

Ligandenstabilisierte Pt-Nanokristalle als Katalysatoren auf einem Oxidträger: FT-IR-spektroskopische Untersuchungen zur Adsorption und Oxidation von CO**

Holger Borchert,* Daniela Fenske, Joanna Kolny-Olesiak, Jürgen Parisi, Katharina Al-Shamery und Marcus Bäumer

Trägerfixierte Metalle haben vielzählige Anwendungen in der heterogenen Katalyse gefunden; einer der Schlüsselfaktoren zur Beeinflussung von Aktivität und Selektivität ist dabei die Partikelgröße. Mit klassischen Methoden zur Herstellung trägerfixierter Katalysatoren – Imprägnierungs- und Fällungsverfahren – sind in dieser Hinsicht allerdings nur wenige Steuerungsmöglichkeiten gegeben. Mehr Erfolg verspricht die Verwendung von Metallnanopartikeln, die mit Methoden der Kolloidchemie hergestellt werden, denn Kolloidchemie ermöglicht durch den Einsatz stabilisierender Liganden die Synthese von Partikeln mit definierter Größe und Form.^[1–4] Es ist allerdings unklar, in welchem Maß katalytische Aktivität erhalten werden kann, wenn die Oberfläche teilweise von organischen Liganden bedeckt ist.

In der hier vorgestellten Arbeit sind wir dieser Frage am Beispiel von Platin nachgegangen, das in der heterogenen Katalyse z. B. für Hydrierungen^[5–8] und die CO-Oxidation^[8,9] eingesetzt wird. In Studien mit Pt-Nanopartikeln, zu deren Synthese organische Stabilisatoren verwendet worden waren, entfernte man bisher üblicherweise die organische Hülle vor dem Einsatz in der Katalyse.^[5,8]

Es wurden nur wenige Katalyseexperimente in Gegenwart von Liganden an der Oberfläche der Kolloidpartikel

durchgeführt, obwohl solche Liganden neue Möglichkeiten zur Aktivitäts- und Selektivitätssteuerung bieten können.^[10,11] Beispielsweise wurden bei Hydrierungen in kolloidaler Lösung durch die Verwendung von Pt-Nanopartikeln, die mit Dihydrocinchonidin stabilisiert waren, hohe Enantioselektivitäten erreicht.^[10] Des Weiteren wurde demonstriert, dass polymerstabilisierte Pt- und Pd-Nanopartikel in kolloidaler Lösung für Elektronentransferreaktionen und Suzuki-Kreuzkupplungen aktiv sind.^[12,13] Auch kann CO in kolloidaler Lösung die Ligandenhülle von mit Hexadecylamin umgebenen Cu-Nanokristallen durchdringen.^[14] In einer Studie zur Propenhydrierung durch relativ große (ca. 9 nm), mit Polyacrylaten bedeckte Pt-Nanopartikel, die auf einem Aluminiumoxidträger fixiert waren, wurde eine Zunahme der Aktivität beobachtet, wenn die Polymerhülle zuvor entfernt worden war.^[6] Für den Fall kleinerer trägerfixierter Pt-Nanopartikel mit nichtpolymeren Stabilisatoren wurden bislang keine katalytischen Untersuchungen in Gegenwart organischer Liganden durchgeführt.

Vor diesem Hintergrund wollten wir das Potenzial trägerfixierter, mit molekularen Liganden bedeckter Pt-Nanopartikel für die Katalyse untersuchen. Hierzu synthetisierten wir zunächst kleine, mit Dodecylamin (DDA) oder Hexanthiol (SC6) bedeckte Pt-Nanokristalle, fixierten sie auf Aluminium- oder Siliciumoxid und untersuchten ihre Aktivität in der als Testreaktion gewählten CO-Oxidation. In Gegenwart jedes der beiden Liganden wurde katalytische Aktivität beobachtet, und erste Untersuchungen zu ihrem Einfluss werden hier vorgestellt.

Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen von mit SC6 und DDA umgebenen Pt-Nanokristallen, die nach Jana und Peng^[1] hergestellt wurden, sind in Abbildung 1a,d gezeigt. Die quasisphärischen Partikel haben mittlere Durchmesser (Partikelkerne ohne Ligandenhülle) von (3.0 ± 1.0) nm (mit SC6) bzw. (2.7 ± 0.4) nm (mit DDA). Durch Modifizierung der Literaturvorschrift^[1] waren wir auch in der Lage, DDA-stabilisierte Pt-Nanodrähte herzustellen (Abbildung 1g). Die drei Arten von Pt-Nanopartikeln wurden auf Oxidträger aufgebracht (SiO_2 oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), wobei kleine Beladungen (< 0.5 Gew.-%) gewählt wurden. Abbildung 1b,e,h zeigt TEM-Aufnahmen der erhaltenen trägerfixierten Katalysatoren.

In Abbildung 2 sind IR-Spektren von Proben dargestellt, die CO ausgesetzt waren. Eine Bande erscheint bei $2040\text{--}2050\text{ cm}^{-1}$ und kann der linearen Adsorption von CO auf metallischem Pt zugeordnet werden.^[15] Dies belegt, dass kleine Moleküle wie CO die Ligandenhülle durchdringen

[*] Dr. H. Borchert, Prof. Dr. M. Bäumer
Institut für Angewandte und Physikalische Chemie
(assoziiertes Mitglied des Center of Interface Science)
Universität Bremen
Leobener Straße, 28359 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-218-4918
E-Mail: holger.borchert@uni-bremen.de
Dipl.-Chem. D. Fenske, Prof. Dr. K. Al-Shamery
Institut für Reine und Angewandte Chemie
und Center of Interface Science
Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)
Prof. Dr. J. Kolny-Olesiak, Prof. Dr. J. Parisi
Institut für Physik und Center of Interface Science
Abteilung Energie- und Halbleiterforschung
Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)

[**] Wir danken M. Macke und H. Oetting für ihre Mithilfe bei den präparativen Arbeiten bzw. bei den TEM-Untersuchungen. Für finanzielle Unterstützung des Landes Bremen, des Landes Niedersachsen und des Fonds der Chemischen Industrie sei ebenfalls gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

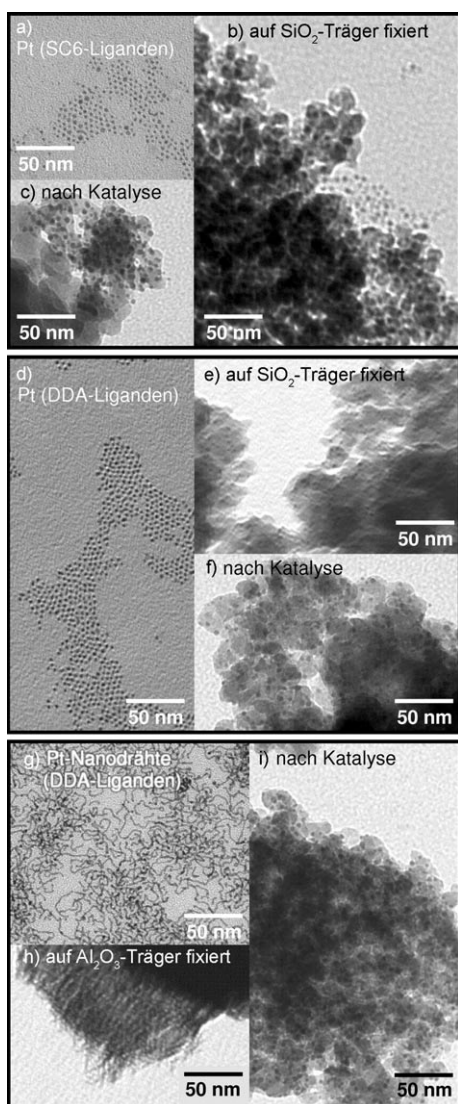


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen der mit DDA und SC6 umgebenen Pt-Nanopartikel vor (a,d,g) und nach Aufbringen auf die Oxidträger (b,e,h) sowie nach den katalytischen Experimenten (c,f,i).

können und damit Teile der Metalloberfläche für katalytische Prozesse zugänglich sind.

Die CO-Adsorption auf Pt-Einkristallen resultiert üblicherweise in einer Bande bei $2080\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ ^[16–18] – für Pt-Nanopartikel wurde hingegen gefunden, dass die Streckschwingungsfrequenz bei abnehmender Partikelgröße fällt, und zwar bis auf Werte unter 2050 cm^{-1} für Größen von ca. 1 nm .^[16,19] Die von uns beobachteten Streckschwingungsfrequenzen sind gegenüber Referenzdaten^[19,20] für den Größenbereich um 3 nm (vorliegende Arbeit) um $20\text{--}25\text{ cm}^{-1}$ rotverschoben. Eine mögliche Erklärung ist das Auftreten direkter oder indirekter Wechselwirkungen mit den organischen Stabilisatormolekülen. Die Gegenwart von Liganden induziert vermutlich Veränderungen der elektronischen Struktur an benachbarten Adsorptionsplätzen. Diese Änderungen können dann ihrerseits die Streckschwingungsfrequenzen von adsorbiertem CO beeinflussen.

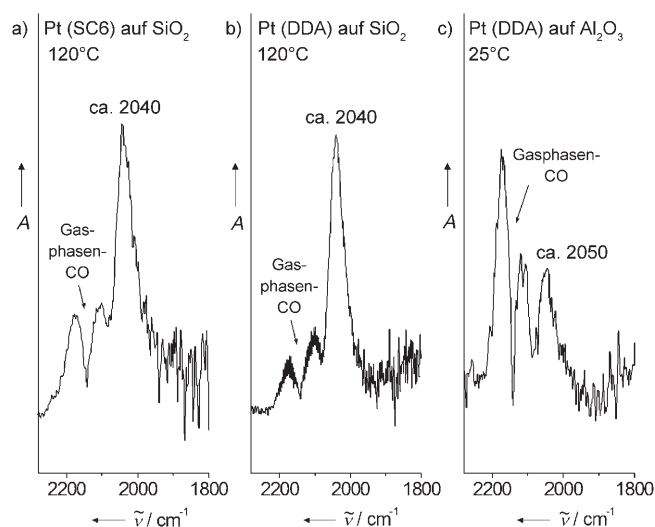


Abbildung 2. IR-Spektren nach einigen Minuten Behandlung der Proben mit ca. 2.5 Vol.-% CO in N_2 . Die Spektren wurden nach Abschalten des CO-Gasstroms aufgenommen (ein Rest von gasförmigem CO ist noch zu erkennen) und sind auf Hintergrundspektren bezogen, die vor der CO-Exposition bei 25 (c) bzw. 120°C (a,b) in einem reinen N_2 -Strom aufgenommen wurden.

Abbildung 3 zeigt IR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen (a–c) bei Behandlung der Proben mit einer CO/O_2 -Gas Mischung sowie eine Analyse der Gasphase (d–f). Im Vergleich zu den entsprechenden Banden nach der reinen CO-Exposition sind hier die Banden, die CO auf Pt zugeordnet werden, nach Zugabe von Sauerstoff blauverschoben, was möglicherweise durch einen Coadsorptionseffekt zustande kommt. Außerdem deuten Verschiebungen, die beim Aufheizen zu beobachten sind, auf einen unterschiedlichen Einfluss der DDA- und SC6-Liganden hin.

Im Fall der quasisphärischen, auf Siliciumdioxidträgern fixierten Partikel setzt die CO-Oxidation bei $240\text{--}250^\circ\text{C}$ ein, wie an der Gasphasenanalyse und dem gleichzeitigen Verschwinden der IR-Bande von adsorbiertem CO zu erkennen ist. (Es sei angemerkt, dass die Konstruktion der Reaktionszelle nicht geeignet war, um absolute Umsätze zu bestimmen.) Die Auswertung des C-H-Streckschwingungsbereiches um 2900 cm^{-1} (siehe Hintergrundinformationen für Details) zeigt an, dass ein Teil der Liganden oberhalb von 200°C desorbiert ist oder zersetzt wurde, während ein anderer Teil an der Oberfläche verbleibt, auch bei $240\text{--}250^\circ\text{C}$, wenn die CO-Oxidation abläuft. Ferner bleibt die Morphologie der Trägerkatalysatoren während der CO-Oxidation bei ca. 250°C erhalten, wie TEM-Aufnahmen belegen, die nach den Experimenten angefertigt wurden (Abbildung 1 c,f).

Im Fall der von DDA umgebenen, auf Aluminiumoxidträgern fixierten Pt-Nanodrähte trat beim Erhitzen in CO/O_2 -Atmosphäre bei 160°C eine Schulter bei ca. 2077 cm^{-1} in den IR-Spektren auf (D in Abbildung 3 c). TEM-Aufnahmen vor und nach den katalytischen Experimenten zeigten eine Umwandlung von Nanodrähten in quasisphärische Partikel (Abbildung 1 h,i). Die Schulter in den IR-Spektren könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Umwandlung bei ca. 160°C in der CO/O_2 -Atmosphäre stattgefunden hat. Diesbezüglich

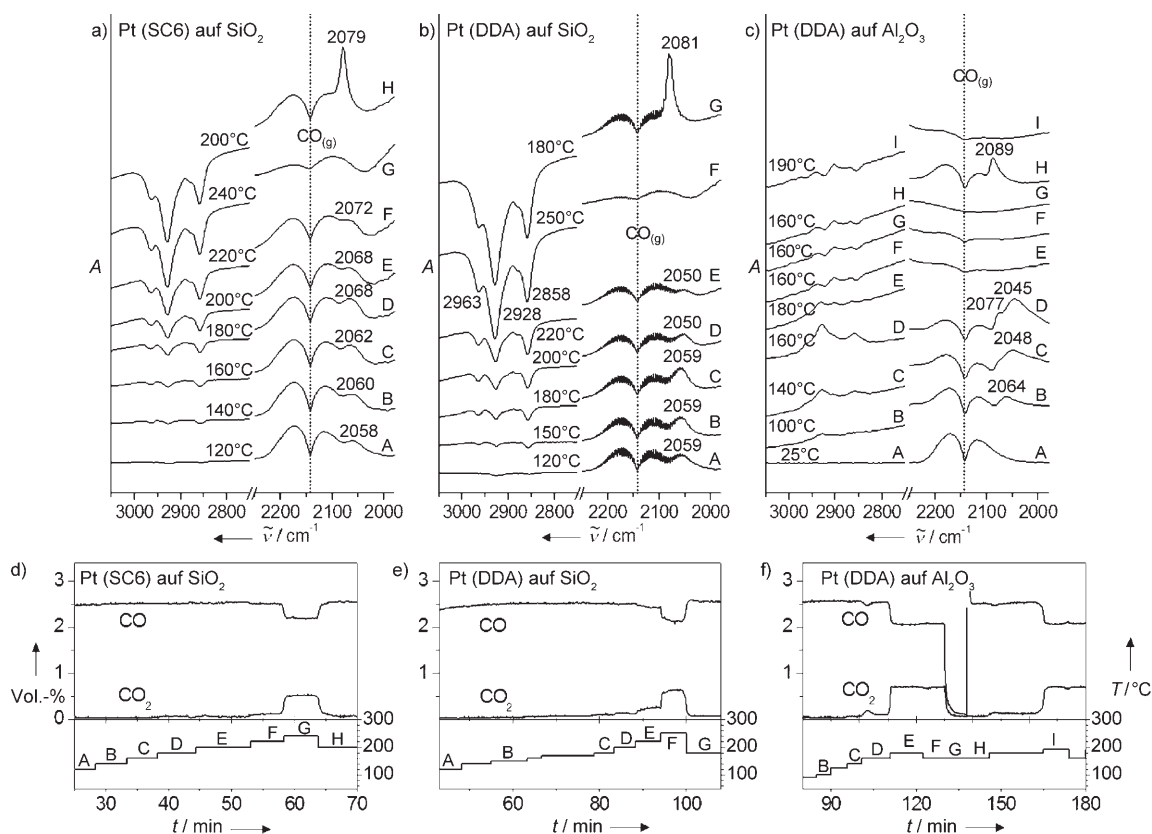


Abbildung 3. a)–c) IR-Spektren der ligandenstabilisierten, trägerfixierten Pt-Nanopartikel während Behandlung mit ca. 2.5 Vol.-% CO und ca. 2 Vol.-% O₂ in N₂ (Ausnahme: G in (c): CO abgeschaltet). Die Spektren sind auf Hintergrundspektren bezogen, die vor der CO- und O₂-Exposition bei 25 °C (c) bzw. 120 °C (a,b) unter reinem N₂-Gasdurchfluss aufgenommen wurden. d)–f) Konzentrationen von CO und CO₂ und die eingestellten Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit. Die Beschriftungen A–I ordnen die Spektren in den Teilabbildungen (a–c) den Zeitpunkten zu, zu denen sie aufgenommen wurden.

kann jedoch keine definitive Schlussfolgerung gezogen werden, da eine Schulter bei ca. 2080 cm⁻¹ auch in anderen Studien zur CO- und CO/O₂-Adsorption auf quasiskphärischen, trägerfixierten Pt-Nanopartikeln beobachtet und einer Oberflächenrekonstruktion zugeschrieben wurde.^[19,21]

Aktivität bezüglich der CO-Oxidation wurde für die letzte Probe schon bei ca. 180 °C beobachtet (Abbildung 3 c,f). Die Auswertung des C-H-Streckschwingungsbereiches (siehe Hintergrundinformationen für Details) zeigte an, dass der Ligandverlust viel geringer als bei den zuvor diskutierten Proben ausfiel. Dies ist auch in Einklang mit einer thermogravimetrischen Analyse an mit Octadecylamin bedeckten Pt-Nanopartikeln, die ergab, dass bis 200 °C weniger als 15 % der Ligandenhülle verloren gehen, bei 250 °C dagegen ca. 40%.^[22] Vergleicht man die untersuchten Fälle, so könnten die Unterschiede in der Aktivität auf die Morphologie, Trägereinflüsse oder unterschiedliche Bedeckungsgrade der Oberfläche durch Ligandenmoleküle zurückzuführen sein. Die Umwandlung von Nanodrähten in quasiskphärische Partikel könnte ebenfalls eine Rolle spielen. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die Einflüsse der einzelnen Parameter systematisch aufzuklären.

Abschließend wurden Experimente mit der auf einem Aluminiumoxidträger fixierten Probe durchgeführt, um die Reversibilität zu überprüfen. Nachdem die Temperatur auf 160 °C abgesenkt und CO ab- und wieder angeschaltet

worden war, erschien eine scharfe Bande von adsorbiertem CO bei ca. 2089 cm⁻¹, und die CO-Oxidation wurde gestoppt. Lévy et al. hatten eine ähnliche Bande bei 2085 cm⁻¹ CO zugeordnet, das linear an partiell oxidiertes Platin gebunden ist.^[23] Nach erneutem Aufheizen der Probe auf ca. 190 °C verschwand die Bande, und die ursprüngliche Aktivität für die CO-Oxidation wurde zurückerhalten (Abbildung 3).

Unsere Arbeit demonstriert, dass sich kolloidal hergestellte Pt-Nanopartikel, die mit organischen Liganden umgeben sind, prinzipiell als Katalysatoren auf Oxidträgern eignen. CO-Adsorptionsexperimente haben ergeben, dass kleine Moleküle wie CO die Ligandenhülle durchdringen und auf freien Bereichen der Pt-Oberfläche adsorbieren können. Des Weiteren wurde in Gegenwart der Stabilisatormoleküle Aktivität für die CO-Oxidation beobachtet. Die vorgestellten Systeme haben ein großes Potenzial für die Katalyse komplexerer Reaktionen, wobei die Ligandenhülle neue Perspektiven zur Beeinflussung von Aktivitäten und Selektivitäten eröffnet.

Experimentelles

Mit DDA umgebene Pt-Nanokristalle wurden unter Verwendung von PtCl₄ als Vorstufe gemäß einer Methode von Jana und Peng hergestellt.^[1] Mit SC6 umgebene Partikel wurden durch Ligandenaustausch erhalten. Ebenfalls nach literaturbekannten Verfahren^[1] wurde das

Produkt aus der Synthese mit DDA vor einem postpräparativen Reinigungsschritt mit einer Lösung von SC6 in Toluol gemischt (1:1-Molverhältnis von SC6 zu Pt) und ca. 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Mit DDA umgebene Pt-Nanodrähte wurden durch Synthese nach der Literaturmethode hergestellt,^[1] wobei aber die absoluten Mengen der Reaktanten neunmal höher waren. Die erhaltene, kolloidale Lösung wurde anschließend in einem Rotationsverdampfer 1 h bei 40°C aufkonzentriert. Diese Prozedur ergab Pt-Nanodrähte mit einer Dicke von ca. 2 nm.

IR-Spektroskopie wurde in diffuser Reflexion (DRIFTS) mit einem FT-IR-Spektrometer (Biorad) durchgeführt. Von den Proben wurden Presslinge hergestellt, die in einer Reaktionszelle untersucht wurden, die mit einem Gasversorgungssystem, einer Heizeinheit und einem photometrischen Detektor (Hartmann & Braun URAS 10E) zur CO/CO₂-Analyse ausgestattet war. Vor den Messungen war die Zelle mit dem darin befindlichen Pressling einige Minuten lang evakuiert worden. Alle Spektren wurden mit einer Auflösung von 8 cm⁻¹ unter kontinuierlichem Gasdurchfluss mit N₂ als Trägergas aufgenommen.

Eingegangen am 31. Oktober 2006

Online veröffentlicht am 14. März 2007

Stichwörter: Heterogene Katalyse · IR-Spektroskopie · Kolloide · Oberflächenchemie · Platin

[1] N. R. Jana, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14280.

[2] T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927.

[3] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, Ö. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9090.

[4] H. Borchert, E. V. Shevchenko, A. Robert, I. Mekis, A. Kornowski, G. Grübel, H. Weller, *Langmuir* **2005**, *21*, 1931.

[5] J. W. Yoo, D. Hathcock, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2049.

[6] J. W. Yoo, D. Hathcock, M. A. El-Sayed, *J. Catal.* **2003**, *214*, 1.

[7] S. Mandal, D. Roy, R. V. Chaudhari, M. Sastry, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3714.

[8] H. Lang, R. A. May, B. L. Iversen, B. D. Chandler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14832.

[9] H. H. Ingelsten, J.-C. Béziat, K. Bergkvist, A. Palmqvist, M. Skoglundh, H. QiuHong, L. K. L. Falk, K. Holmberg, *Langmuir* **2002**, *18*, 1811.

[10] H. Bönemann, G. A. Braun, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1200.

[11] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzanes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.

[12] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12663.

[13] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8340.

[14] M. K. Schröter, L. Khodeir, J. Hambrock, E. Löffler, M. Muhler, R. A. Fischer, *Langmuir* **2004**, *20*, 9453.

[15] K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov, *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307.

[16] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* **1992**, *16*, 53.

[17] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A. M. Bradshaw, B. Persson, *Appl. Phys. A* **1990**, *51*, 91.

[18] G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3797.

[19] A. Bourane, D. Bianchi, *J. Catal.* **2003**, *218*, 447.

[20] S. G. Podkolzin, J. Shen, J. J. de Pablo, J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4169.

[21] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *Langmuir* **2001**, *17*, 5496.

[22] A. Kumar, H. Joshi, A. B. Mandale, R. Srivastava, S. D. Adyanthaya, R. Pasricha, M. Sastry, *J. Chem. Sci.* **2004**, *116*, 293.

[23] P. J. Lévy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, *J. Catal.* **1998**, *178*, 363.