

Neuartige, allein durch organische Lösungsmittel stabilisierte, schwammartige Rutheniumpartikel von kontrollierbarer Größe**

Olivia Vidoni, Karine Philippot, Catherine Amiens, Bruno Chaudret,* Olivier Balmes, Jan-Olle Malm, Jan-Olov Bovin, François Senocq und Marie-José Casanove

In der Materialwissenschaft herrscht gegenwärtig beträchtliches Interesse daran, die Struktur eines Materials sowohl auf mikroskopischer als auch auf mesoskopischer Ebene zu kontrollieren und so seine physikalischen Eigenschaften und seine Reaktivität zu beeinflussen. Eine neue Methode, bei der die Struktur von Tensidaggregaten durch Calcinierung auf anorganische Festkörper übertragen wird, liefert Materialien von gezielt einstellbarer Porosität.^[1] Ebenso nimmt das Interesse an Metallnanopartikeln zu, da sie auf Grund ihrer geringen Größe neuartige physikalische Eigenschaften und als Kolloide in Lösung neue chemische Eigenschaften aufweisen.^[2] In diesem Fall wird die Struktur der Tensidaggregate durch die Synthese geordneter Nanopartikel von Metallen, Metalloxiden oder -sulfiden in „Nanoreaktoren“, z.B. in inversen Micellen, übertragen.^[3] Ein Nachteil dieser Methode ist der reaktionsbedingte Verbleib von Verunreinigungen, wie Wasser, Salzen, organischen Rückständen oder sogar einer Oxidschicht, auf der Partikeloberfläche. Dieses Problem kann gelöst werden, indem eine metallorganische Vorstufe unter milden Bedingungen in einer Polymermatrix zersetzt wird.^[4] Die physikalischen Eigenschaften der resultierenden Nanopartikel gleichen denen freier Cluster in der Gasphase (z.B. die Kontraktion der Gitterparameter^[4a] und die verbesserte Magnetisierung^[4d,e]). Der Nachteil besteht hierbei in der Anwesenheit des Polymers, das das Material z.B. für Anwendungen in Elektronentransfer- und Katalyseprozessen ungeeignet macht. Zur Stabilisierung wurden auch Liganden eingesetzt,^[4a,c] die allerdings die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metallpartikel beträchtlich verändern.^[4e] Wir konnten jedoch zeigen, daß eine Kombination aus CO und THF, die beide schwach koordinieren, die Synthese monodisperser Platinpartikel ermöglicht.^[4c] Durch

schwach koordiniertes THF geschützte Titanpartikel wurden von Bönemann et al. beschrieben.^[5]

Auf der Suche nach ähnlichen Systemen, die ohne CO, das die Elektronenkonfiguration der Oberfläche verändert, auskommen, setzten wir schwach koordinierende polare Lösungsmittel ein. Die Partikel könnten in diesen Systemen durch Koordination oder elektrostatische Abstoßung, die aus der Lösungsmittelinduzierten Oberflächenpolarisation resultiert, stabilisiert werden. Als Metallvorstufe wählten wir [Ru(cod)(cot)] **1** (cod = 1,5-Cyclooctadien, cot = 1,3,5-Cyclooctatrien),^[6] das bei oder unterhalb von Raumtemperatur leicht von molekularem Wasserstoff zersetzt wird und in Polymermatrices wohldefinierte Nanopartikel gibt.^[7] Hier berichten wir über die Synthese schwammartiger Rutheniumnanopartikel von einstellbarer, einheitlicher Größe, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind und nur durch schwach koordinierende Lösungsmittel geschützt werden.

Die Reaktionen von **1** (50 mg, 1.54×10^{-4} mol), gelöst in 50 mL des jeweiligen Lösungsmittels, wurden in einem geschlossenen Druckgefäß bei 21 °C und 3 bar Wasserstoffdruck über eine Dauer von 45 min (Standardbedingungen) durchgeführt. In THF fällt nahezu augenblicklich ein schwarzer Niederschlag aus. In reinem Methanol oder in THF/Methanol-Gemischen (90/10, 95/5 oder 99/1) wurde die anfangs gelbe Lösung dagegen dunkelbraun und blieb danach mehrere Tage unverändert. Nach Zugabe von Pentan fielen schwarze Partikel aus, deren Größe vom Methanolgehalt der Reaktionsmischung abhing (Tabelle 1). Die isolierten Partikel können nicht wieder in Lösung gebracht werden; sie sind sehr luftempfindlich und selbstentzündlich an der Luft. Durch Einleiten weniger Milliliter Luft in die Reaktionslösung können sie jedoch mit einer passivierenden Oxidschicht überzogen werden.

Tabelle 1. Mittlere Partikelgröße in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

THF/MeOH	[1] [mol L ⁻¹]	T [°C]	mittlere Größe [nm]
0/100	3.53×10^{-3}	21	70
90/10	3.65×10^{-3}	21	16
95/5	3.8×10^{-3}	21	24
99/1	3.67×10^{-3}	21	80–100
—[a]	3.65×10^{-3}	21	> 500
90/10	3.2×10^{-2}	21	54
90/10	1.6×10^{-1}	21	40–70; 230–280
90/10	3.2×10^{-3}	0	35–45
90/10	3.2×10^{-3}	41	12
90/10 ^[b]	3.2×10^{-3}	21	24
90/10 ^[c]	3.2×10^{-3}	21	35

[a] Es wurden stöchiometrische Mengen Methanol eingesetzt. [b] Unter Zugabe von 2 Äquiv. Cyclooctan. [c] Unter Zugabe von 20 Äquiv. Cyclooctan.

Die Produkte wurden mit Hilfe von Mikroanalyse, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), hochauflösender Elektronenmikroskopie (HR-EM), Röntgenbeugung (XRD) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Erste Weitwinkelröntgenbeugungs(WAXS)- und kraftmikroskopische (AFM) Untersuchungen wurden ebenfalls durchgeführt.

[*] Dr. B. Chaudret, O. Vidoni, Dr. K. Philippot, Dr. C. Amiens
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, Route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 04 (Frankreich)
Fax: (+33) 5-61553003
E-mail: chaudret@lcc-toulouse.fr

O. Balmes, Dr. J.-O. Malm, J.-O. Bovin
Lund University, Inorganic Chemistry 2
PO Box 124, S-22100 Lund (Schweden)

Dr. F. Senocq
Laboratoire Interfaces et Matériaux
Ecole Nationale Supérieure de Chimie
118, Route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex 04 (Frankreich)
Dr. M.-J. Casanove
CEMES-CNRS, 29, Rue Jeanne Marvig
BP 4347, F-31055 Toulouse Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der EU (TMR CLUPOS network, ERB FMRX-CT98-0177) und vom CNRS unterstützt. Die Autoren danken Dr. P. Lecante für die WAXS-Messungen.

Unter Standardbedingungen reicht die durchschnittliche Partikelgröße von 16 nm (10 Vol.-% Methanol) über 24 nm (5 Vol.-% Methanol) bis zu 80–100 nm (1 Vol.-% Methanol; Abbildung 1). Die Zugabe von einem Äquivalent Methanol

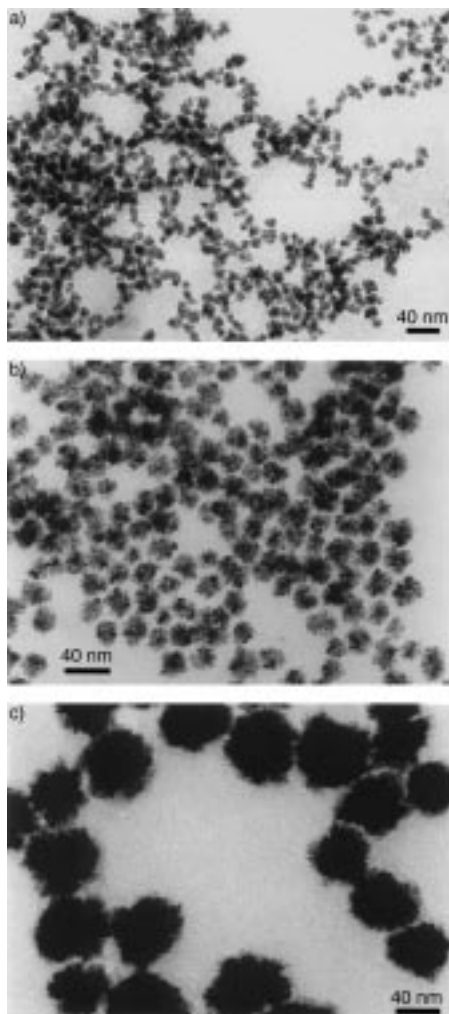


Abbildung 1. Mikroskopaufnahmen von Rutheniumpartikeln, die bei Raumtemperatur in Methanol/THF-Mischungen (a) 10/90, b) 5/95, c) 1/99 hergestellt wurden.

pro Mol Ruthenium führt zu einem amorphen Niederschlag, während die mittlere Partikelgröße in reinem Methanol 70 nm beträgt (Abbildung 2). Weitere Parameter, die die Partikelgröße beeinflussen, sind die Temperatur (für MeOH/THF (10/90): ca. 40 nm bei 0 °C und 12 nm bei 41 °C), die Konzentration der Metallvorstufe (für MeOH/THF (10/90): $[\text{Ru}] = 3.2 \times 10^{-2}$, 54 nm; $[\text{Ru}] = 1.6 \times 10^{-1}$, zwei Partikelsorten, ca. 50 und ca. 250 nm) und die Höhe des Cyclooctanüberschusses (für MeOH/THF (10/90): $[\text{C}_8\text{H}_{16}]/[\text{Ru}] = 2$, 24 nm; $[\text{C}_8\text{H}_{16}]/[\text{Ru}] = 20$, 35 nm).

In allen Fällen weisen die Partikel eine enge Größenverteilung und ein poröses, polykristallines Aussehen auf. Den XRD-Messungen zufolge sind die passivierten Partikel aus hexagonal dichtest gepacktem Ruthenium aufgebaut. Ein sehr schwaches Signal wurde der passivierenden RuO_2 -Schicht zugeordnet, die allerdings in WAXS-Experimenten in einer Lindemann-Kapillare unter Luftausschluss nicht nachgewiesen werden konnte. Es wurden ausschließlich

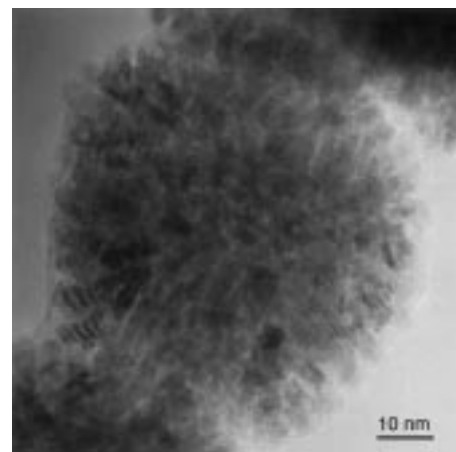


Abbildung 2. Hocho aufgelöste Mikroskopaufnahme eines bei Raumtemperatur in reinem Methanol hergestellten Rutheniumpartikels.

Signale, die kristallinen, hexagonal dichtest gepackten Rutheniumpartikeln entsprachen, beobachtet. Diese Ergebnisse wurden durch XPS-Messungen an einer passivierten Probe bestätigt; das Spektrum zeigt Signale von oxidiertem Ruthenium und Sauerstoff. Nach Beschuss mit Argon zur Entfernung der äußeren Materialschichten sind jedoch nahezu alle Sauerstoffsignale verschwunden, was zeigt, daß nur eine dünne äußere passivierende Schicht vorhanden ist.

Auf die Polykristallinität der Partikel wurde anhand von HR-EM-Untersuchungen geschlossen; die Größe der einzelnen Kristallite liegt im Bereich weniger Nanometer. Darauf, daß die Partikel eine einheitliche, schwammartige Struktur haben und nicht aus einem Agglomerat kleiner Kristallite bestehen, deuteten verschiedene Befunde hin: die Anwendbarkeit der Scherrer-Gleichung auf die XRD-Daten (die anhand der (101)-Beugungslinie berechnete Größe von Partikeln, die in einer Lösung von 10 Vol.-% MeOH in THF hergestellt worden waren, betrug 16–18 nm), vorläufige AFM-Untersuchungen, die zeigten, daß 16 nm große Partikel beim Verschieben mit der Spitze unversehrt blieben, und Reaktivitätsuntersuchungen (siehe unten). Präzedenzfälle für derartige poröse Strukturen sind bekannt und von Antonietti und Göltner diskutiert worden.^[8] Bezüglich der Partikelmorphologie wird je nach Wachstumsmechanismus der Partikel zwischen „Himbeer“- und „Blumenkohl“-Struktur unterschieden, und zwar je nachdem, ob die einzelnen Partikel in einer einzigen Micelle aggregieren oder sich in einer Micelle bilden und erst danach wegen fehlender Stabilisierung durch das Blockcopolymer aggregieren. Solche Strukturen wurden jedoch stets in Gegenwart einer schützenden Schicht (aus micellenbildenden Blockcopolymeren) erhalten.

Die Partikel weisen eine interessante Reaktivität auf. Hergestellt in einer Lösung aus 10 Vol.-% MeOH in THF katalysierten sie z.B. unter milden Bedingungen (20 bar, 80 °C, 15 h, 1000 Äquiv.) die Reduktion von Benzol zu Cyclohexan. Gegen Ende der Reaktion tritt ein schwarzer Niederschlag auf, der allerdings wieder dispergiert werden konnte. Die Mikroskopaufnahmen der Partikel vor und nach der Katalyse waren im wesentlichen identisch.

Angesichts der außergewöhnlichen Löslichkeit analysierten wir ihren Aufbau in Lösung mittels Kryomikroskopie (Ab-

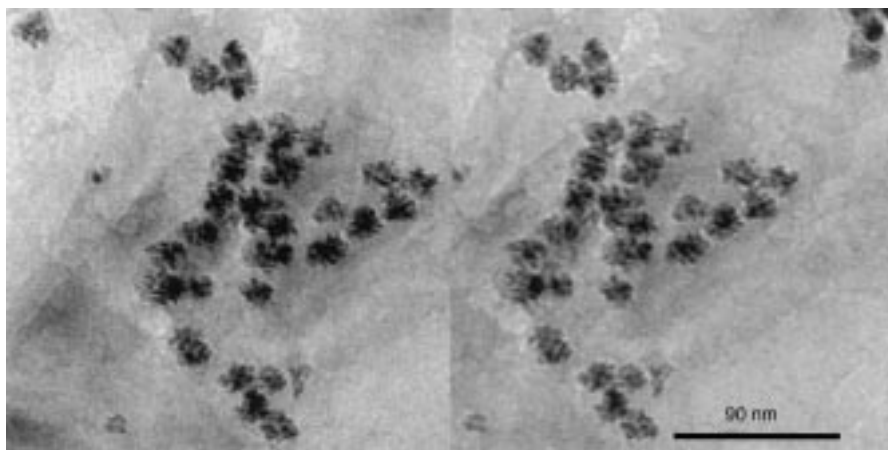


Abbildung 3. Stereobild einer TEM-Aufnahme von Rutheniumpartikeln in einer gefrorenen Lösung von Methanol/THF (10/90; kryomikroskopische Methode).

bildung 3). Die kryomikroskopischen Untersuchungen wurden in einem Philips-CM-120-bioTWIN-Kryostaten durchgeführt, der mit einer speziell konstruierten Objektivlinse zur Verbesserung des Bildkontrastes gegenüber einem normalen 120-kV-Mikroskop ausgestattet war. Die Proben wurden zunächst durch schnelles Eintauchen in flüssiges Ethan eingefroren. Auf diese Weise wird das Lösungsmittel rasch unter Bildung eines amorphen Eises abgekühlt und somit jegliche Umlagerung der Partikel in der Lösung verhindert. Die Probe wurde darauf in einen mit flüssigem Stickstoff auf unter -180°C gekühlten Kryohalter (Oxford CT-3500) überführt. Um Strahlenschäden (insbesondere die Umwandlung des amorphen Eises in kristallines Eis) zu vermeiden, wurde mit niedriger Strahlendosis mikroskopiert. Diese Art der Probenvorbereitung ist vor allem bei Partikeln, die in Lösung hergestellt werden, wichtig, da so festgestellt werden kann, ob nach dem Trocknen beobachtete Strukturmerkmale bereits in der flüssigen Phase vorgelegen haben. Wir beobachteten einzelne, in einigen Fällen agglomerierte, schwammartige Partikel, deren Daten völlig mit denen von Proben, die auf einem Gitter abgeschieden worden waren, übereinstimmen.^[8]

Die faszinierenden Eigenschaften dieser Partikel – 1) ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, 2) ihre über die Lösungsmittelzusammensetzung steuerbare Größe und 3) der Einfluß von Konzentration, Temperatur und Cyclooctanüberschuß auf die Partikelgröße – lassen sich erklären, wenn man die Bildung einer Emulsion annimmt, deren Tröpfchen nur wenige Nanometer groß sind und als Nanoreaktoren fungieren. Methanol könnte durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungsnetzen mit THF um die Partikel herum angeordnet werden. Da Methanol ein guter H-Brücken-Donor und THF ein guter H-Brücken-Acceptor ist, wären diese Emulsionen stabiler, wenn beide Lösungsmittel vorhanden sind. Der Kern der Tröpfchen wäre lipophil, wie aus dem Einfluß geschlossen werden kann, den eine so geringe Menge wie zwei Äquivalente Cyclooctan bezogen auf Ruthenium hat.

Wir haben neuartige Rutheniumnanopartikel herstellen können, die frei von schützenden Oxid- oder Polymerschichten, nicht durch Liganden oder abgesehen vom Lösungs-

mittelgemisch durch synthesebedingte Rückstände verunreinigt und in organischen Lösungsmitteln löslich sind, und deren Größe über die Lösungsmittelzusammensetzung gezielt eingestellt werden kann. Diese hochporösen Partikel sind katalytisch aktiv und bleiben während des katalytischen Prozesses unverändert.

Eingegangen am 14. Juni 1999 [Z13567]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.*
1999, 38, 3736–3738

Stichwörter: Elektronenmikroskopie
• Homogene Katalyse • Nanostrukturen • Ruthenium

- [1] a) C. R. Martin, *Science* **1994**, 266, 1961; b) G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366; c) P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1996**, 271, 1267.
- [2] a) *Clusters and Colloids, from Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**; b) *Nanotechnology, Molecularly Designed Materials* (Hrsg.: G. M. Chow, K. E. Gonsalves), ACS Symposium Series 622: Science and Engineering, Inc., 20.–24. August 1995, American Chemical Society, Washington DC, **1996**; c) L. N. Lewis in *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: R. D. Adams, F. A. Cotton), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**; d) K. J. Klabunde, G. Cardenas-Trivino in *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications* (Hrsg.: A. Fürstner), VCH, Weinheim, **1996**, S. 237–277; e) H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, A. Schulze-Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 143.
- [3] a) M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6961; b) M. P. Pileni, *New J. Chem.* **1998**, 22, 693; c) X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7019.
- [4] a) C. Amiens, D. de Caro, B. Chaudret, J. S. Bradley, R. Mazel, C. Roucau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11638; b) A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M. J. Casanove, P. Lecante, J. S. Bradley, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1978; c) F. Dassenoy, K. Philippot, T. Ould Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M. J. Casanove, B. Chaudret, *New J. Chem.* **1998**, 22, 703; d) J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J. M. Broto, A. R. Fert, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14571; e) M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 1.
- [5] a) H. Bönemann, B. Korall, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1490; b) R. Franke, J. Rothe, J. Pollmann, J. Hormes, H. Bönemann, W. Brijoux, T. Hindenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12090.
- [6] P. Pertici, G. Vitulli *Inorg. Synth.* **1983**, 22, 178.
- [7] A. Duteil, R. Quéau, B. Chaudret, R. Mazel, C. Roucau, J. S. Bradley, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 341.
- [8] M. Antonietti, C. Göltner, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 910, zit. Lit.