

- [3] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 670–671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 599.
- [4] G. Perego, G. Ballussi, C. Corno, M. Tamarasso, F. Buonomo, A. Esposito in *Studies in Surface Science and Catalysis: New Developments in Zeolite Science and Technology* (Hrsg.: Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Word), Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- [5] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1989**, 8, 476.
- [6] Geringe Abweichungen bei den Elementaranalysen sind auf Bildung von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid zurückzuführen.
- [7] a) Kristalldaten für **1a** bei 153 K: Raumgruppe $P2_1/n$, monoklin, $a = 828.98(10)$, $b = 1448.6(2)$, $c = 1641.5(2)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98.822(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1.9480(4)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.107$ Mg m⁻³, $F(000) = 712$, 2242 [$I > 2\sigma(I)$], $R = 0.0371$; b) Kristalldaten für **1b** (153 K): Raumgruppe $Pca2_1$, orthorhombisch, $a = 1177(3)$, $b = 1581.7(5)$, $c = 1084.90(10)$ pm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2.020(5)$ nm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.110$ Mg m⁻³, $F(000) = 744$, 1702 [$I > 2\sigma(I)$], $R = 0.0511$; c) Kristalldaten für **2** bei 223 K: Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $a = 854.0(2)$, $b = 1194.2(4)$, $c = 1503.0(5)$ pm, $\alpha = 99.25(3)^\circ$, $\beta = 91.53(3)^\circ$, $\gamma = 90.01(3)^\circ$, $V = 1.5123(8)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.144$ Mg m⁻³, $F(000) = 564$, 6049 [$I > 2\sigma(I)$], $R = 0.0543$. d) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404 264-266 angefordert werden.

Eine neue Strategie in der heterogenen Katalyse: das Design von Cortex-Katalysatoren

Manfred T. Reetz*, Stefan A. Quaiser, Rolf Breinbauer und Bernd Tesche

Die Mehrzahl der industriellen Stoffumwandlungen beruht auf katalytischen Prozessen, von denen mehr als 75% heterogen durchgeführt werden^[1]. Ein großer Teil der heterogenen Katalysatoren sind Tränkkatalysatoren, die durch Imprägnieren von festen Trägern mit Metallsalzen und anschließende Calcinierung und Reduktion bei hohen Temperaturen hergestellt werden^[1, 2]. Neuerdings wurden auch solvatisierte Metallatome^[3] sowie einige Molekül-Metallkomplexe und -cluster^[4] auf kommerziell erhältlichen Metalloxiden immobilisiert. In einer weiteren, auf der Organometallchemie an Oberflächen beruhenden Strategie können diskrete katalytisch aktive Spezies auf festen Trägern fixiert werden^[5]. Zwar werden viele dieser Katalysatoren durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgenstrahl-Photoelektronenspektroskopie (XPS), EDX-Untersuchungen (EDX = Energy Dispersive X-Ray)^[1–6] und andere analytische Methoden charakterisiert, doch bleibt der genaue Ort der Metallteilchen auf oder in dem Träger meist unklar. In der Regel soll die katalytisch aktive Spezies vorzugsweise auf der äußeren Oberfläche des Trägers fixiert sein, denn so werden mögliche Diffusionsprobleme bei der Katalyse minimiert. Dies ist auch der Grund, warum Schalenkatalysatoren, besonders solche vom Eggshell-Typ, bevorzugt eingesetzt werden. Dabei werden millimetergroße Pellets speziellen Tränkverfahren unterworfen, so daß metallhaltige äußere Schichten von mehreren hundert Mikrometern Dicke entstehen. Es ist anzunehmen, daß in dieser makroskopisch sichtbaren Schicht die Metallteilchen auf mikroskopischer Ebene nicht nur oberflächenfixiert sind, sondern sich auch tief in den Poren des Trägers befinden. Um genau dieses zu verhindern, haben wir nun präformierte und gröbenselektiv hergestellte Metallcluster auf festen Trägern immobilisiert. Indem

die Größe des Clusters auf die Porengröße des Trägermaterials abgestimmt wird, ist das Design von Katalysatoren möglich, bei denen sich Metallcluster mit einer bestimmten Größe ausschließlich auf der äußeren Trägeroberfläche befinden.

Kürzlich haben wir die elektrochemische Herstellung von Tetraalkylammoniumsalz-stabilisierten Übergangsmetallclustern^[7] (z. B. Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ru) und Dimetallclustern (z. B. Ni/Pd, Fe/Co, Fe/Ni, Pt/Sn) beschrieben^[8, 9]. Dabei läßt sich die Größe der Cluster im Bereich von 1 bis 10 nm durch Variation der Stromdichte beliebig einstellen. Wie wir mit TEM und Rastertunnelmikroskopie (STM) zeigen konnten, sind die sphärischen Cluster von einer monomolekularen Schicht des Ammoniumsalz-Stabilisators umgeben^[10]. Die Löslichkeit der stabilisierten Cluster wird dabei von dem Ammoniumsalz bestimmt: So sind sie mit $(C_{18}H_{37})_4N^+Br^-$ sehr gut löslich in Pentan und mit dem Betain $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ sehr gut wasserlöslich^[8].

Rührt man Lösungen von den so hergestellten Clustern mit festen Trägern wie SiO₂ oder Al₂O₃ in Form von Pulvern oder Pellets, so findet die Immobilisierung ohne unerwünschte Änderung der Clustergröße statt^[8, 11]. Dies bedeutet, daß Metallkristallite mit einer definierten Größe und einer eindeutigen chemischen Zusammensetzung gezielt auf Oberflächen plaziert werden können. Mit Pellets können so Schalenkatalysatoren^[1, 2] leicht fabriziert werden, ohne daß dabei die sonst üblichen Vorsichtsmaßnahmen, wie die Vorbehandlung des Trägermaterials mit speziellen Salzen, die Verwendung von viskosen Lösungsmitteln oder eine aufwendige Trocknung mit speziellen Verfahren, getroffen werden müssen. Behandelt man z. B. Al₂O₃-Pellets (Johnson Matthey 11838) mit einer 0.5M THF-Lösung von 3 nm großen (TEM) $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ -stabilisierten Pd-Clustern, so tritt die Trägerfixierung rasch ein. In 1 bis 4 s entstehen Schalenkatalysatoren vom Eggshell-Typ, wie Photoaufnahmen von Schnitten der Pellets dokumentieren (Abb. 1 a, b). Das Maß der gleichmäßigen Durchtränkung ist zeitabhängig, wobei die Penetration nach 10 s vollständig ist (Abb. 1 c). Im Unterschied dazu führt die Behandlung der glei-

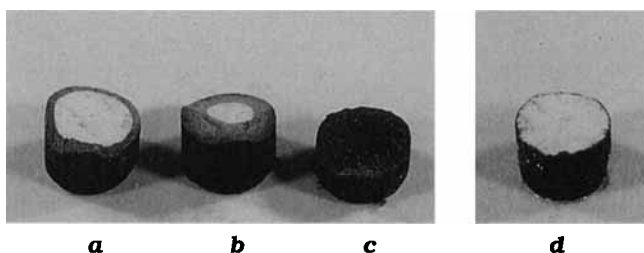


Abb. 1. Schnitte durch Al₂O₃-Pellets (Durchmesser 3.2 mm) nach dem Eintauchen [a) 1, b) 4, c) 10 s] in eine 0.5M THF-Lösung von $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ -stabilisierten Pd-Clustern; d) nach 5 h Eintauchen in eine wäßrige 0.5M Lösung von betainstabilisierten Pd-Clustern.

chen Pellets mit einer 0.5M wäßrigen Lösung von Betain-stabilisierten Pd-Clustern (3 nm nach TEM) auch nach längeren Einwirkungszeiten ausschließlich zu Eggshell-Katalysatoren (Durchtränkung < 100 µm). Schüttelt man z. B. eine solche schwarze Clusterlösung sanft mit Al₂O₃-Pellets, so ist die Trägerfixierung in 5 h vollständig (Abb. 1 d). Nach dem Abdekantieren ist das Wasser farblos und enthält etwa 70% des Betainstabilisators. Durch Nachwaschen kann der Stabilisator zu > 95% entfernt werden.

Der dramatische Unterschied in der Geschwindigkeit und Tiefe des Durchtränkens beim Übergang von $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ zu $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ hängt wahrscheinlich

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. S. A. Quaiser, Dipl.-Ing. R. Breinbauer, Dr. B. Tesche
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2985

unter anderem mit der unterschiedlichen Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Schutzhüllen der Cluster und dem Trägermaterial zusammen. Bei den $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ -stabilisierten Clustern mit jeweils vier lipophilen *n*-Octylgruppen am Stickstoffatom ist die Wechselwirkung mit der hydrophilen Oberfläche des Al_2O_3 relativ schwach, so daß eine rasche makroskopische Belegung nahezu zeitgleich mit der Lösungsmittelfront eintritt. Im Falle der betainstabilisierten Cluster ist die Wechselwirkung zwischen der sehr polaren Schutzhülle und dem Trägermaterial viel stärker, so daß die Belegung langsamer verläuft und die Cluster nicht so tief eindringen. Da wäßrige Lösungen von betainstabilisierten Metallclustern verwendet werden können, ist dieses Verfahren sehr einfach und ökonomisch sowie ökologisch attraktiv. Als Vergleich sei angemerkt, daß die konventionelle Imprägnierung der gleichen Al_2O_3 -Pellets mit einer 0.5 M wäßrigen Lösung von $Pd(OAc)_2$ ohne besondere Maßnahmen in einer Minute zur vollständigen Durchtränkung führt, was im Anschluß an Calcinierung/Reduktion nachgewiesen wurde.

Die gezielte Positionierung von Metallpartikeln auf *mikroskopischer* Ebene ist noch wichtiger, denn katalytisch aktive Komponenten, die sich tief in den kleinen Poren des Trägers befinden, sind bei katalytischen Reaktionen schwer zugänglich oder stehen gar nicht zur Verfügung. Ferner dürften Katalysatoren, die hochdisperse Metalle ausschließlich auf der äußeren Oberfläche des Trägers aufweisen, wegen der damit verbundenen kürzeren Kontaktzeiten selektiver sein, z. B. bei Selektivhydrierungen oder Partialoxidationen. Wir haben entdeckt, daß mit den hier beschriebenen Ammoniumsalz-stabilisierten Metallclustern eine solche Kontrolle möglich ist. Tatsächlich können die Metallcluster gezielt auf der äußeren Oberfläche von Trägermaterialien platziert werden, ohne daß die Cluster dabei tief in die Poren wandern. Verwendet man z. B. ein kommerziell erhältliches Al_2O_3 -Pulver (Aldrich 19,997-4) mit einer durchschnittlichen Porengröße von 5.8 nm sowie $(C_4H_9)_4N^+Br^-$ -stabilisierte Pd-Cluster mit einem Metallclusterdurchmesser von 3.5 nm (TEM) und einem äußeren Durchmesser von 4.9 nm (STM), so wird die übliche Trägerfixierung festgestellt. Nach Abtrennung des Lösungsmittels wurde der Feststoff zur Entfernung des Stabilisators mehrfach mit Ethanol gewaschen. Die Menge an Palladiumclustern wurde so gewählt, daß Materialien mit 1 und 5 % Pd erhalten wurden. Konventionelle TEM-Analysen ergaben, daß in beiden Fällen die Clustergröße unverändert 3.5 nm beträgt. Solche Studien haben allerdings nur einen begrenzten Wert, denn sie sagen nichts über die eigentliche Lage der Metallcluster aus, da TEM-Aufnahmen naturgemäß lediglich zweidimensionale Projektionen von dreidimensionalen Materialien liefern^[6].

Um dieses analytische Problem zu lösen, haben wir eine in Biologie, Medizin und Materialwissenschaft gängige, in der heterogenen Katalyse bislang aber nur selten eingesetzte Methode angewendet: die Kombination von Ultramikrotomie und TEM^[12]. Dazu wurden zunächst Partikel der oben beschriebenen Pd-haltigen Al_2O_3 -Pulver (1 und 5 % Metallgehalt) in ein Epoxidharz eingebettet. Ultramikrotom-Schnitte dieser Materialien wurden dann mit TEM untersucht. Abbildung 2a zeigt die TEM-Aufnahme eines solchen Querschnitts. Man erkennt, daß sich die meisten Metallpartikel auf der äußeren Oberfläche der Al_2O_3 -Partikel befinden. Dies bedeutet, daß die präformierten Cluster nicht tief in die Poren des Trägers eindringen (weniger als 10 nm Penetration). Im Unterschied dazu hat ein kommerziell erhältlicher Pd-Katalysator auf Al_2O_3 , hergestellt durch konventionelles Imprägnieren/Calcinieren/Reduzieren, völlig andere Struktureigenschaften. Das zugehörige TEM-Bild (Abb. 2b) zeigt einen Querschnitt mit mehr oder weniger gleich-

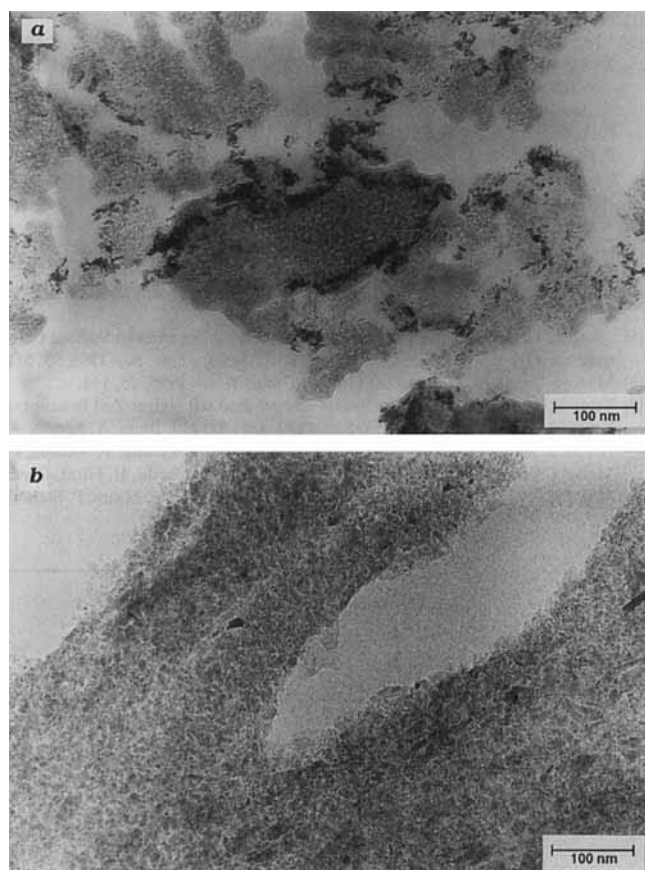


Abb. 2 Ultramikrotomschnitte (TEM-Aufnahmen) von Al_2O_3 -Pulvern. a) Al_2O_3 -Pellet nach Eintauchen in eine 0.5 M Lösung von $(C_4H_9)_4N^+Br^-$ -stabilisierten Pd-Clustern; b) konventionell hergestellter Tränkkatalysator (Aldrich 37,148-3).

mäßig verteilten Metallpartikeln im dreidimensionalen Netz des Trägers. Offensichtlich führt die Imprägnierung von Al_2O_3 mit Pd-Salzen zu deren unkontrollierter Wanderung in die Poren des Trägers noch bevor die entsprechenden Pd^0 -Partikel durch Reduktion gebildet werden. Diese Wanderung auf mikroskopischer Ebene ist auf die Kapillarkräfte der Poren zurückzuführen und spielt bei den räumlich anspruchsvolleren präformierten Metallclustern eine untergeordnete Rolle.

Mit Trägern wie Al_2O_3 , die unterschiedliche Porengrößen aufweisen, haben wir unsere Strategie auf Pd-Cluster mit unterschiedlichen Größen (z. B. 1.4 und 3.8 nm) sowie auf Ni-Cluster und Pt/Sn-Dimetall-Cluster erfolgreich angewendet. Es bleibt abzuwarten, ob solche morphologisch klar definierten Materialien, die wir Cortex-Katalysatoren nennen (um sie von den üblichen Schalenkatalysatoren zu unterscheiden), deutliche Vorteile im Vergleich mit konventionellen heterogenen Katalysatoren aufweisen. Bei ersten Versuchen zur Hydrierung von Cycloocten war ein Cortex-Katalysator (5 % Pd auf Al_2O_3 ; siehe Abb. 2a) etwa dreimal aktiver als ein ähnlicher industrieller Katalysator (5 % Pd auf Al_2O_3 ; Aldrich 37,148-3).

Die hier beschriebenen Ergebnisse beinhalten das Design und die Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren mit klar definierten Strukturen auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene. Wegen der Einfachheit der Herstellungsmethode könnten diese Cortex-Katalysatoren von industriellem Interesse sein.

Eingegangen am 26. Oktober 1995 [Z8502]

Stichworte: Cluster · Immobilisierung · Katalyse · Oberflächenchemie

- [1] E. F. Gallei, H.-P. Neumann, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, 66, 924.
- [2] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 913; E. Iglesia, S. L. Soled, J. E. Baumgartner, S. C. Reyes, *J. Catal.* **1995**, 153, 108; K. Foger in *Catalysis—Science and Technology*, Vol. 6 (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1984**, S. 227; M. A. M. Luengo, P. A. Sermon, K. S. W. Sing in *Preparation of Catalysts IV* (Hrsg.: B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, G. Poncelet), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 29; T. Fujiyama, M. Otsuka, H. Tsuiki, A. Ueno, *J. Catal.* **1987**, 104, 323; M. S. Heise, J. A. Schwarz, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, 31, 1.
- [3] K. J. Klabunde, Y.-X. Li, B.-J. Tan, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 30.
- [4] G. Schmid, M. Harms, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, J. van Ruitenbeck, H. W. Zandbergen, W. T. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2046; C. Binet, A. Jadi, J.-C. Lavalley, M. Boutonnet-Kizling, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 2079.
- [5] „Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis“: *NATO ASI Ser. Ser. C* **1988**, 231; B. C. Gates, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 511.
- [6] M. José-Yacamán, G. Díaz, A. Gómez, *Catal. Today* **1995**, 23, 161.
- [7] Tetraalkylammoniumsalz-stabilisierte Cluster sind seit einiger Zeit bekannt: J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7214; J. Blum, Y. Sasson, A. Zoran, *J. Mol. Catal.* **1981**, 11, 293; M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *Colloids Surf.* **1982**, 5, 209; N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai, *Chem. Lett.* **1985**, 1245; M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *Appl. Catal.* **1986**, 20, 163; K. Meguro, M. Toriyuka, K. Esumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 341; J. Wiesner, A. Wokaun, H. Hoffmann, *Prog. Coll. Polym. Sci.* **1988**, 76, 271; N. Satoh, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 1758; H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jousen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312; N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 400; M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser in *Active Metals—Preparation, Characterization, Applications* (Hrsg.: A. Fürstner), VCH, Weinheim, **1995**, S. 279.
- [8] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401; M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, Patentanmeldung, **1994**; M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2240.
- [9] J. A. Becker, R. Schäfer, R. Festag, W. Ruland, J. H. Wendorff, J. Pebler, S. A. Quaiser, W. Helbig, M. T. Reetz, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 2520; M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, *Chem. Mater.* **1995**, im Druck.
- [10] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* **1995**, 267, 367.
- [11] Immobilisierung von $R_4N^+X^-$ -stabilisierten Clustern auf Kohle: H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Jousen, R. Köppler, B. Korall, P. Neiteler, J. Richter, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 129.
- [12] *Procedures in Electron Microscopy* (Hrsg.: A. W. Robards, A. J. Wilson), Wiley, Chichester, **1994**; *Catalyst Characterization* (Hrsg.: B. Imelik, J. C. Vedrine), Plenum, New York, **1993**.

Allen Lesern, Autoren, Gutachtern und Inserenten danken wir
für ihr Vertrauen oder ihre Hilfe im zu Ende gehenden Jahr.
Für 1996 wünschen wir alles Gute.

Redaktion und Verlag