahlreicher vielversprechender Einsatzmöglichkeiten unter besonderer Beobachtung.^[5] Bei der Auswahl des Nanokohlenstoff-Materials wird häufig auf Aktivkohle (AC) zurückgegriffen, weil diese eine große spezifische Oberfläche und eine hohe Säurebeständigkeit aufweist. Ein hoher Anteil an Mikroporen stört jedoch die Diffusion der Reaktanten. Zudem ist AC mechanisch nicht sehr stabil, und mögliche Verunreinigungen können sich ebenfalls

negativ auswirken.^[6] Die Vorteile von CNTs als Katalysatorträger wurden aufgezeigt und auf die große Oberfläche sowie die Abwesenheit von Mikroporen zurückgeführt, was sich auf den Stofftransport und die katalytische Aktivität in Flüssigphasenreaktionen auswirkt.^[7] Gängige Methoden für die Synthese von NP auf CNT-Trägern sind Ionenaustausch, elektrostatische Adsorption oder Imprägnierung von Metallionen, jeweils gefolgt von deren Reduktion in H₂.^[8] Wenn gleich diese Ansätze zu hochdispersen Kompositen führen, weisen die NP üblicherweise ungleichmäßige Größen auf und tendieren auch bei moderaten Temperaturen zum Sintern zu stabileren größeren Aggregaten, da ihre Wechselwirkung mit dem Kohlenstoffträger relativ schwach ist.^[2] Somit bedarf es einer Syntheseroute zu gleichförmigen und bei hohen Temperaturen sinterbeständigen Metall-NP auf CNT-Trägern.

Vor kurzem wurde die Nutzung des inneren Hohlraums von CNTs als Nanoreaktor beschrieben.^[9] Die Umschließung der Metall-NP durch die CNTs erhöht nicht nur deren Sinterbeständigkeit, sondern auch die katalytische Leistung.^[10] Somit stellt die Synthese von mit CNTs umschlossenen Metall-NP eine neues Konzept dar. Bislang existieren zwei Routen, um NP in den Hohlraum von CNTs einzubringen: Die populärere basiert auf der „Incipient-wetness“-Imprägnierung, wobei oxidierte CNTs durch den Kapillareffekt mit einer Metallionen- oder Metall-NP-haltigen Lösung gefüllt werden.^[11] Jedoch liegt der Anteil innenliegender NP hier nur bei 15–50%.^[12] Der andere Ansatz ist eine Synthese von CNTs in anodischen Aluminiumoxidmembranen. Das erzeugte Templat wird mit einer Lösung von NP gefüllt, woraufhin die Membran gelöst wird.^[13]

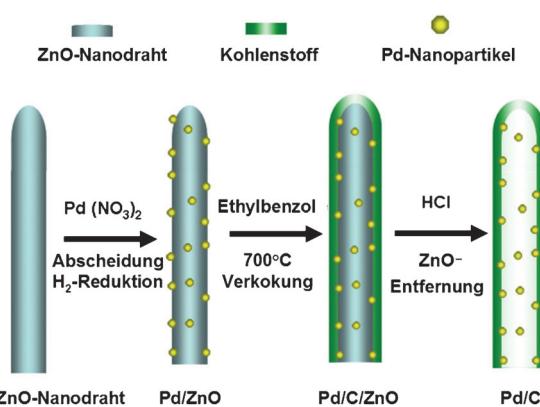
Im Folgenden zeigen wir eine einfache und effiziente Methode zur templatbasierten Herstellung von Pd-NP im Innenraum von CNTs. Die gleichförmigen NP sind nicht nur im CNT eingeschlossen, sondern überdies sehr stabil an die Kohlenstoffoberfläche angelagert. Schema 1 verdeutlicht die dreistufige Synthese. Zunächst werden auf mittels chemischer Dampfabscheidung („chemical vapor deposition“, CVD) hergestellten ZnO-Nanodrähten gleichmäßige Pd-NP abgeschieden. Das Komposit wird danach in einer schnellen Verkokung von verdünntem Ethylbenzol bei hoher Temperatur mit einer gleichmäßigen Kohlenstoffschicht umhüllt. Das Pd/C-Nanokomposit mit gleichmäßig eingebetteten Pd-NP auf der CNT-Innenseite wird abschließend durch die Entfernung des ZnO-Kerns mit HCl bei Raumtemperatur erhalten. Zusätzlich zur großen BET-Oberfläche gewährt das Pd/C-Nanokomposit mit porösen Kanälen eine hohe Permeabilität und Stofftransportraten für die in der katalytischen Reaktion beteiligten Spezies. Das Pd/C-Nanokomposit zeigt zudem eine gute Wiederverwendbarkeit, welche für eine Suzuki-

[*] Prof. Dr. H. Y. Liu, Dr. L. Y. Zhang, Prof. Dr. D. S. Su
Shenyang National Laboratory for Materials Science
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences
72 Wenhua Road, Shenyang 110016 (China)
E-Mail: dssu@imr.ac.cn
dangsheng@fhi-berlin.mpg.de

Prof. Dr. N. Wang
Department of Physics, Hong Kong University of Science
and Technology, Hong Kong (China)

[**] Diese Studie wurde finanziell von der National Natural Science Foundation of China (No. 21203214, 21133010, 21261160487, 51221264), vom National Basic Research Program (973 Program, No. 2011CBA00504), vom Strategic Priority Research Program der Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDA09030103) und von Sinopec China (No. 21203214) unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406490> zu finden.



Schema 1. Der dreistufige Prozess zur Herstellung des Pd/C-Nanokomposit mit Pd-NP auf der Innenseite der CNTs. 1) Abscheidung der Pd-NP auf ZnO-Nanodraht; 2) Ummantelung mit einer Kohlenstoffschicht; 3) Entfernung des ZnO-Nanodrahts mittels verdünnter HCl.

Kupplung in flüssiger Phase bestimmt wurde. Weiters wichtiger zeigt sich die neuartige Struktur des Pd/C-Nanokomposit verantwortlich für eine sehr hohe Sinterbeständigkeit, welche deutlich besser ist als für kommerzielle Pd/CNT-Katalysatoren.

Abbildungen 1 A,B zeigen repräsentative SEM- und TEM-Aufnahmen von ZnO-Nanodraht, der mit üblichen CVD-Methoden hergestellt wurde. Die ZnO-Nanodrähte

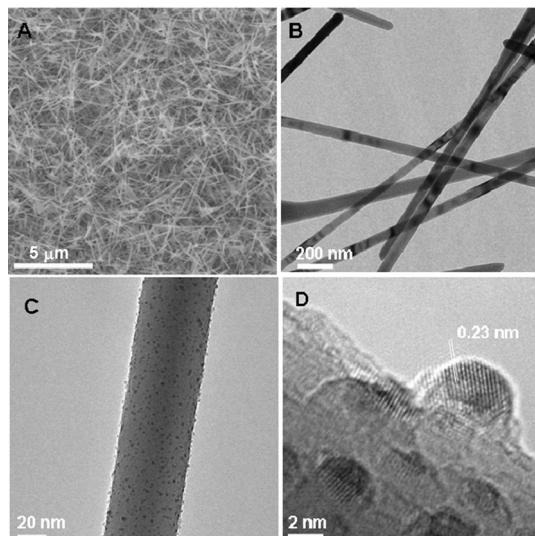


Abbildung 1. A) SEM- und B) TEM-Aufnahmen eines ZnO-Nanodrahts. C,D) TEM-Aufnahmen des Pd/ZnO-Templats.

sind homogen in Form und Größe. Die mittleren Längen und Dicken liegen bei 2–10 µm bzw. 50–200 nm. Pd-NP wurden in einem einfachen Abscheidungsprozess sehr homogen auf dem ZnO-Nanodraht verteilt (Abbildung 1 C,D und Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die mittlere Größe der Pd-NP liegt bei 2–4 nm. Eine Beladung von 1.9 Gew.-% wurde mittels ICP-Analyse ermittelt. Die er-

folgreiche Synthese hochdisperser Pd-NP auf ZnO-Nanodraht wurde ergänzend zu den TEM-Aufnahmen auch mittels XRD bestätigt (Abbildung S2).

Der mit Pd-NP dekorierte ZnO-Nanodraht wurde in der Folge als Substrat für die In-situ-Abscheidung einer Kohlenstoffschicht mittels schneller Verkokung von Ethylbenzol bei 700°C für nur 2 min genutzt. Die Kohlenstoffschicht umgibt die Oberfläche des Pd/ZnO-Nanodrahts gleichmäßig (Abbildung 2 A,B) und ohne Zwischenraum (Abbildung 2 C). Die

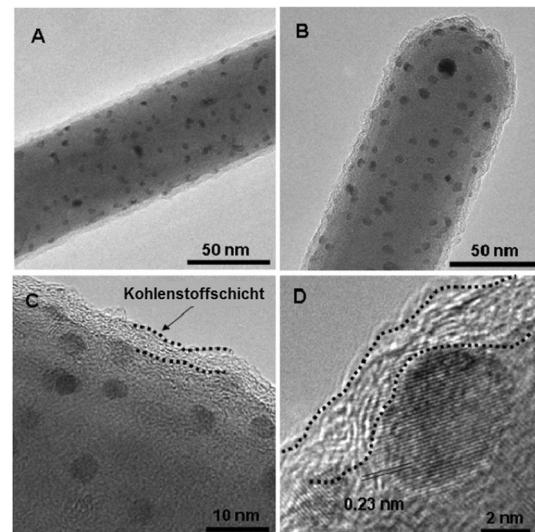


Abbildung 2. A,B) TEM-Aufnahmen des Pd/ZnO-Templats nach der Ummantelung mit einer Kohlenstoffschicht. C,D) hochauflöste TEM-Aufnahmen.

mittlere Dicke der Kohlenstoffschicht liegt bei 3–5 nm. Es wird darauf hingewiesen, dass die Pd-NP auf der ZnO-Oberfläche ebenfalls in die Kohlenstoffschicht eingebettet sind (Abbildung 2 D). Überdies zeigt sich, dass die eindimensionale (1D) Struktur des ZnO-Nanodrahts nach der Ummantelung mit einer Kohlenstoffschicht unverändert vorliegt. Die mittlere Größe der Pd-NP im Pd/ZnO/C-Nanokomposit hat mit 3–5 nm gegenüber der Pd/ZnO-Vorstufe (2–4 nm) leicht zugenommen, was auf eine Sinterung kleiner Pd-NP während der Verkokungsprozedur hindeutet.

Abbildung 3 zeigt TEM-Aufnahmen des schlussendlich erhaltenen Pd/C-Nanokomposit nach Entfernung des ZnO-Nanodrahts mittels verdünnter HCl (1 mol L⁻¹) bei Raumtemperatur. Es sind ausschließlich röhrenförmige Strukturen als Produkt zu erkennen (Abbildung 3 A,B), die von der ursprünglichen 1D-Morphologie des ZnO-Nanodrahts repliziert wurden. Die CNTs, die diesem ZnO-Templat entstammen, weisen Innendurchmesser von 50–200 nm auf, was gut mit dem Durchmesser des ZnO-Nanodrahts übereinstimmt. Die Wände der CNTs sind glatt und etwa 3–5 nm dick. Die Pd-NP sind gleichmäßig und ausschließlich auf der inneren Oberfläche der CNTs eingebettet. Weitere TEM-Aufnahmen sind in Abbildung S3 gezeigt. Die Beladung des frisch präparierten Pd/C-Nanokomposit mit Pd-NP liegt bei 1.83 Gew.-% (ICP), was belegt, dass ein Großteil der Pd-NP zurückgehalten wurde und auf der inneren Oberfläche der

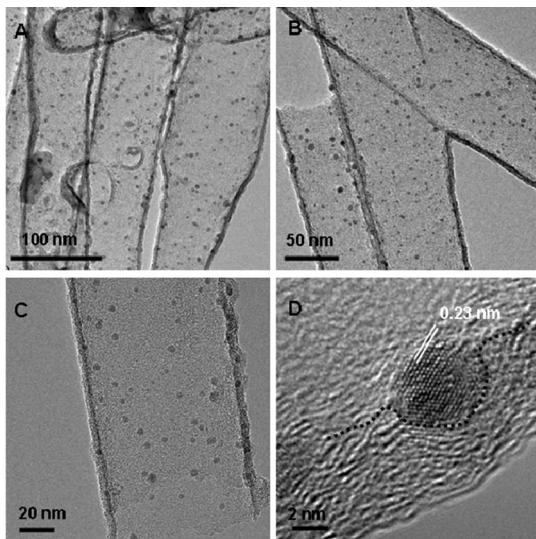


Abbildung 3. A,B) TEM-Aufnahmen des präparierten Pd/C-Nanokomposit mit gleichmäßig eingebetteten Pd-NP auf der inneren CNT-Oberfläche. C,D) hochauflöste TEM-Aufnahmen.

CNTs vorliegt. Im Vergleich dazu lag die Pd-Beladung des Pd/ZnO-Substrats bei 1.95 Gew.-%. Die HRTEM-Analyse (Abbildung 3D) belegt einen Gitterabstand der NP von 0.23 nm, was sehr gut mit dem Gitterabstand der (111)-Ebene von Pd übereinstimmt. Wichtiger ist jedoch die Tatsache, dass die Pd-NP teilweise in die innere Oberfläche der CNTs eingebettet sind, wodurch deren spezifische Oberfläche verringert werden könnte. Dennoch liegen einige Pd-Atome frei zugänglich vor (Abbildung 3D). Diese neuartige Struktur des hergestellten Pd/C-Nanokomposit könnte die Wechselwirkung zwischen den Pd-NP und der inneren Oberfläche der CNTs maßgeblich erhöhen. Die Zusammenstellung der TEM-Analysen zeigt, dass wir hiermit eine effiziente Methode zur Herstellung eines neuartigen Pd/C-Nanokomposit mit gleichmäßig in die innere CNT-Oberfläche eingebetteten Pd-NP entwickelt haben.

Durch die Einbettung der Pd-NP in die innere Oberfläche der CNTs werden diese physikalisch getrennt und kinetisch in ihrer Bewegung gehindert. Wir können somit eine Erhöhung der Sinterbeständigkeit auch bei thermischer Behandlung bei erhöhten Temperaturen erwarten. Zur Überprüfung wurde die Probe einer thermischen Behandlung in He bei 500 °C für 4 h unterzogen. Als Referenz dienen Pd-NP auf kommerziellen CNTs (2.1 Gew.-%), die auf die gleiche Art abgeschieden wurden. Diese Probe (Pd/CNT) wurde einer ähnlichen Temperaturbehandlung unterzogen. TEM-Aufnahmen des präparierten Pd/C-Nanokomposit sowie des Pd/CNT-Katalysators vor und nach der Temperaturbehandlung sind in Abbildung 4 dargestellt. Die entsprechenden Größenverteilungen der Pd-NP finden sich in Abbildung S4. Für den Pd/C-Nanokomposit bleibt die mittlere Größe der Pd-NP im wesentlichen erhalten (Abbildung 4A,B). Für den Pd/CNT-Katalysator ist jedoch ein drastischer Anstieg der Partikelgröße von 2–4 nm auf 5–10 nm zu erkennen (Abbildung 4C–F). Dieses Ergebnis wird durch eine XRD-Analyse (Abbildung S5) bestätigt.

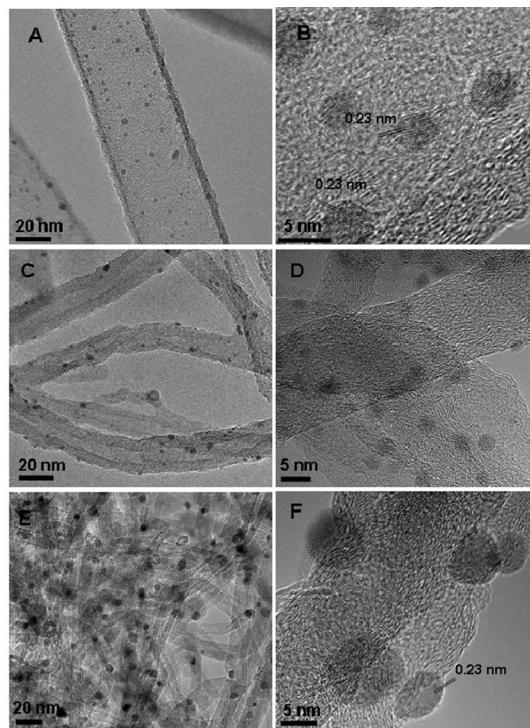


Abbildung 4. A,B) TEM-Aufnahmen des hergestellten Pd/C-Nanokomposit nach Behandlung in He für 4 h bei 500 °C. C,D) TEM-Aufnahmen des unbenutzten Pd/CNT-Katalysators. E,F) TEM-Aufnahmen des Pd/CNT-Katalysators nach Behandlung in He für 4 h bei 500 °C.

Der präparierte Pd/C-Nanokomposit wurde zudem mittels Raman-Spektroskopie charakterisiert. Im Wesentlichen sind zwei Banden bei 1363 und 1605 cm⁻¹ zu erkennen (Abbildung S6A). Die Bande bei 1363 cm⁻¹ entspricht der D-Bande aus der Atmungsbewegung der sp²-Ringe und die Bande bei 1605 cm⁻¹ entspricht der G-Bande. Das gemessene Intensitätsverhältnis I_D/I_G liegt bei 3.35, was einen großen Anteil amorphen Kohlenstoffs in der CNT-Wand aufzeigt. Die Typ-IV-Hysterese des erhaltenen Pd/C-Nanokomposit (Abbildung S6B) belegt die mesoporöse Struktur und führt zu einer spezifischen BET-Oberfläche von 123 m² g⁻¹. Überdies weist die Porenradienverteilung einen breiten Peak bei 50–80 nm aus, der eine Fülle von Porenkanälen im Pd/C-Nanokomposit anzeigt. Diese sind die Ursache der guten Durchlässigkeit und der hohen Stofftransportraten für die Reaktanten.

Die Suzuki-Kreuzkupplung von Iodbenzol mit Phenylboronsäure wurde als Testreaktion für die katalytische Leistung des präparierten Pd/C-Nanokomposit genutzt. Die Reaktion wurde in einer Ethanol-Wasser-Mischung mit K₂CO₃ als Base durchgeführt. Abbildung 5A zeigt den zeitlichen Verlauf der katalytischen Leistung des präparierten Pd/C-Nanokomposit bei 85 °C. Nach 5 min werden bereits 78.7% Umsatz an Iodbenzol erreicht. Die katalytische Leistung belegt überdies, dass die Pd-NP nicht vollständig in den Kohlenstoffträger eingelagert sind, sondern aktive Pd-Atome an der Oberfläche freiliegen, welche die Reaktion katalysieren. Die Stabilität des Katalysators wurde durch wiederholte Verwendung der Probe in der gleichen Reaktion getestet.

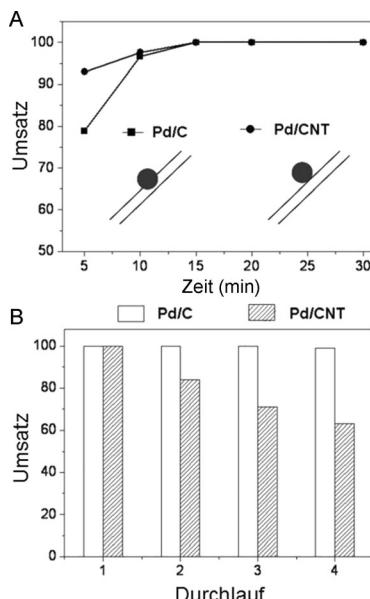


Abbildung 5. A) Umsatz von Iodbenzol in der Suzuki-Kupplung über Pd/C-Nanokomposit und Pd/CNT-Katalysator. B) Umsatz nach Wiederverwendung von Pd/C-Nanokomposit und Pd/CNT-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 85 °C, Iodbenzol (4 mmol), Phenylboronsäure (4.8 mmol), K_2CO_3 (8 mmol), 25 mL C_2H_5OH , 15 mL H_2O , 15 mg Katalysator. Die Grafik in (A) zeigt schematisch die Position der Pd-NP auf den beiden Kohlenstoffträgern.

Abbildung 5B zeigt, dass sich die Aktivität auch nach vier Einsätzen nur sehr wenig verringert. Im Vergleich dazu erreicht der Pd-Katalysator mit kommerziellen CNT-Trägern (Pd/CNT) nur noch 63% Umsatz im vierten Durchlauf. Anscheinend resultiert die hervorragende Wiederverwendbarkeit des Pd/C-Nanokomposit aus einer starken Wechselwirkung zwischen den Pd-NP und der inneren Oberfläche der CNTs, wie es in Abbildung 5A skizziert ist.

Zusammenfassend haben wir eine effiziente und einfache Methode zur Synthese eines Pd/C-Nanokomposit entwickelt, in welchem Pd-NP gleichmäßig in die innere Oberfläche von CNTs eingebettet sind. Dieses Komposit zeigt eine stabile katalytische Leistung und Wiederverwendbarkeit in einer Suzuki-Kupplung. Die neuartige Struktur des Pd/C-Nanokomposit kann die Sinterbeständigkeit der Pd-NP auf der Kohlenstoffoberfläche im Vergleich zu Pd-NP auf kommerziellen CNTs-Trägern deutlich erhöhen. Der hocheffiziente Prozess kann auch für die Synthese von Kompositmaterialien mit anderen Metallen Anwendung finden.

Experimentelles

ZnO-Nanodraht wurde mittels modifizierter physikalischer Dampfabscheidung unter Atmosphärendruck synthetisiert.^[14] Die Ausgangsmaterialien (eine Mischung aus 0.5 g ZnO-Pulver und 0.5 g Aktivkohle) wurden in ein Keramischiffchen in der Mitte eines Quarzrohrs platziert. Das Produkt schlägt sich auf einer Quarzglasplatte nieder, die hinter dem Schiffchen in einer Zone mit 700 °C platziert wurde. Vor dem Versuch wurde das Rohr für 30 min mit Ar gespült (30 mL min⁻¹). Anschließend wurde es unter Ar (50 mL min⁻¹) und O_2 (10 mL min⁻¹) für 1 h auf 1000 °C erhitzt. Durch die Ablagerung des ZnO-Nanodrahts erschien das Quarzsubstrat

nach der Reaktion weiß. Pd/ZnO wurde durch Abscheidung erhalten. Der präparierte ZnO-Nanodraht wurde in eine wässrige Pd(NO_3)₂-Lösung getaucht. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von NaOH zwischen 8 und 9 eingestellt. Anschließend wurde die Mischung bei 70 °C für 2 h gerührt, danach filtriert, gewaschen und bei Raumtemperatur über Nacht im Vakuum getrocknet. Das Pd/ZnO-Templat wurde schließlich nach Reduktion in H₂ bei 200 °C für 2 h erhalten. Der Pd-Gehalt wurde mittels ICP-Analyse gemessen. Pd/C/ZnO wurde durch schnelle Verkokung des Pd/ZnO-Templats in einer Mischung aus Ethylen (2% Ethylbenzol in He, 100 mL min⁻¹) für 2 min bei 700 °C erhalten. Nach Waschen in 1% HCl für 2 h wurde das Pd/C-Nanokomposit erhalten, in welchem die Pd-NP in die innere Oberfläche der CNTs eingebettet sind. Pd-NP auf kommerziellen CNT-Trägern als Kontrollsysten wurden nach den gleichen, bereits beschriebenen Abscheidungsmethode hergestellt. Die Suzuki-Kreuzkupplung wurde in einem Kolben mit 4 mmol Iodbenzol, 4.8 mmol Phenylboronsäure, 8 mmol K_2CO_3 , 15 mL Wasser, 25 mL Ethanol und 15 mg Katalysator bei 85 °C unter Rückfluss durchgeführt. Die Reaktion wurde mittels Gaschromatographie (Agilent 7890A, ausgestattet mit FID und WLD) verfolgt. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde an einem Tecnai G2 F20 S-TWIN Mikroskop bei 200 kV gemessen. Die spezifischen Oberflächen wurden über Stickstoff-Adsorption-Desorption nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) an einem Micrometrics ASAP 3020 System gemessen. Röntgenbeugung (XRD) wurde an einem Philips-Diffraktometer mit $Cu_K\alpha$ -Strahlung gemessen. Raman-Spektroskopie wurde an einem LabRam HR 800 mit einem 633 nm Laser gemessen. Die Elementaranalyse (ICP-AES) wurde an einem IRIS-Intrepid-Gerät gemessen.

Eingegangen am 23. Juni 2014

Online veröffentlicht am 26. August 2014

Stichwörter: Einbettung · Heterogene Katalyse · Kohlenstoff-Nanoröhren · Palladium · Sinterbeständigkeit

- [1] A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits, *Nano Lett.* **2005**, 5, 667; S. J. Guo, D. Wen, Y. M. Zhai, S. J. Dong, E. K. Wang, *ACS Nano* **2010**, 4, 3959; C. Koenigsmann, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9783; K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4442; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4516; G. H. Wang, F. Schuth, *Nat. Mater.* **2014**, 13, 293.
- [2] L. D. Shao, B. S. Zhang, W. Zhang, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2114; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2168.
- [3] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8340.
- [4] C. Keresszegi, J. D. Grunwaldt, T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Commun.* **2003**, 2304; H. Y. Liu, D. Ma, X. H. Bao, *Chem. Commun.* **2007**, 2677; Y. Wang, A. V. Biradar, C. T. Duncan, T. Asefa, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 7834; S. Sahin, P. Maki-Arvela, J. P. Tessonier, D. S. Su, *Appl. Catal. A* **2011**, 408, 137; B. Karimi, P. Fadavi Akhavan, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7686; R. Li, P. Zhang, Y. M. Huang, H. Zhong, Q. W. Chen, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 22750.
- [5] R. Liu, S. M. Mahurin, C. Li, R. R. Unocic, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6799; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6931; H. Y. Liu, D. S. Su, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 7810.
- [6] J. H. Bitter, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 7312.
- [7] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A* **2003**, 253, 337; J. P. Tessonier, O. Ersen, G. Weinberg, D. S. Su, R. Schlögl, *ACS Nano* **2009**, 3, 2081.
- [8] C. C. Liu, S. Lee, D. Su, Z. T. Zhang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 21742; G. Cui, L. Zhi, A. Thomas, U. Kolb, I. Lieberwirth, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3464; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3534.

- [9] P. Serp, E. Castillejos, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 41; E. Castillejos, P. Serp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2529; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2567.
- [10] J. Zhang, D. S. Su, R. Schlögl, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2738; T. Ogawa, N. Kumagai, M. Shibasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6196; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6316; X. Pan, Z. Fan, W. Chen, Y. Ding, H. Luo, X. Bao, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 507; D. H. Deng, L. Yu, X. L. Pan, X. H. Bao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 371; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 389.
- [11] J. P. Tessonniere, L. Pesant, G. Ehret, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A* **2005**, *288*, 203; J. Zhang, Y.-S. Hu, J. P. Tessonniere, J. Maier, R. Schlögl, D. S. Su, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1450.
- [12] O. Ersen, J. Werckmann, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1898–1907.
- [13] H. Orikasa, N. Inokuma, X. H. Wang, O. Kitakami, T. Kyotani, *Chem. Commun.* **2008**, 2215–2217.
- [14] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*, 1947.