

Sind partikuläre Edelmetallkatalysatoren Metalle, Metalloxide oder ein Mittelding?

James C. Goloboy und Walter G. Klemperer*

Clusterverbindungen · Heterogene Katalyse ·
Oberflächenchemie · Palladium · Polyoxometallate

Heterogene Katalysatoren sind an einer Vielzahl industrieller chemischer Prozesse beteiligt.^[1] Von besonderer kommerzieller Bedeutung sind Edelmetallkatalysatoren, vor allem solche auf der Basis von Palladium und Platin, die in den letzten Jahren eine weite Verbreitung als Oxidationskatalysatoren in Abgassystemen von Automobilen und als Reformierungskatalysatoren für die Produktion von Benzin hoher Oktanzahl gefunden haben. Gewöhnlich werden Edelmetallkatalysatoren als feine Partikel mit Abmessungen zwischen 10 und 20 Å eingesetzt, aber obwohl sie fast 200 Jahre lang intensiv erforscht worden sind, ist ihre genaue Struktur und Zusammensetzung auf der Subnanometerskala bis heute nur unzureichend bekannt.

In den letzten Jahren wurden zwar zahlreiche gut definierte Metallclusterverbindungen hergestellt und untersucht, die sich aber in puncto chemischer Reaktivität als überraschend schlechte Modelle für partikuläre Edelmetallkatalysatoren erwiesen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Partikel neben Metallatomen auch Sauerstoffatome enthalten müssen, um ihre katalytische Aktivität voll auszuspielen. Dies hatte bereits Döbereiner im frühen 19. Jahrhundert vorgeschlagen, ein schlüssiger Beweis konnte aber lange Zeit nicht erbracht werden, da gut definierte Edelmetalloxidcluster, an denen man vergleichende Studien hätte durchführen können, nicht zugänglich waren. Die Situation hat sich nun geändert, nachdem Kortz und Mitarbeiter kürzlich über das Palladiumheteropolyanion $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{As}^{\text{V}}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6]^{8-}$ berichteten.^[2] Der $\{\text{Pd}_{13}\text{O}_{32}\}$ -Kern dieses Clusters ist von grundlegender Bedeutung, weil er ein möglicher Prototyp für eine ganze Familie von reaktiven Edelmetalloxidclusterverbindungen ist, die Einblicke in die genauen molekularen Mechanismen der Katalyse durch Edelmetallpartikel bieten könnten.

Eine Edelmetallkatalyse wurde erstmals 1817 durch Humphrey Davy beschrieben, der beobachtete, dass heiße Palladium- und Platinoberflächen die flammenlose Verbrennung einiger anorganischer und organischer Dämpfe fördern.^[3] Schon kurz darauf wurden zwei neue Formen von Edelmetallkatalysatoren präpariert, die bei Umgebungstemperatur oder darunter als Katalysatoren wirkten: Edmund

Davy erzeugte das erste Edelmetallschwarz durch chemische Reduktion von Platinsalzen in Lösung^[4] und Döbereiner den ersten Edelmetallschwamm durch Pyrolyse von Ammoniumhexachloroplatinat.^[5] Liebig untersuchte beide Substanzen – das Platinschwarz und den Platinschwamm – und fand, dass es sich um nichts anderes als fein verteiltes Platinmetall handelte,^[6] allerdings wies Döbereiner auf einen entscheidenden Unterschied hin, dass nämlich fein verteiltes Platinmetall im Gegensatz zum Platinschwarz und Platinschwamm große Mengen Sauerstoff absorbierte.^[7] Döbereiners Sichtweise, dass die partikulären Platinkatalysatoren nicht einfach nur fein verteilte Metalle waren, sondern vielmehr fein verteilte Metalle plus absorbiertem Sauerstoff, könnte man als ein rein semantisches Argument sehen, insofern jeder Katalysekreislauf mehr als eine intermediäre Spezies hergibt, die als ein Katalysator definiert werden kann. Damit bliebe es sich gleich, ob man in einem katalytischen Oxidationsprozess nun das Metall oder das Metall plus Sauerstoff als den Katalysator bezeichnet. Studien der Edelmetall-Hydrierungskatalysatoren im frühen 20. Jahrhundert ergaben aber tatsächlich, dass Platin- und Palladiumschwarz-Katalysatoren durch Sauerstoff aktiviert wurden.^[8,9] Langmuir wies sogar nach, dass reine Platinmetalloberflächen die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff bei Raumtemperatur katalysierten, wenn die Oberfläche vorher mit Wasserstoff und Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen in Kontakt gebracht wurde.^[10] Später fanden Somorjai und Mitarbeiter, dass adsorbierter Sauerstoff bei der Platin-katalysierten Hydrierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen nicht nur die Aktivität, sondern auch die Selektivität beeinflusst.^[11]

In neuerer Zeit wurden die Strukturen und Zusammensetzungen mehrerer Oxidphasen auf einkristallinen Edelmetalloberflächen bestimmt, die wichtige Modelle für heterogene Katalysatoren sind. Zum Beispiel bilden sich an oxidiertem Rh(110) Rh_8O_{18} -Ketten (Abbildung 1 a–c),^[12] die auf gleiche Weise in einer anderen strukturellen Umgebung auch an Rh(331) beobachtet wurden.^[13] Die kontrollierte Oxidation von Pt(110) ergibt analoge $\text{Pt}_{10}\text{O}_{22}$ -Ketten,^[14] und für Pt(332)-Oberflächen wurde die Bildung von „unendlichen“ planaren $\{\text{PtO}_2\}_n$ -Ketten vorgeschlagen.^[15] Zu bemerken ist, dass die Bildung solcher Ketten nicht nur an Edelmetalloberflächen beobachtet wird, sondern auch in Oxometallatsalzen: Na_2PtO_2 ^[16] enthält $\{\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_2^{2-}\}_n$ -Ketten, Li_2PdO_2 ^[17] K_2PdO_2 ^[18] und Ag_2PdO_2 ^[19] enthalten $\{\text{Pd}^{\text{II}}\text{O}_2^{2-}\}_n$ -Ketten und

[*] J. C. Goloboy, Prof. W. G. Klemperer
Department of Chemistry, University of Illinois at Urbana-Champaign
Urbana, IL 61801 (USA)
E-Mail: wklemper@uiuc.edu

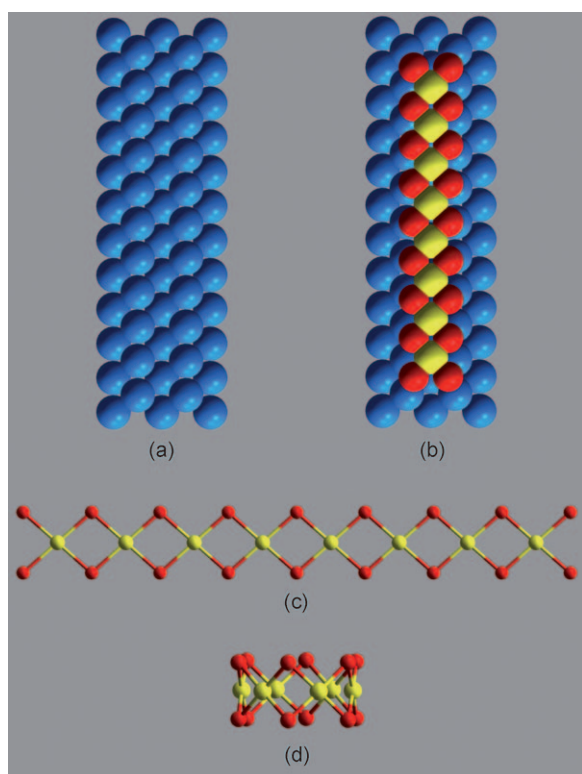


Abbildung 1. a) Kugelmodell einer unrekonstruierten kubisch flächenzentrierten Metall(110)-Oberfläche. b) Kugelmodell, das die strukturelle Umgebung der Rh_8O_{18} -Kette auf der $\text{Rh}(110)-(10 \times 2)$ -O-Oberfläche zeigt.^[12] c) Kugel-Stab-Modell der Rh_8O_{18} -Kette auf der $\text{Rh}(110)-(10 \times 2)$ -O-Oberfläche. d) Kugel-Stab-Modell des $[\text{Pd}^{\text{II}}_6\text{O}_{12}]^{12-}$ -Rings in $\text{CaBa}_2\text{-Pd}_3\text{O}_6$.^[20] Metallatome: blau/gelb, O rot.

$\text{CaBa}_2\text{Pd}_3\text{O}_6$ ^[20] enthält das cyclische Polyoxometallatomotiv $\{\text{Pd}^{\text{II}}\text{O}_2\}^{2-}_6$ (Abbildung 1 d).

In Anbetracht der Struktur analogie zwischen oberflächenbasierten Edelmetalloxiden und kristallinen Oxometallatsalzen drängt sich die Frage auf, ob eine ähnliche Analogie auch zwischen vielkernigen Edelmetallclustern und Polyoxometallatclustern bestehen könnte. Die von Kortz und Mitarbeitern^[2] beschriebenen Polyoxometallatcluster, die als „Metalloxid-Gegenstücke“ der schon dokumentierten Edelmetallcluster gelten können, bieten nun erstmals die Gelegenheit, dieser Frage experimentell nachzugehen. Falls diese Analogie gültig ist, definieren die Edelmetall- und die Metalloxidcluster die beiden Extremfälle partikulärer Edelmetallcluster und bieten so mögliche Einblicke in die Beschaffenheit (partiell oxidierter) partikulärer Metallkatalysatoren.

Der kubisch-dichtgepackte $\{\text{Pd}_{13}\}$ -Metallcluster (Abbildung 2 a) ist ein wiederkehrendes Strukturmotiv mehrkerniger Palladiumcluster wie $[\text{Pd}^0_{30}(\text{CO})_{26}(\text{PET}_3)_{10}]$ und $[\text{Pd}^0_{54}(\text{CO})_{40}(\text{PET}_3)_{14}]$.^[21] Wie Abbildung 2 b zeigt, kommen die Metallzentren im $\{\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{O}_{32}\}^{38-}$ -Kern von $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{As}^{\text{V}}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6]^{8-}$ ^[2] der zentriert-kuboktaedrischen Geometrie in Abbildung 2 a sehr nahe. In einer idealisierten Darstellung (Abbildung 2 c) nehmen die Metallzentren eine streng kubisch-dichtgepackte Struktur ein, wobei die Sauerstoffatome tetraedrische Lücken in einem ausgedehnten kubisch-dicht-

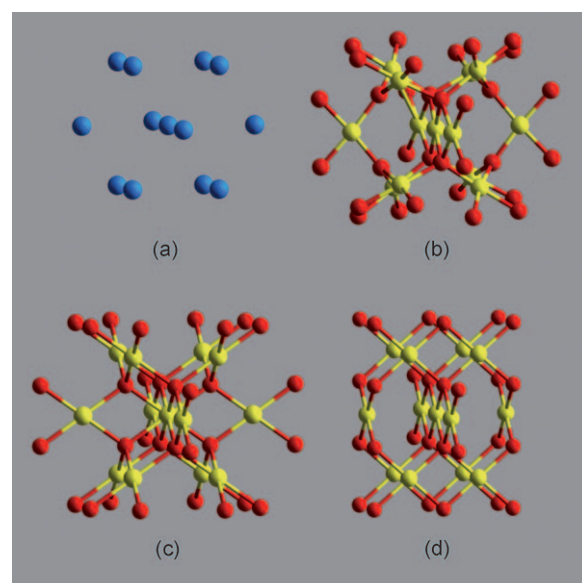


Abbildung 2. a) Zentriert-kuboktaedrisches $\{\text{Pd}_{13}\}$ -Fragment von $[\text{Pd}_{30}(\text{CO})_{26}(\text{PET}_3)_{10}]$ und $[\text{Pd}_{54}(\text{CO})_{40}(\text{PET}_3)_{14}]$.^[21] b) Der $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{O}_{32}]^{38-}$ -Kern von $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{As}^{\text{V}}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6]^{8-}$.^[2] c) Idealisierte $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{O}_{32}]^{38-}$ -Struktur. d) $\{\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{O}_{28}\}^{30-}$ -Fragment der PdO-Struktur. Pd^0 blau, Pd^{II} gelb, O rot.

gepackten Gitter von Metallatomen besetzen. Die Struktur erinnert an die $\text{Pd}^{\text{II}}\text{O}$ -Struktur, die entsteht, wenn man zuerst die Hälfte der tetraedrischen Lücken in einem kubisch-dichtgepackten Pd-Gitter füllt und dann die Struktur so verzerrt, dass die Koordinationsgeometrie der Palladiumatome annähernd quadratisch wird. Zu bemerken ist, dass in der idealisierten $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{O}_{32}]^{38-}$ -Struktur (Abbildung 2 c) das zentrale Palladiumatom kubisch und die peripheren Palladiumatome rechteckförmig koordiniert sind. Tatsächlich ist die idealisierte Struktur auch in der Weise verzerrt, dass die Pd^{II} -Koordinationsgeometrie in Abbildung 2 b der quadratischen Geometrie nahekommmt. Zu erwähnen ist auch, dass die $\{\text{Pd}_{13}\text{O}_{32}\}$ -Struktur kein Ausschnitt aus der $\text{Pd}^{\text{II}}\text{O}$ -Struktur ist, wie aus dem Vergleich von Abbildung 2 b und 2 d klar hervorgeht. Um zusammenzufassen: Ebenso wie der gezeigte Pd_{13} -Cluster ein Ausschnitt aus der kubisch-dichtgepackten Struktur des metallischen Palladiums ist, ist der $\{\text{Pd}_{13}\text{O}_{32}\}$ -Cluster ein Ausschnitt aus der dichtgepackten Struktur von metallischem Palladium plus Sauerstoffatomen in den tetraedrischen Lücken.

Welche allgemeinen Schlüsse lassen sich aus dem $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{As}^{\text{V}}_8\text{O}_{34}(\text{OH})_6]^{8-}$ -Heteropolyanion bezüglich des Problems der Struktur und Zusammensetzung partikulärer Platinkatalysatoren ziehen? Wie schon auf Döbereiner zurückgeht, sind solche Partikel weder Metalle noch Metalloxide, sondern ein „Mittelding“ zwischen diesen beiden Zuständen; das Platinschwarz bezeichnete er ursprünglich als ein „Suboxid“.^[22] Da bekannte niedervalente Edelmetallcluster und das divalente Edelmetallpolyoxometallat von Kortz et al. die beiden Extremfälle hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes repräsentieren, ist es nun möglich, sich ein solches Mittelding als einen molekularen gemischtvalenten Metallcluster vorzustellen, in dem die Sauerstoffatome einige, aber nicht alle der freien Gitterlücken besetzen. Vom metallischen Palladi-

um weiß man, dass es ein interstitielles Suboxid PdO_x bildet,^[23] sodass die Bildung eines „Suboxidclusters“ tatsächlich im Bereich des Möglichen ist und auch sicher in den Brennpunkt der Syntheschemie rücken wird.

Online veröffentlicht am 12. März 2009

-
- [1] *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. v–vi.
 - [2] E. V. Chubarova, M. H. Dickman, B. Keita, L. Nadjo, F. Miserque, M. Mifsud, I. W. C. E. Arends, U. Kortz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9685–9689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9542–9546.
 - [3] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1817**, *107*, 77–85.
 - [4] E. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1820**, *110*, 108–125.
 - [5] J. W. Döbereiner, *J. Chem. Phys.* **1823**, *38*, 321–326.
 - [6] J. Liebig, *Ann. Phys.* **1829**, *93*, 101–114.
 - [7] J. W. Döbereiner, *Zur Chemie des Platins in wissenschaftlicher und technischer Beziehung*, P. Balz'sche Buchhandlung, Stuttgart, **1836**, S. 6 and 69.
 - [8] R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz, *Ber. Dtsch. Chem.* **1921**, *54*, 113–138.
 - [9] R. Adams, R. L. Shriner, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2171–2179.
 - [10] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
 - [11] C. E. Smith, J. P. Biberian, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1979**, *57*, 426–443.
 - [12] E. Vesselli, C. Africh, A. Baraldi, C. Comelli, F. Esch, R. Rosei, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4221–4225.
 - [13] J. Gustafson, A. Resta, A. Mikkelsen, R. Westerström, J. N. Andersen, E. Lundgren, J. Weissenrieder, M. Schmid, P. Varga, N. Kasper, X. Torrelles, S. Ferrer, F. Mittendorfer, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 035401.
 - [14] W. X. Li, L. Österlund, E. K. Vestergaard, R. T. Vang, J. Matthiesen, T. M. Pedersen, E. Lægsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 146104.
 - [15] J. G. Wang, W. X. Li, M. Borg, J. Gustafson, A. Mikkelsen, T. M. Pedersen, E. Lundgren, J. Weissenrieder, J. Kiklovits, M. Schmid, B. Hammer, J. N. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 256102.
 - [16] W. Urland, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 23–36.
 - [17] R. Wolf, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *536*, 77–80.
 - [18] H. Sabrowsky, W. Bronger, D. Schmitz, *Z. Naturforsch. B* **1974**, *29*, 10–12.
 - [19] M. Schreyer, M. Jansen, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 25–30.
 - [20] P. Sonne, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1004–1006.
 - [21] E. G. Mednikov, S. A. Ivanov, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 337–341; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 323–327.
 - [22] J. W. Döbereiner, *Ann. Phys.* **1822**, *72*, 193–206.
 - [23] A. G. Christy, S. M. Clark, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 9259–9265.
-