

CO-Oxidation

Nanopartikel auf subnanometer dünnen oxidischen Filmen: Skalierung von Modellsystemen

Kevin Ament, Nicolas Köwitsch, Dianwei Hou, Thomas Götsch, Jutta Kröhnert, Christopher J. Heard, Annette Trunschke, Thomas Lunkenbein, Marc Armbrüster und Josef Breu*

Abstract: Durch die Abscheidung von ultradünnen Oxidschichten auf atomar-flachen Metalloberflächen konnte die elektronische Struktur des Metalls und hierdurch dessen katalytische Aktivität beeinflusst werden. Die Skalierung dieser Architekturen für eine technische Nutzbarkeit war bisher aber kaum möglich. Durch die Verwendung einer flüssigkristallinen Phase aus Fluorhectorit-Nanoschichten, können wir solche Architekturen in skalierbarem Maßstab imitieren. Synthetischer Natriumfluorhectorit (NaHec) quillt spontan und repulsiv in Wasser zu einer nematischen flüssigkristallinen Phase aus individuellen Nanoschichten. Diese tragen eine permanente negative Schichtladung, sodass selbst bei einer Separation von über 60 nm eine parallele Anordnung der Schichten behalten wird. Zwischen diesen Nanoschichten können Palladium-Nanopartikel mit entgegengesetzter Ladung eingelagert werden, wodurch die nematische Phase kollabiert und separierte Nanopartikel zwischen den Schichten fixiert werden. Die Aktivität zur CO-Oxidation des so entstandenen Katalysators war höher als z. B. die der gleichen Nanopartikel auf konventionellem Al_2O_3 oder der externen Oberfläche von NaHec. Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnte eine Verschiebung der Pd-3d-Elektronen zu höheren Bindungsenergien beobachtet werden, womit die erhöhte Aktivität erklärt werden kann. Berechnungen zeigten, dass mit erhöhter positiver Ladung des Pd die Adsorptionsstärke von CO erniedrigt und damit auch die Vergiftung durch CO vermindert wird.

Einleitung

Eine häufig genutzte Methode zur Generierung von Nanopartikeln auf oxidischen Trägern ist die Imprägnierung mit Präkursoren, gefolgt von chemischer oder thermischer Behandlung. In vielen Fällen wird der oxidische Träger als

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 5890–5897
Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202015138
Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202015138

inert angesehen und dient zur Dispergierung und Stabilisierung der Nanopartikel gegen Ostwald Reifung.^[1] Allerdings kann die geschickte Auswahl des richtigen Trägers die Selektivität und Aktivität des nanopartikulären Katalysators signifikant verändern.^[2] Es konnte gezeigt werden, dass sogenannte Elektronische-Metall-Träger-Wechselwirkungen (EMSI) Einfluss auf die katalytische Aktivität von Metallen nehmen können.^[3] Um diese EMSI-Effekte zu studieren, wurden in den letzten Jahren Modellsysteme etabliert, die auf ultradünnen oxidischen Schichten auf Metalloberflächen beruhen.^[2a,4]

Nach Abscheidung des Oxids wurde eine Modifizierung der Austrittsarbeit des Metalls beobachtet.^[5] Dieses Phänomen kann verschiedene Ursachen, wie Ladungstransfer, elektrostatische oder Kompressions-Effekte, haben.^[5b,6] Für Cluster aus Pt^[7] oder Ir^[8] auf CeO_2 Filmen wurde zum Beispiel ein Ladungsfluss vom Edelmetall zum Oxid beobachtet. Dadurch wurde die Metalloberfläche positiv aufgeladen.

Mit Hilfe dieser Modelle konnte ein tieferes Verständnis der Arbeitsweise von Realkatalysatoren geschaffen werden. Zwar können diese Modelle mit höchster Präzision hergestellt werden, jedoch ist die Skalierung von subnanometerdicken Oxidschichten in großem Maßstab nicht praktikabel (Schema 1).^[9]

Schichtmaterialien mit permanenter negativer Schichtladung, wie Schichtsilikate, sind bekannte Träger für katalytisch aktive Nanopartikel.^[10] Durch die Kationenaustauschkapazität der Schichtsilikate können die Zwischenschichtkationen durch Präkursoren ausgetauscht werden, aus denen durch Reduktion (z. B. Pd, Cu, Ru)^[11] oder Fällung (CdS)^[12] Nanopartikel generiert werden können. Diese Kationenaustauschkapazität von natürlichen Schichtsilikaten liegt in der Größenordnung von < 100 mmol/100 g,^[10] was die maximal mög-

[*] M.Sc. K. Ament, Prof. Dr. J. Breu
Bavarian Polymer Institute and Department of Chemistry, University of Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth (Deutschland)
E-Mail: josef.breu@uni-bayreuth.de

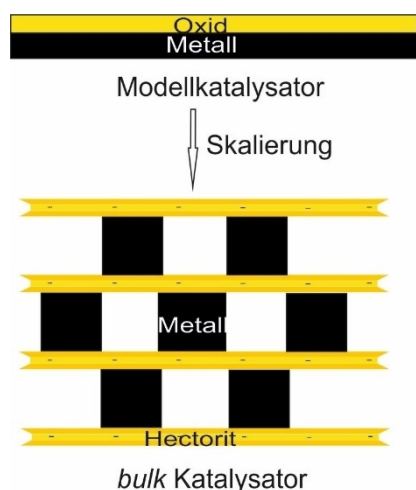
M.Sc. N. Köwitsch, Prof. Dr. M. Armbrüster
Faculty of Natural Sciences, Institute of Chemistry, Materials for Innovative Energy Concepts, Chemnitz University of Technology
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)

M.Sc. D. Hou, Dr. C. J. Heard
Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Charles University
Hlavova 8, 128 00 Prague 2 (Tschechische Republik)

Dr. T. Götsch, Dipl. Ing. J. Kröhnert, Dr. A. Trunschke,
Dr. T. Lunkenbein
Department of Inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202015138> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



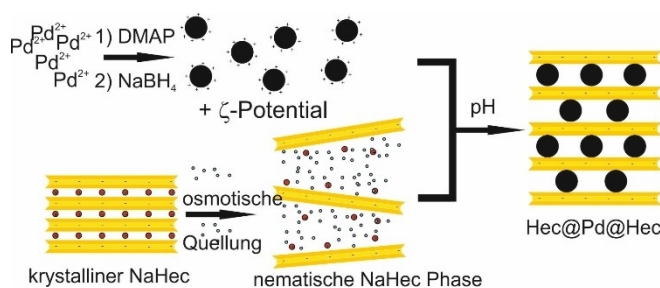
Schema 1. Skalierung der Modellarchitektur einer einzelnen oxidischen Lage (< 1 nm) auf einer Metalloberfläche zu einem mesostrukturierten Katalysator mit einer hohen zugänglichen und aktiven Oberfläche. Hierbei wird das Schichtsilikat Hektorit als dünne Oxidschicht verwendet.

liche Beladung limitiert. Im Falle von 3.5 nm großen Pd Nanopartikeln würde dies einer maximal möglichen Beladung von 6 Gewichtsprozent (Gew%) entsprechen, was einer Dichte von einem Nanopartikel pro 1500 nm^2 Zwischenschichtraum entspricht.

Weiterhin ist die laterale Ausdehnung von natürlichen Schichtsilikaten typischerweise kleiner als 200 nm. Dékány et al.^[13] beobachteten, dass Nanopartikel deswegen vor allem auf den äußeren Oberflächen oder Kavitäten erzeugt wurden. Dies spiegelte sich auch in insignifikanten Verschiebungen des Basalflächenabstands wider. Durch die limitierende Kationenaustauschkapazität können höhere Beladungen nur realisiert werden, wenn bereits fertige Nanopartikel interkaliert werden. Bei Zwischenschichtabständen von weniger als einem Nanometer ist dies aus kinetischer Sicht jedoch unwahrscheinlich.

Das synthetische Schichtsilikat Natriumfluorhectorit (NaHec, $[\text{Na}_{0.5}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]^{\text{oct}}[\text{Si}_4]^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$) besitzt die Eigenschaft osmotisch zu quellen.^[14] Damit gehört es zu einem kleinen Kreis von Schichtmaterialien, bei denen dieses seltene Phänomen beobachtet werden kann.^[15] Es handelt sich um einen thermodynamisch erlaubten Prozess,^[16] welcher eine flüssigkristalline Phase erzeugt. Einzelne Schichtsilikatlamellen sind dabei uniform voneinander entfernt. NaHec besitzt eine mittlere laterale Plättchenausdehnung von $20 \mu\text{m}$,^[17] was es den individuellen Schichten mit einer Dicke von 0.96 nm nicht ermöglicht selbst bei hohen Verdünnungen (< 1 Volumenprozent) frei zu rotieren. Dadurch bildet sich eine nematische flüssigkristalline Phase aus.^[18] Wie auch für schichtförmige Titanate^[19] gezeigt wurde, adaptieren verdünnte Dispersionen von NaHec durch die starke elektrostatische Abstoßung der gleichgeladenen Schichten eine cofaciale Orientierung. In der nematischen Phase wird diese Geometrie selbst bei großen Abstände zwischen den Schichten (> 50 nm) behalten.

Die Verwendung dieser nematischen Phase von NaHec zur Interkalation von Nanopartikeln wurde bereits anhand von Maghemit Nanopartikeln gezeigt.^[20] Außerdem bietet die Nutzung einer nematischen Phase die Möglichkeit für eine skalierbare Syntheseroute hin zu nanopartikulären Katalysatoren zwischen subnanometer dicken oxidischen Schichten. Pd Nanopartikel werden zunächst über eine bekannte Synthese^[21] hergestellt und mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Ligand bedeckt. Auf diese Weise entstehen nanopartikuläre, metallische Kationen, die ohne kinetische Hinderung zwischen die separierten Nanoschichten diffundieren können. Dies entspricht im Prinzip einem Kationen-



Schema 2. Schema zur Synthese von Pd interkaliertem Hec (Hec@Pd@Hec).

austausch (Schema 2). Der Einfluss der Nanoschichten auf (elektronische) Eigenschaften der Pd Nanopartikel wurde anhand der Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Charakterisierung der Hec@Pd@Hec Katalysatoren

Die synthetisierten Pd Nanopartikel besaßen laut Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eine enge Größenverteilung von 3.5 ± 0.4 nm (Abbildung S1a). Diese waren laut Dynamischer Lichtstreuung (DLS) stabil in Wasser dispergierbar und wiesen einen hydrodynamischen Durchmesser von 4.5 ± 1.3 nm auf. Durch Anpassung des pH-Wertes konnte das ζ -Potential zwischen +34 und +14 mV eingestellt werden (Abbildung S1b). Da die Schichtladung und damit die Ladungsdichte von NaHec fix ist, bestimmt die Oberflächenladung der Nanopartikel die Beladung, die nötig für den Ladungsausgleich ist (Tabelle 1). Für die Interkalation wurden die Nanopartikel als 0.1 Gew% Dispersion verwendet und Hektorit wurde als 1.5 Gew% Dispersion

Tabelle 1: Gewichtsanteil an Pd abhängig von pH der NaHec- und Nanopartikel-Dispersion.

Bezeichnung	pH	ζ -Potential [mV]	Pd-Beladung (ICP-OES) [Gew%]	Pd-Beladung (REM-EDX) [Gew%]
Hec@Pd65@Hec	9.5	28	65.2	67.8
Hec@Pd72@Hec	10.8	22	72.5	76.0

unter Rühren zugegeben. Bei diesem Gehalt an NaHec betrug der Abstand zweier Nanoschichten mehr als 60 nm, was durch Kleinwinkelstreuung nachgewiesen wurde (Abbildung S2). Dieser hohe Abstand ermöglichte eine schnelle Diffusion der Nanopartikel zwischen den Schichten. Durch die gegensätzliche Ladung von Nanoschichten und Nanopartikeln wurde eine Heterokoagulation ausgelöst und die Nanopartikel zwischen den Lamellen fixiert. Laut energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) ist das Pd uniform über das Schichtsilikat verteilt (Abbildung S3). Außerdem war laut Elementaranalyse (CHN) DMAP durch wiederholtes Zentrifugieren und Waschen komplett entfernbar (Tabelle S1). Die so hergestellten Katalysatoren werden als Hec@Pdx@Hec bezeichnet, um die sandwichartige Architektur hervorzuheben. X bezeichnet dabei die Beladung in Gew% laut optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Die Beladung wurde zudem durch REM-EDX bestätigt (Tabelle 1). Das Zwischenschicht Na^+ wurde laut ICP-OES, REM-EDX (kein Signal bei 1.04 keV, Abbildung S3) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, kein Signal für Na 1s bei 1070 eV, Abbildung S4) vollständig entfernt. Dies weist darauf hin, dass der Ladungsausgleich tatsächlich durch die interkalierten Pd Nanopartikel vollzogen wird.

Wie für einen Quasi-Ionenaustausch in der Einleitung vermutet wurde, konnte die Beladung an Pd bis zu einem Maximum von 72.5 Gew% (Hec@Pd72@Hec) gesteigert werden. Im Gegensatz zur üblichen Ionenaustausch-Route können durch Interkalation von positiv geladenen Nanopartikeln sehr hohe Beladungen erzielt werden. Eine Beladung mit 65.2 Gew% (Hec@Pd65@Hec) würde eine Stöchiometrie von $\text{Pd}_{6.7}\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ bedeuten. Durch Ionenaustausch von Na^+ durch Pd^{2+} und anschließender Reduktion wäre die Zusammensetzung auf $\text{Pd}_{0.25}\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ limitiert.

Durch die Heterokoagulation kollabiert die nematische Phase zu einer lamellaren Struktur, wobei benachbarte Hec Nanoschichten die Nanopartikel fixieren (Abbildung 1). Dabei sind die Nanopartikel nicht dicht gepackt, sondern sind voneinander separiert (Abbildung 1b, inset). Jede Nanopartikelschicht ist von der nächsten durch exakt eine 0.96 nm dicke Silikatschicht getrennt. Es entsteht eine Struktur wie in Schema 1 beschrieben, wobei die Nanopartikel gegeneinander verschoben sind und gegenüber einem Nanopartikel eine

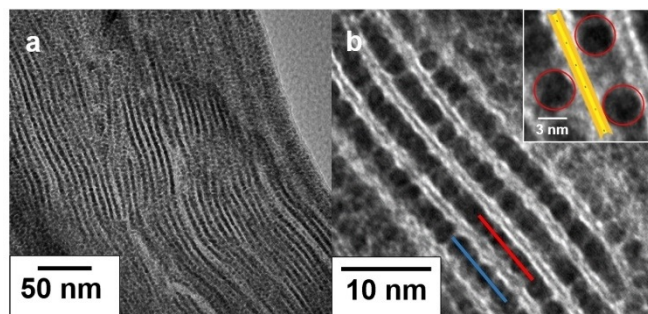


Abbildung 1. TEM Aufnahmen von Hec@Pd65@Hec bei verschiedenen Vergrößerungen. Die roten und blauen Linien wurden zur Graustufenanalyse (Abbildung S5) verwendet. Der inset zeigt benachbarte Nanopartikel, die voneinander separiert sind.

Mesopore gefunden werden kann (Abbildung 1b, inset). Dies wurde auch durch Graustufenanalyse entlang der blauen und roten Linie in Abbildung 1b weiter bestätigt (Abbildung S5). Es sollte erwähnt werden, dass die Nanopartikel ihre sphärische Form auch nach der Entfernung des Liganden behalten haben. Längeres Tempern führte jedoch zu einer Verformung (Abbildung S6).

Die monomodalen Pd Nanopartikel erzeugten entlang der Stapelung eine eindimensional periodische Struktur. Die Periodizität betrug laut TEM 4.6 ± 0.7 nm. Bei noch höherer Beladung (Hec@Pd72@Hec) entstanden in einigen Zwischenschichten Multilagen an Pd Nanopartikeln (Abbildung S7), was als Störung der Periodizität angesehen werden kann. Dies geschieht vermutlich, da die Oberflächenladungsdichte bei pH 10.8 (22 mV ζ -Potential) zu niedrig war, um den Ladungsausgleich der anionischen Nanoschichten in einer Monolage zu erzielen. Pulverdiffraktometrie (PXRD) von texturierten Proben bestätigten die eindimensional kristalline Ordnung. Eine rationale 00l Serie mit einer Periodizität von 4.7 nm wurde gefunden, die in gutem Einklang mit der TEM-Bestimmung steht (Abbildung 2). Die Summe aus der Dicke einer Lamelle von 0.96 nm und dem Durchmesser eines Nanopartikels von 3.5 nm würde einen Wert von 4.46 nm ergeben. Bei einer Beladung von 72 Gew% (Hec@Pd72@Hec) führten die Störungen in der Periodizität durch die wenigen Multilagen zu einer statistischen Wechsellagerung und einer Verschiebung der 00l Serie zu 5.5 nm. Dies wurde von einer Erhöhung der Halbwertsbreite der Reflexe begleitet. Der höhere Schichtabstand lässt sich deswegen mit einer statistischen Wechsellagerung aus Mono- und Doppellagen aus Pd Nanopartikeln erklären, da der Röntgenstrahl über die unterschiedlichen Schichtabstände innerhalb seiner Kohärenzlänge mittelt.

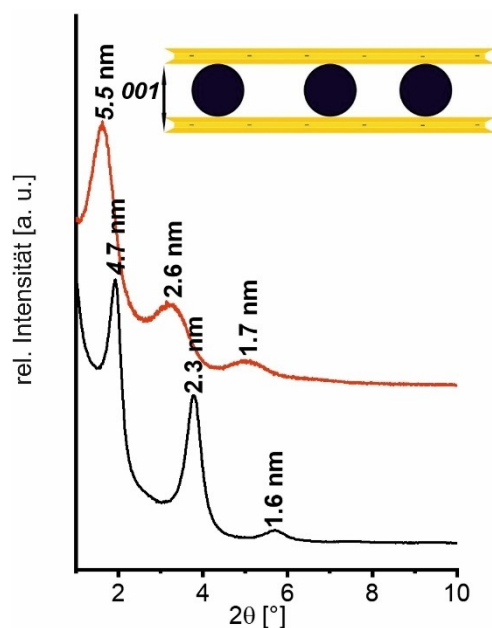


Abbildung 2. Diffraktogramme von Hec@Pd65@Hec (schwarz) und Hec@Pd72@Hec (rot).

Tabelle 2: Ergebnisse der Ar-Physisorption^[a] und Chemisorption von CO.^[b]

Bezeichnung	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Porengröße [nm]	Porenvolumen [cc g^{-1}]	Metalldispersion [%]
NaHec	4	/	/	/
Hec@Pd65@Hec	147	4.3	0.132	23.7
Hec@Pd72@Hec	87	3.8	0.088	19.9

[a] bestimmt durch Ar-Physisorption bei 87 K. [b] bestimmt durch CO Doppelisothermen-Methode.

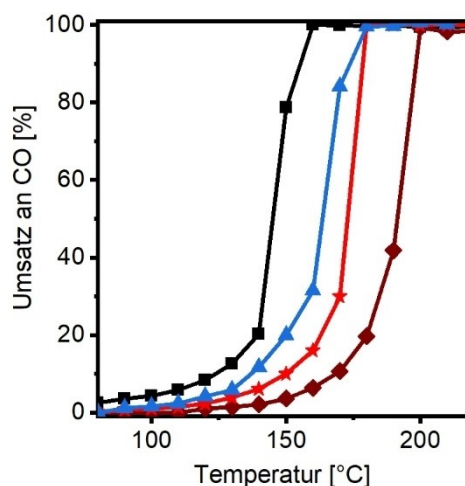
Die TEM Aufnahmen ließen bereits vermuten, dass die Nanopartikel in der Zwischenschicht nicht dicht gepackt sind, sondern Poren zwischen den Nanopartikeln existieren müssen. Dies konnte über Ar-Physisorption und CO-Chemisorption bestätigt werden (Tabelle 2 und Abbildung S8). Die d_{50} Porenverteilung von Hec@Pd65@Hec beträgt 4.3 nm, was in der Größenordnung eines Pd Nanopartikels liegt. Dies lässt annehmen, dass etwa die Hälfte des Zwischenschichttraums tatsächlich leerer Raum ist. Dies macht auch wahrscheinlich, dass sich gegenüber von einem Nanopartikel auf der anderen Seite der Lamelle eine Mesopore befindet (Schema 1). Zum Vergleich deutete die Ar-Isotherme von reinem NaHec eine unporöse Struktur mit einer BET Oberfläche von lediglich $4 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ an. Die Schichten sind kollabiert und Ar hat keinen Zugang zur internen Oberfläche von NaHec. Die Struktur wird nur durch Interkalation von Pd Nanopartikeln, die als Säulen fungieren, porös.

Die Metalldispersion (Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen) für einen freien, sphärischen Pd Nanopartikel mit einer Größe von 3.5 nm beträgt 32%. Durch die gute Zugänglichkeit der Pd Nanopartikel betrug die experimentell bestimmte Dispersion von Hec@Pd65@Hec durch CO-Chemisorption 24%. Der Oberflächenverlust kann mit der Bedeckung der Nanopartikel mit den Nanoschichten erklärt werden.

Untersuchung der katalytischen Aktivität

Die Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) zu Kohlendioxid (CO_2) wurde als einfache Testreaktion gewählt, um die Aktivität der Katalysatoren in Bezug auf elektronische Metall-Träger-Wechselwirkungen resultierend aus der besonderen Architektur zu untersuchen. Aufgrund der hohen Toxizität ist die CO-Oxidation von enormer Bedeutung für die Abgasnachbehandlung.^[22] Für jeden katalytischen Test wurde die Menge an Katalysator so gewählt, dass 1 mg Pd verwendet wurde. Der Gasstrom betrug 50 mL min^{-1} (1 Vol% CO, 1 Vol% O_2 , 98% N_2) und light-off Kurven im Temperaturfenster von 80°C bis 220°C wurden bestimmt. Jeder Katalysator wurde dreimal zyklert. Die dritte Kurve ist in Abbildung 3 und Tabelle 3 dargestellt. Alle drei konsekutiven Kurven werden exemplarisch für Hec@Pd65@Hec in Abbildung S9 gezeigt.

Die Temperatur bei 50% Umsatz (T_{50}) von Hec@Pd65@Hec, welches die Architektur aus Schema 1 am besten widerspiegelt, betrug 145°C . Die Aktivierungsenergie E_A

**Abbildung 3:** Light-off Kurven der CO Oxidation: Hec@Pd65@Hec (schwarz), Hec@Pd72@Hec (blau), $\text{Pd}_{\text{ext}}@Hec$ (rot) und $\text{Pd}_{\text{ext}}@Al_2O_3$ (braun). Bedingungen: 50 mL min^{-1} (1 Vol% CO, 1 Vol% O_2 , 98% N_2).**Tabelle 3:** Katalytische Charakterisierung der (Referenz)-Katalysatoren.

Probe	T_{10} [$^\circ\text{C}$]	T_{50} [$^\circ\text{C}$]	T_{90} [$^\circ\text{C}$]	E_A [kJ mol^{-1}]
Hec@Pd65@Hec	124	145	156	42
Hec@Pd72@Hec	138	163	173	51
$\text{Pd}_{\text{ext}}@Hec$	150	172	177	49
$\text{Pd}_{\text{ext}}@Al_2O_3$	169	191	198	57

(unterhalb von 10% Umsatz bestimmt) betrug 42 kJ mol^{-1} (Abbildung S10), was geringer als auf Trägern wie $\gamma\text{-Al}_2O_3$ oder MgO ($55\text{--}80 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[23] oder Silica ($65\text{--}120 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[24] ist.

Die hohe katalytische Aktivität von Hec@Pd65@Hec könnte dabei auf verschiedene Faktoren zurückgeführt werden: Auf die extrem elektronegativen Fluoridanionen im Hectorit; auf die Stabilisierung von atomardispersierten Pd; das mesoporöse Konfinement oder auf elektronische Wechselwirkung zwischen Träger und Metall, wie es bereits in der Einleitung vorgestellt wurde.

Das Fluorid ist nicht an der Oberfläche der Nanoschicht und damit nicht in direktem Kontakt zum Pd, dennoch könnte es Einfluss auf die Aktivität nehmen. Diese Fragestellung kann jedoch nur in Zukunft beantwortet werden, wenn schichtförmige Träger ohne Fluorid verwendet werden.

Zum zweiten Punkt: Die Nanopartikel wurden mehrfach dialysiert vor der Interkalation. Dadurch sollten kleine Cluster entfernt worden sein. Dennoch könnten diese auch durch Auflösung während der Interkalation entstanden sein. Die externen Flächen des Hectorits tragen auch eine negative Ladung und sollte demzufolge in der Lage sein diese Cluster ebenfalls zu stabilisieren. Aus diesem Grund wurden die gleichen Pd Nanopartikel, die auch für Hec@Pd65@Hec verwendet wurden, auf die äußere Oberfläche von nicht gequollenem NaHec abgelagert ($\text{Pd}_{\text{ext}}@Hec$, Abbildung S11a und Tabelle S2). Die bestimmte T_{50} war jedoch deutlich höher mit 172°C . Dies weist darauf hin, dass es nicht oder zumindest nicht nur kleine Cluster sein können, die für die hohe Aktivität verantwortlich sind.

Hec@Pd65@Hec und Hec@Pd72@Hec besitzen ähnliche Porengrößen, wobei die Metalldispersion von letzterem niedriger ist. Die katalytische Aktivität von Hec@Pd72@Hec ist dennoch deutlich geringer. Die T_{50} steigt von 145 °C (Hec@Pd65@Hec) auf 163 °C, was bereits nah an $\text{Pd}_{\text{ext}}@Hec$ liegt. Weiterhin stiegen auch E_A auf 51 kJ mol⁻¹ für Hec@Pd72@Hec bzw. 49 kJ mol⁻¹ für $\text{Pd}_{\text{ext}}@Hec$. Die Verringerung der Aktivität ist deutlich ausgeprägter als es der Unterschied in der Dispersion erwarten lassen würde.

Es scheint, dass der letzte Aspekt, die besondere Architektur tatsächlich eine wichtige Rolle spielt. Aus diesem Grund wurde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer deutlich geringeren Oberflächenladungsdichte (-20 mV bei pH 10) mit 1 Gew% Pd Nanopartikeln beladen ($\text{Pd}_{\text{ext}}@Al_2O_3$, Abbildung S11b und Tabelle S2). Die T_{50} lag hier bei 191 °C und E_A bei 57 kJ mol⁻¹ (Abbildung S10), was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist.^[23a] Natürlich ist die Oberflächenchemie von Al_2O_3 anders als die des Hectorits, dennoch lässt dies vermuten, dass die besondere Architektur zusammen mit der hohen Ladungsdichte des Hectorits (1 negative Ladung pro 48 Å²) Einfluss auf die katalytische Aktivität nimmt.

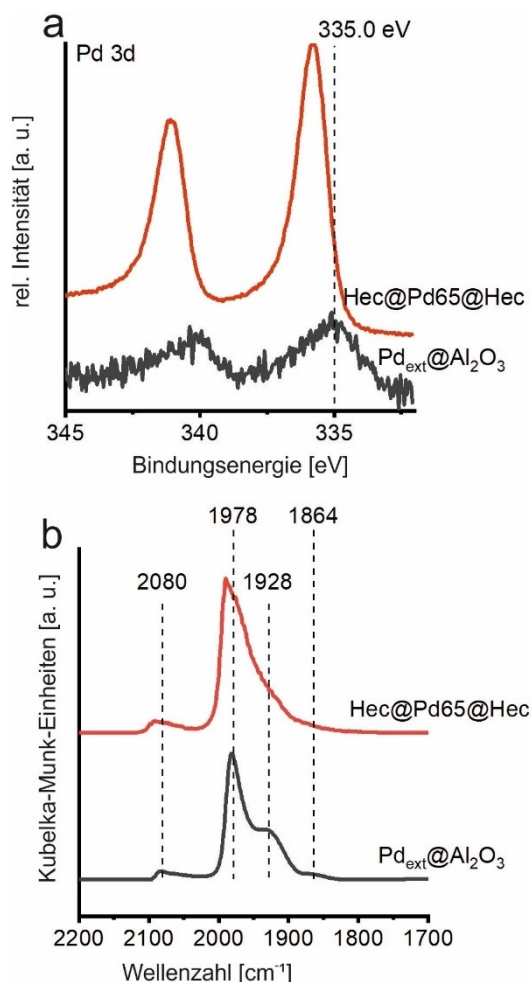


Abbildung 4. Charakterisierung der Pd Nanopartikel auf Hec@Pd65@Hec (rot) und $\text{Pd}_{\text{ext}}@Al_2O_3$ (schwarz). a) XP Spektren der Pd 3d Region und b) DRIFT Spektren von CO chemisorbiert bei 300 K an die Oberfläche des Pd bei einem Gleichgewichtsdruck von 2 mbar CO.

Wie bereits zuvor erwähnt, müssen die Pd Nanopartikel die permanente negative Ladung der Hec Nanoschichten ausgleichen. XPS der Pd 3d Region von Hec@Pd65@Hec zeigte asymmetrische Signale mit Bindungsenergien (BE) von 335.8 eV für das Pd 3d_{5/2} Signal und 341.0 eV für das Pd_{3/2} Signal (Abbildung 4a).

Im Vergleich zu bulk Pd Metall (Pd 3d_{5/2} Signal bei 335.0 eV) sind diese zu höheren Werten verschoben.^[25] Pd Nanopartikel auf Al_2O_3 zeigen Signale im Bereich von 335.0–335.5 eV^[26] bzw. 334.8–335.4 eV auf SiO_2 .^[27] Die hier beobachtete Verschiebung könnte auf eine elektronendefizitäre Spezies Pd^{δ+} zurück zu führen sein.^[26a] Für Hec@Pd72@Hec wurde eine geringere Verschiebung beobachtet (335.5 eV, Abbildung S12), was auch durch das geringere Oberflächenpotential der Nanopartikel bei der Synthese zu erwarten war. Das Pd 3d_{5/2} Signal der Pd Nanopartikel auf der äußeren Oberfläche von NaHec ($\text{Pd}_{\text{ext}}@Hec$) oder auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Pd}_{\text{ext}}@Al_2O_3$) waren lediglich zu 335.3 eV bzw. 335.2 eV verschoben (Abbildung 4a und S12). Dieser Trend zeigt, dass sowohl die negative Schichtladung als auch die besondere Architektur von Hec@Pd@Hec Einfluss auf die elektronische Struktur der Pd Nanopartikel haben. Dieser Trend spiegelt sich auch in der katalytischen Aktivität wider. „Kationisches“ Gold wurde ebenfalls als Grund für eine erhöhte katalytische Aktivität in der CO Oxidation identifiziert.^[28]

Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) von Pd auf dem Zeolith FAU gaben Hinweise, dass positiv geladene Pd Atome zu geringeren Aktivierungsbarrieren im Langmuir-Hinshelwood Mechanismus führen.^[29] Die erhöhte Aktivität von Pd^{δ+} wurde mit einer geringeren Bindungsstärke von CO an positiv geladenes Pd erklärt.^[23c]

Die Adsorption von CO ist sehr empfindlich in Bezug auf die Oberflächenbeschaffenheit von Pd. Eine Veränderung des Pd im Hinblick auf eine mögliche Oberflächenladung kann deshalb in der Veränderung der C-O Streckschwingung verfolgt werden. Aus diesem Grund wurde Diffuse Reflexions-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (DRIFTS) an Hec@Pd65@Hec und $\text{Pd}_{\text{ext}}@Al_2O_3$ durchgeführt (Abbildung 4b). Bei Erhöhung des CO Partialdrucks bis 60 mbar traten ausgeprägte Verschiebungen der Streckschwingung aufgrund von dipolaren Kopplungen durch die steigende Oberflächenbedeckung auf (Abbildung S13). Nach anschließender Einstellung eines Gleichgewichtsdrucks von CO auf 2 mbar konnten für $\text{Pd}_{\text{ext}}@Al_2O_3$ vier Banden bei 2080, 1976, 1928 und 1864 cm⁻¹ beobachtet werden (Abbildung 4b). Diese können verschiedenen Adsorptionsmoden von CO auf der Pd Oberfläche zugewiesen werden. Die Bande bei 2080 cm⁻¹ beschreibt die lineare Anbindung von CO an Ecken bzw. Kanten.^[30] CO Moleküle, die verbrückend zwischen zwei Pd Atomen auf Stufen der Nanopartikel adsorbieren, können der Bande bei 1978 cm⁻¹ zugeordnet werden.^[31] Die beiden breiten Banden bei kleinerer Wellenzahl (1928 und 1864 cm⁻¹) beschreiben verbrückte bzw. CO Moleküle zwischen drei Pd Atomen auf verschiedenen Kristallebenen.^[31] Bei gleichem Gleichgewichtsdruck zeigt das DRIFT Spektrum von Hec@Pd65@Hec ebenfalls vier Banden bei 2094, 1991, 1945 und 1877 cm⁻¹. Im Vergleich zu $\text{Pd}_{\text{ext}}@Al_2O_3$ waren diese alle zu höheren Wellenzahlen verschoben (Abbildung 4b). Bei einer leicht positiv gelade-

nen Oberfläche, wie es für Hec@Pd65@Hec hier vorgeschlagen wird, ist das Vermögen zur π -Rückbindung vermindert. Durch die verringerte Besetzung der anti-bindenden $2\pi^*$ Orbitale des CO wird die interne C-O Bindung gestärkt, was zu einer Verschiebung der C-O-Streckschwingung zu höheren Wellenzahlen führt.^[31a] Durch die geschwächte Rückbindung würde dies insgesamt zu einer verringerten Adsorptionsstärke des CO an die Pd Oberfläche führen.

Um diese Hypothese weiter zu untermauern, wurde der Einfluss einer positiven Oberflächenladung der Pd Nanopartikel auf die Adsorptionsstärke von CO mit Hilfe der DFT berechnet. Die CO/O Adsorption wurde an dem repräsentativen Modell eines ikosaedrischen Nanopartikels Pd₁₄₇ betrachtet. Dieser hat einen Durchmesser von 1.5 nm und besitzt (111) Mikrofacetten, die in sehr guter Näherung eine ausgedehnte (111) Oberfläche approximieren. CO und atomarer Sauerstoff wurden auf die hcp Besetzungsplätze einer metallischen Oberfläche adsorbiert, wobei ein Bedeckungsgrad θ von 0.1 angenommen wurde (weitere Details des Modells und der Berechnungen sind in der SI zu finden, Abbildung S14–S17). Die Adsorptionsenergie von CO sank linear mit einer Erhöhung der positiven Ladung auf dem Nanopartikel im betrachteten Bereich von Pd₁₄₇ bis Pd₁₄₇⁷⁺. Dahingegen blieb die Adsorptionsenergie von O unverändert (Abbildung 5). Mit der Verringerung der CO Adsorptionsenergie verlängert sich auch die Pd-C Bindungslänge von 2.057 Å auf 2.066 Å und die C-O Bindungslänge verkürzte sich von 1.197 Å auf 1.187 Å. Dies bestätigt, dass eine Verschiebung der Banden der C-O-Streckschwingung von einer leicht positiv geladene Pd Oberfläche herrühren kann. Die Verringerung von Elektronen in den Metall d-Zuständen nahe der Fermi-Kante führt zu einer verringerten Besetzung des nicht-bindenden π -Kanals zwischen CO und Pd. Dadurch wird die Adsorptionsenergie verringert, wobei gleichzeitig die interne C-O Bindung gestärkt wird.^[32] Die positive Oberflächenladung könnte die CO Oxidation durch eine gemilderte

CO-Vergiftung der Pd Oberfläche begünstigen. Berechnungen^[29] bestätigten zudem, dass die Energiebarrieren für ein positiv geladenes Pd durch die veränderte Bindungsstärke von CO gesenkt werden. Dies steht auch in Einklang mit den verringerten experimentell bestimmten Aktivierungsenergien für Hec@Pd@Hec.

Die permanente und hohe Schichtladungsdichte des Hec ist möglicherweise nicht der einzige Grund für die beobachtete positive Oberflächenladung der interkalierten Pd Nanopartikel. Wie bereits erwähnt, können elektronische Wechselwirkungen zwischen ultradünnen, jedoch neutralen Oxidschichten und Metall auftreten und die Austrittsarbeit des Metalls beeinflussen.^[5,6]

Eine ultradünne Schicht aus SiO₂ auf Mo(112) erhöhte beispielsweise die Austrittsarbeit um 0.5–1 eV durch Dipolwechselwirkungen aufgrund von Ladungsübertragung vom Metall auf das Oxid.^[6b] Um einen möglichen Ladungstransfer zwischen Pd und Hec zu prüfen, wurde deswegen Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) an der Si L_{2,3} Kante durchgeführt (Abbildung 6). Im Vergleich zu reinem NaHec trat eine chemische Verschiebung beider Signale bei 109 eV und bei 116 eV zu kleineren Verlusten für Hec@Pd65@Hec auf. Eine Verschiebung von 0.8 eV zu kleineren Verlusten wurde auch an der Si K Kante beobachtet (Abbildung S18). Dies impliziert eine kleine, aber dennoch messbare Reduzierung der mittleren Oxidationsstufe von Si^x ($x < +4$) durch die Interkalation der Nanopartikel.^[33] Wie bereits an den Modellsystemen^[5,6] beschrieben und auch wenn das Pd bereits eine positive Ladung aufgrund des Ladungsausgleiches trägt, regt die Bedeckung des Pd mit Hec Nanoschichten einen zusätzlichen Transfer von Ladungsdichte an. Ein Ladungs-

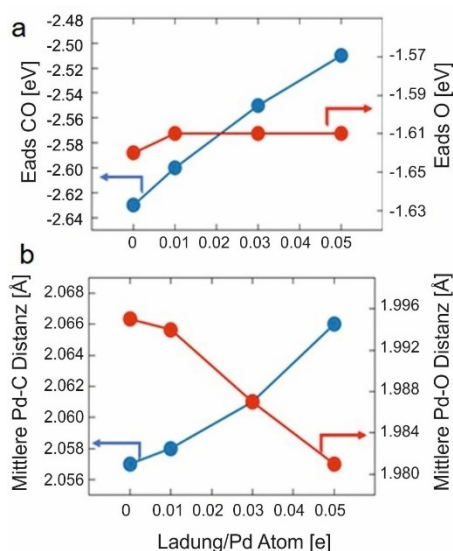


Abbildung 5. a) Berechnete Adsorptionsenergien bei geringer CO (blau) und O (rot) Bedeckung als Funktion der Nanopartikeloberflächenladung. b) Gemittelte Pd-C (blau) und Pd-O (rot) Bindungslängen als Funktion der Nanopartikeloberflächenladung.

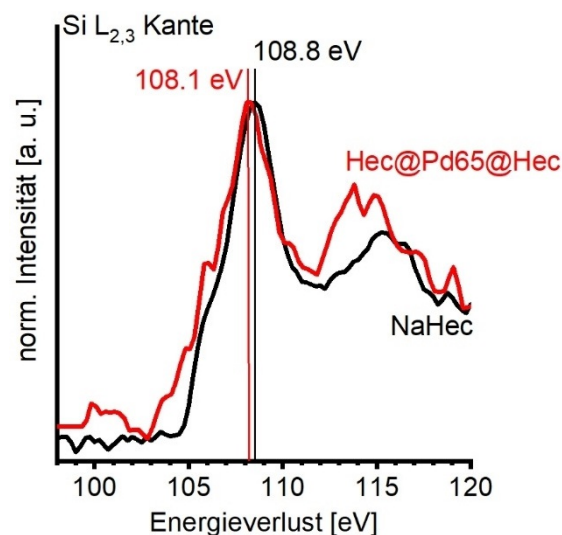


Abbildung 6. ELL Spektren an der Si L_{2,3} Kante von NaHec (schwarz) und Hec@Pd65@Hec (rot).

transfer wurde unter anderem auch von Li et al.^[34] gefunden, die Pd Nanowürfel mit dem Cu beinhaltenden MOF HKUST-1 überwuchsen. Auch hier wurde eine Verschiebung des Pd 3d Signals zu höheren BE durch Ladungstransfer festgestellt.

Cu-O Gruppen des MOF wurden dabei als die Ladungsempfänger festgestellt.^[32a]

Schlussfolgerung

Für Modellsysteme, bestehend aus ultradünnen Schichten eines Oxides auf einer Edelmetalloberfläche, konnte gezeigt werden, dass die elektronische Struktur des Metalls beeinflusst wird. Diese Architektur kann auf einer skalierbaren Ebene imitiert werden, indem positiv geladene Nanopartikel zwischen negativ geladene Schichtsilikatlamellen eingeklemmt werden. Wie auch für die Modellsysteme beobachtet, konnten elektronische Wechselwirkungen zwischen Pd und den Nanoschichten mit Hilfe von XPS, EELS und CO-DRIFTS nachgewiesen werden, die sich auch in einer erhöhten katalytischen Aktivität in der Oxidation von CO widerspiegeln. Die Verwendung einer nematischen Phase eines delaminierbaren Schichtmaterials zur Interkalation von Nanopartikeln ist keineswegs auf Pd oder NaHec beschränkt, sondern auf ein breites Spektrum von Metall-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe und Form anwendbar.^[35] Außerdem können andere schichtförmige Träger verwendet werden, die flüssigkristalline Phasen ausbilden, wie zum Beispiel Titanate^[15b] und Antimonphosphate.^[15c,e] Natürlich lässt sich dieses Konzept auch auf katalytisch attraktivere Legierungen aus Nanopartikeln ausweiten.^[36]

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (SFB 840, TP A2). K.A. dankt dem Elitenetzwerk Bayern für ein Promotionsstipendium und dem Elitestudiengang „Macromolecular Science“. Wir danken Lena Geiling für REM-Messungen und Marco Schwarzmann für die Präparation der Querschnitte für die TEM Messungen. Wir danken dem Keylab für Optische- und Elektronenmikroskopie des Bayerischen Polymerinstituts (BPI) für die Unterstützung. Wir danken Rhett Kempe für den Zugang zu seinem Mikroreaktor und dem BayCEER für die ICP-OES-Messung. Der XPS/UPS-Anlage (PHI 5000 VersaProbe III System) am Device Engineering Keylab des BPI wird gedankt und Michael Ertl für die Durchführung der Messungen. C.J.H. dankt für die Unterstützung durch die Czech Science Foundation (20–26767Y). Die Autoren danken auch für die finanzielle Unterstützung durch die Bayerisch-Tschechische Hochschulagentur im Rahmen des Projekts „Entwicklung und Designprinzipien für strukturierte Materialien“, das aus Mitteln des Freistaats Bayern finanziert wurde. Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Bildung, Jugend und Sport aus dem Projekt „Große Infrastrukturen für Forschung, experimentelle Entwicklung und Innovationen“ e-Infrastructure CZ – LM2018140 gefördert. T.G. bedankt sich für die Förderung durch den Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) durch Projektnummer J4278. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: CO-Oxidation · Metall-Träger-Wechselwirkung · Palladium · Schichtsilikat · Ultradünne Schichten

- [1] G. Pacchioni, H.-J. Freund, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8474–8502.
- [2] a) T. W. van Deelen, C. Hernández Mejía, K. P. de Jong, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 955–970; b) C. T. Campbell, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 597–598.
- [3] a) M. Xu, S. He, H. Chen, G. Cui, L. Zheng, B. Wang, M. Wei, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7600–7609; b) F. Wang, W. Ueda, J. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3883–3887; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3949–3953.
- [4] H. J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8985–8996.
- [5] a) G. Pacchioni, H. Freund, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 4035–4072; b) L. Giordano, G. Pacchioni, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1244–1252.
- [6] a) S. Prada, U. Martinez, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 235423; b) L. Giordano, F. Cinquini, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 045414.
- [7] a) Y. Lykhach, S. M. Kozlov, T. Skala, A. Tovt, V. Stetsovych, N. Tsud, F. Dvorak, V. Johaneck, A. Neitzel, J. Myslivecek, S. Fabris, V. Matolin, K. M. Neyman, J. Libuda, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 284–288; b) G. N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G. P. Petrova, N. Tsud, T. Skala, A. Bruix, F. Illas, K. C. Prince, V. Matolin, K. M. Neyman, J. Libuda, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 310–315.
- [8] Y. Lykhach, J. Kubat, A. Neitzel, N. Tsud, M. Vorokhta, T. Skala, F. Dvorak, Y. Kosto, K. C. Prince, V. Matolin, V. Johaneck, J. Myslivecek, J. Libuda, *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 204703.
- [9] a) W. D. Schneider, M. Heyde, H. J. Freund, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2317–2327; b) S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *J. Phys. Condens. Matter* **2015**, *27*, 443001; c) H. J. Freund, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 446–449.
- [10] G. B. B. Varadwaj, K. M. Parida, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 13583–13593.
- [11] a) G. M. Scheuermann, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Catal. Lett.* **2009**, *132*, 355–362; b) M. Miyagawa, A. Shibusawa, K. Maeda, A. Tashiro, T. Sugai, H. Tanaka, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 41896–41902; c) P. Upadhyay, V. Srivastava, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 740–745.
- [12] I. Dékány, L. Turi, Z. Király, *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 221–239.
- [13] a) S. Papp, A. Szücs, I. Dékány, *Appl. Clay Sci.* **2001**, *19*, 155–172; b) Z. Király, I. Dekany, A. Mastalir, M. Bartok, *J. Catal.* **1996**, *161*, 401–408.
- [14] A. Lerf, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10276–10291.
- [15] a) L. J. Michot, I. Bihannic, S. Maddi, S. S. Funari, C. Baravian, P. Levitz, P. Davidson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 16101–16104; b) L. Wang, T. Sasaki, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9455–9486; c) J. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson, P. Batail, *Nature* **2001**, *413*, 504–508; d) Y. Liu, Z. Xu, W. Gao, Z. Cheng, C. Gao, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606794; e) P. Davidson, C. Penisson, D. Constantin, J. P. Gabriel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2018**, *115*, 6662–6667.
- [16] a) M. Daab, N. J. Eichstaedt, C. Habel, S. Rosenfeldt, H. Kalo, H. Schiessling, S. Forster, J. Breu, *Langmuir* **2018**, *34*, 8215–8222; b) M. Daab, N. J. Eichstaedt, A. Edenharter, S. Rosenfeldt, J. Breu, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 28797–28803.
- [17] M. Stöter, D. A. Kunz, M. Schmidt, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu, *Langmuir* **2013**, *29*, 1280–1285.
- [18] S. Rosenfeldt, M. Stöter, M. Schlenk, T. Martin, R. Q. Albuquerque, S. Förster, J. Breu, *Langmuir* **2016**, *32*, 10582–10588.

- [19] K. Sano, Y. S. Kim, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Hikima, T. Aida, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12559.
- [20] K. Ament, D. R. Wagner, F. E. Meij, F. E. Wagner, J. Breu, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1110–1115.
- [21] E. Coronado, A. Ribera, J. García-Martínez, N. Linares, L. M. Liz-Marzán, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5682.
- [22] H. J. Freund, G. Meijer, M. Scheffler, R. Schlögl, M. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10064–10094; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10242–10275.
- [23] a) Y. Zhou, Z. Wang, C. Liu, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 69–81; b) X. Liu, R. Wang, L. Song, H. He, G. Zhang, X. Zi, W. Qiu, *Catal. Commun.* **2014**, *46*, 213–218; c) E. J. Peterson, A. T. DeLaRiva, S. Lin, R. S. Johnson, H. Guo, J. T. Miller, J. Hun Kwak, C. H. Peden, B. Kiefer, L. F. Allard, F. H. Ribeiro, A. K. Datye, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4885.
- [24] a) R. Wang, H. He, L.-C. Liu, H.-X. Dai, Z. Zhao, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 575–580; b) J.-N. Park, A. J. Forman, W. Tang, J. Cheng, Y.-S. Hu, H. Lin, E. W. McFarland, *Small* **2008**, *4*, 1694–1697; c) J. Xu, T. White, P. Li, C. He, J. Yu, W. Yuan, Y.-F. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10398–10406.
- [25] R. Arrigo, M. E. Schuster, S. Abate, S. Wrabetz, K. Amakawa, D. Teschner, M. Freni, G. Centi, S. Perathoner, M. Havecker, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 179–194.
- [26] a) N. S. Babu, N. L. Lingaiah, R. Gopinath, P. S. S. Reddy, P. S. S. Prasad, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6447–6453; b) B. Stasinska, A. Machocki, K. Antoniak, M. Rotko, J. L. Figueiredo, F. Gonçalves, *Catal. Today* **2008**, *137*, 329–334.
- [27] a) H. Wang, C.-j. Liu, *Appl. Catal. B* **2011**, *106*, 672–680; b) T. Cheng, J. Chen, A. Cai, J. Wang, H. Liu, Y. Hu, X. Bao, P. Yuan, *ACS Omega* **2018**, *3*, 6651–6659; c) G. Beketov, B. Heinrichs, J. P. Pirard, S. Chenakin, N. Kruse, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *287*, 293–298; d) T. H. Fleisch, R. F. Hicks, A. T. Bell, *J. Catal.* **1984**, *87*, 398–413; e) Y. Xu, J. Ma, Y. Xu, L. Xu, L. Xu, H. Li, H. Li, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 851–858.
- [28] X. Wang, B. Chen, G. Chen, X. Sun, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 87978–87987.
- [29] P. Begum, R. C. Deka, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 8847–8855.
- [30] B. Zhu, B. W. L. Jang, *J. Mol. Catal. A* **2014**, *395*, 137–144.
- [31] a) S. Bertarione, D. Scarano, A. Zecchina, V. Johánek, J. Hoffmann, S. Schaueremann, M. M. Frank, J. Libuda, G. Rupprechter, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3603–3613; b) K. Murata, E. Eleeda, J. Ohyama, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 18128–18137.
- [32] a) Y. Chen, O. Sakata, Y. Nanba, L. S. R. Kumara, A. Yang, C. Song, M. Koyama, G. Li, H. Kobayashi, H. Kitagawa, *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 61; b) A. Nilsson, L. Pettersson, J. Norskov, *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [33] a) M. T. Otten, B. Miner, J. H. Rask, P. R. Buseck, *Ultramicroscopy* **1985**, *18*, 285–289; b) H. Tan, J. Verbeeck, A. Abakumov, G. Van Tendeloo, *Ultramicroscopy* **2012**, *116*, 24–33.
- [34] G. Li, H. Kobayashi, J. M. Taylor, R. Ikeda, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, T. Yamamoto, S. Toh, S. Matsumura, H. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 802–806.
- [35] J. Hühn, C. Carrillo-Carrion, M. G. Soliman, C. Pfeiffer, D. Valdeperez, A. Masood, I. Chakraborty, L. Zhu, M. Gallego, Z. Yue, M. Carril, N. Feliu, A. Escudero, A. M. Alkilany, B. Pelaz, P. del Pino, W. J. Parak, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 399–461.
- [36] a) Y. H. Ahmad, A. T. Mohamed, K. A. Mahmoud, A. S. Aljaber, S. Y. Al-Qaradawi, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 32928–32935; b) E. D. Goodman, S. Dai, A.-C. Yang, C. J. Wrasman, A. Gallo, S. R. Bare, A. S. Hoffman, T. F. Jaramillo, G. W. Graham, X. Pan, M. Cargnello, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4372–4380; c) B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4643–4646; d) M. Armbrüster, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2020**, *21*, 303–322.

Manuskript erhalten: 12. November 2020

Akzeptierte Fassung online: 8. Dezember 2020

Endgültige Fassung online: 28. Januar 2021