

Palladium-Aerogele für die hocheffiziente Elektrokatalyse**

Wei Liu, Anne-Kristin Herrmann, Dorin Geiger, Lars Borchardt, Frank Simon, Stefan Kaskel, Nikolai Gaponik und Alexander Eychmüller*

Neuartige selbstorganisierte Architekturen sind von großem Interesse für die Nanotechnologie. Daraus resultiert auch das Interesse an Aerogelen, einer einzigartigen Klasse anorganischer Polymere mit geringen Dichten, großen untereinander verbundenen Poren und hohen inneren Oberflächen. Aerogele verfügen über außergewöhnliche physikalische und chemische Eigenschaften, die erst durch die Selbstorganisation der nanoskaligen Bausteine zu makroskaligen Objekten zustande kommen. Es existieren bereits viele Studien über oxidbasierte Aerogele, wobei die Oxide von Silicium, Aluminium und Titan zu den klassischen und meistuntersuchten Systemen zählen. Diese Materialien finden zahlreiche Anwendungen, beispielsweise als thermische Isolatoren oder als Komponenten in elektrochemischen Bauteilen.^[1] Ein großer Fortschritt in diesem Gebiet ist die Herstellung hybrider Aerogele bestehend aus einem oxidischen Trägermaterial (Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Kohlenstoff usw.), das mit metallischen Nanopartikeln modifiziert wird, um eine Kombination der katalytischen Eigenschaften der Metallnanopartikel mit der hochporösen Struktur der oxidischen Aerogele zu erreichen.^[2] Unlängst gelang eine Erweiterung der Sol-Gel-Methode zur Herstellung von Aerogelen aus Chalkogeniden.^[3] Leventis et al. publizierten ein Syntheseverfahren für metallische Aerogele (Fe, Co, Ni, Cu und

weitere Metalle) unter Verwendung der Carbothermalmethode.^[4] Unsere Arbeitsgruppe entwickelte monometallische (Pt, Au und Ag) und bimetallische Aerogele (PtAg und AuAg) ausgehend von sphärischen Metallnanopartikeln, die ohne Verwendung zusätzlicher Trägermaterialien hergestellt werden.^[5] Zudem gelang die Synthese gemischter Aerogele, die sowohl Halbleiter- als auch Metallnanopartikel enthalten.^[6] Diese aus Chalkogenid, Halbleiter- oder Metallnanokristallen gebildeten Aerogele stellen eine innovative Materialklasse dar, die aufgrund ihrer optischen und katalytischen Eigenschaften enormes Potenzial birgt,^[3-6] auch wenn die konkreten Anwendungsmöglichkeiten entsprechender Werkstoffe noch im Detail zu erforschen sind.^[3e] Beispiele für Herstellungsmöglichkeiten poröser metallischer Nanostrukturen sind die Nutzung von Templayen, die selektive Zersetzung von Legierungen, elektrochemische Abscheidungsmethoden^[7] sowie die jüngst von Krishna et al. beschriebene zeiteffiziente Synthese von schwammartigen Edelmetallnanostrukturen mit hohen inneren Oberflächen, welche durch einfaches Mischen von Metallsalz und Reduktionsmittel gebildet werden.^[8] Trotz dieser bereits bestehenden Studien liegt in der Entwicklung von leicht handhabbaren Methoden zur Herstellung neuartiger nanostrukturierter metallischer Aerogele mit ausgeprägter Porosität, großen inneren Oberflächen und hoher Aktivität weiterhin ein großer Anreiz.

Cyclodextrine (CDs) sind eine Klasse von leicht zugänglichen, wasserlöslichen und nichttoxischen cyclischen Oligosacchariden mit einem hydrophoben inneren Bereich und einem hydrophilen Äußeren. Sie haben große Bedeutung in der Untersuchung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen, Erkennungsprozessen auf molekularer Ebene und im Wirkstofftransport.^[9] Auch im Bereich metallischer Nanopartikel stießen Cyclodextrine auf Interesse, vor allem als Partikelstabilisatoren in wässrigem Medium und zur Kontrolle von Partikelgrößen. Bezuglich der Nutzung von CDs in der Nanopartikelsynthese basierend auf einer möglichen Verstärkung katalytischer Eigenschaften der Metallnanopartikel durch Gast-Wirt-Wechselwirkungen zwischen CD und Reaktanten liegen jedoch kaum Ergebnisse vor.^[10]

Hier beschreiben wir eine einfache Methode zur Herstellung nanostrukturierter Pd-Aerogele, die mit α -, β - oder γ -Cyclodextrin modifiziert wurden (Pd_{CD}). Nach der Reduktion von Kaliumtetrachloropalladat (K₂PdCl₄) mit Natriumborhydrid (NaBH₄) in Anwesenheit von α -, β - oder γ -CD erfolgt die Bildung eines Pd_{CD}-Hydrogels als spontaner Prozess ohne zusätzliche Syntheseschritte. Bei der anschließenden überkritischen Trocknung unter Verwendung von flüssigem CO₂ werden Pd_{CD}-Aerogele erhalten. Die mit diesem einfachen Verfahren hergestellten Pd_{CD}-Aerogele zeichnen sich durch

[*] Dr. W. Liu, A.-K. Herrmann, Dr. N. Gaponik, Prof. A. Eychmüller
Physikalische Chemie/Elektrochemie
Technische Universität Dresden
Bergstraße 66b, 01062 Dresden (Deutschland)
E-Mail: alexander.eychmueller@chemie.tu-dresden.de
Homepage: <http://www.chm.tu-dresden.de/pc2/index.shtml>

Dr. D. Geiger
Speziallabor für höchstauflösende Elektronenmikroskopie und
Elektronenholographie Triebenberg, Institut für Strukturphysik,
Technische Universität Dresden
Zum Triebenberg 50, 01328 Dresden (Deutschland)

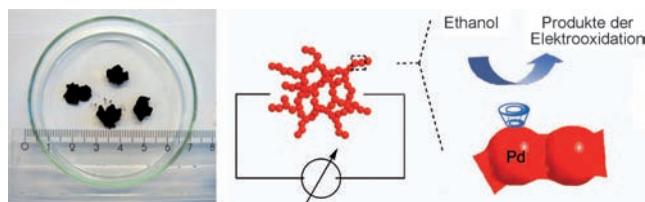
L. Borchardt, Prof. S. Kaskel
Anorganische Chemie, Technische Universität Dresden
Bergstraße 66, 01062 Dresden (Deutschland)

Dr. F. Simon
Physikalische Chemie und Physik der Polymere
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Hohe Str. 6, 01069 Dresden (Deutschland)

[**] W.L. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung. Teile dieser Arbeit wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unter Projekt-Nr. EY16/10-2 unterstützt. Die Autoren danken Ellen Kern für REM-Messungen sowie Stephen Hickey, Jan Poppe, Stefanie Tscharntke, Aliaksei Dubavik, Christoph Ziegler, Tobias Otto, Vladimir Lesnyak und Thomas Hendel für ihre Hilfe und Diskussionsbereitschaft.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201108575> zu finden.

eine hohe Porosität und große innere Oberflächen aus. Zudem zeigen sie, insbesondere im Falle von $Pd_{\alpha-CD}$ und $Pd_{\beta-CD}$, eine außerordentlich hohe Aktivität in der Elektrooxidation von Ethanol. Mit Blick auf den einfachen und umweltfreundlichen Herstellungsprozess und die hohe katalytische Aktivität der Produkte erscheint die technische Produktion von Pd-Aerogelen vielversprechend. Schema 1 zeigt einen Überblick über die ablaufenden Prozesse, einschließlich einer Photographie des in Form von makroskopischen Monolithen hergestellten $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogels.



Schema 1. Prinzip der elektrokatalytischen Wirkung des mit Cyclodextrin modifizierten Pd-Aerogels bei der Oxidation von Ethanol. Die Photographie links zeigt Stückchen eines $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogels.

Die Pd_{CD} -Aerogele sind hochporös und bestehen aus einem Netzwerk miteinander verbundener Pd-Nanodrähte. Abbildung 1 zeigt Aufnahmen mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) am Beispiel eines $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogels. Das Aerogel weist eine poröse, netzwerkartige Struktur auf und besteht aus ultradünnen Nanodrähten mit einem einheitlichen Durchmesser von 3.6 ± 1 nm. Diese primär gebildeten Nanodrähte sind teilweise verschmolzen und in verschiedensten Winkeln miteinander verbunden. Hinzu kommen kürzere freiliegende Abschnitte, die von den Nanodrähten abzweigen. Hochauflöste transmissionselektronenmikroskopische (HRTEM) Aufnahmen sowie die zugehörigen Ergebnisse der schnellen Fourier-Transformationen (FFT) einiger typischer Strukturelemente – darunter ein Verzweigungspunkt, ein sphärischer, gebogener Abschnitt sowie ein Nanodraht mit kurzem Verzweigungsast –, sind in Abbildung 2 zusammengefasst. Alle

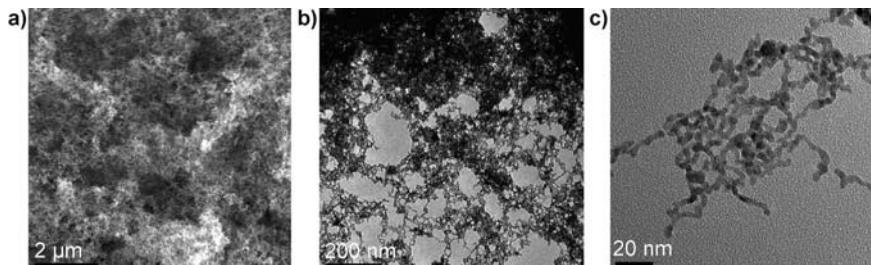


Abbildung 1. a) REM-Aufnahme und b,c) TEM-Aufnahmen eines $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogels bei verschiedenen Vergrößerungen.

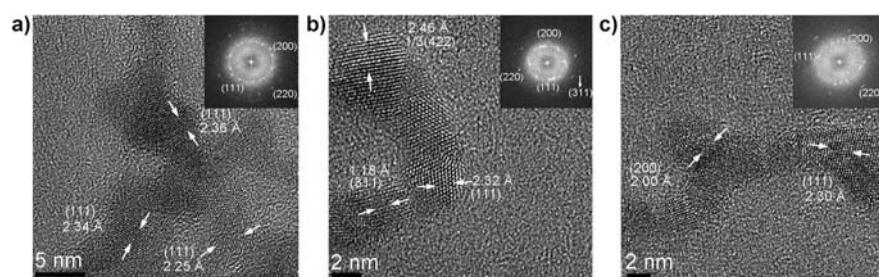


Abbildung 2. HRTEM-Aufnahmen a) eines Verzweigungspunktes, b) eines gebogenen Abschnitts und c) eines Nanodrahtes mit freiliegendem, kurzen Verzweigungsast in der Struktur eines $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogels. Die Einschübe zeigen die Ergebnisse der schnellen Fourier-Transformationen (FFT).

Aufnahmen zeigen die hohe Kristallinität des Netzwerks und das kubisch flächenzentrierte (fcc) polykristalline Kristallgitter. Die Kristalldomänen weisen Gitterebenen mit Abständen von etwa 2.30 Å auf, die der (111)-Ebene des metallischen fcc-Palladiums zugeordnet werden und über die gesamte Struktur hinweg verteilt vorliegen. Auch die kinetisch verbotenen 1/3(422)-Ebenen des fcc-Palladiums mit einem Netzebenenabstand von 2.46 Å werden gemessen.^[11] Die kristalline fcc-Struktur des $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogels wird des Weiteren mit einem Röntgenpulverdiffraktogramm bestätigt (Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Aufgrund des fehlenden Signals für β -CD wird von einem amorphen Zustand des β -Cyclodextrins im $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogel ausgegangen.

Analoge Synthesestrategien können auch unter Verwendung der α - oder γ -Modifikation des Cyclodextrins angewendet werden. Die dabei hergestellten Nanostrukturen ähneln deutlich denen des $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogels, wie in Abbildung S2 ersichtlich ist. Die mittlere Dichte des $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogels beträgt etwa 0.066 g cm^{-3} und entspricht damit etwa 1/182 der Dichte von Palladium im massiven Festkörper.

Weitere Analysen des $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogels unter Verwendung von Röntgenphotoelektronenspektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie und thermogravimetrischer Analyse (Abbildungen S3–S6) liefern folgende Ergebnisse: Das $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogel besteht aus zwei Hauptkomponenten (ca. 56 Gew.-% Pd und 44 Gew.-% β -CD), Palladium liegt vornehmlich in der Oxidationsstufe 0 vor, und die Oberfläche des porösen Nanodrahtnetzwerks der Aerogele ist teilweise mit β -CD-Molekülen bedeckt.

Die Größe der inneren Oberfläche und Aussagen zu den Porositätseigenschaften des $Pd_{\beta-CD}$ -Aerogels ergeben sich durch Auswertung der N_2 -Physisorptionsisotherme (Abbildung 3). Ihr Verlauf lässt sich im Wesentlichen als eine Kombination aus Typ-II- und Typ-IV-Isothermen beschreiben. Nach einer Regressionsanalyse der Daten zur Erstellung einer Brunauer-Emmett-Teller-(BET)-Isotherme ergibt sich eine innere Oberfläche von $92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (dies entspricht einer molaren Oberfläche von $16.6 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$). Aerogele aus Siliciumdioxid zeigen typische Werte von $30 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ und Maximalwer-

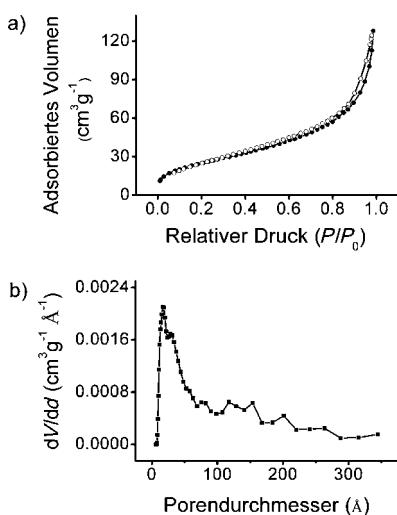


Abbildung 3. a) N_2 -Physisorptionsisotherme des $Pd_{\beta\text{-CD}}$ -Aerogels. b) Aus der Isotherme in (a) durch QSDFT-Rechnungen (N_2 an Kohlenstoff) ermittelte Porengrößenverteilung basierend auf einer schlitzförmigen Porengeometrie. Die Probe wurde vor der Messung bei 323 K über Nacht ent gast.

te im Bereich von $10 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$.^[5] Die Oberfläche der Pd-Aerogele übersteigt damit deutlich die erreichten Werte anderer Systeme aus Palladiumnanodrähten, z. B. in hexagonalen Mesophasen hergestellten Pd-Nanostrukturen,^[12] und poröser Pd-Nanocluster, die durch kontrollierte Aggregation in organischen Medien gewonnen werden.^[13]

Zur Ermittlung der Porengrößenverteilung dient eine Auswertung des Desorptionsastes mithilfe von QSDFT-Rechnungen (quenched solid density functional theory) unter Annahme einer schlitzförmigen Porengeometrie und Verwendung der Werte für N_2 -Adsorption an reinem Kohlenstoff. Die in Abbildung 3b dargestellte Porengrößenverteilung weist einen breiten Verteilungsbereich der Porengröße von Mikroporen ($< 2 \text{ nm}$) bis Mesoporen ($2\text{--}50 \text{ nm}$) auf. Zudem spricht das Fehlen eines Plateaus in der Adsorptionsisotherme bei höheren Relativdrücken P/P_0 für das zusätzliche Auftreten von Makroporen (Porendurchmesser $> 50 \text{ nm}$).^[3e, 14] Auch in den zugehörigen REM- und TEM-Aufnahmen sind Kavitäten im Größenbereich von Meso- und Makroporen deutlich erkennbar. Die hierarchische, poröse Struktur des Pd-Aerogels ermöglicht unter Umständen eine schnellere Diffusion der Reaktanten bei katalytischen Prozessen. Das verstärkte Auftreten von Mikroporen mit einem Durchmesser von 1.8 nm lässt sich möglicherweise auf den hohen Gehalt an $\beta\text{-CD}$ im $Pd_{\beta\text{-CD}}$ -Aerogel zurückführen.^[15]

Aus der Menge an adsorbiertem Stickstoff bei einem Reaktivdruck von $P/P_0 = 0.985$ kann das kumulative Porenvolumen des $Pd_{\beta\text{-CD}}$ -Aerogels auf $0.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ bestimmt werden. Das Volumen der Mikroporen beträgt dabei $0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, und die von ihnen erzeugte Oberfläche liegt bei $31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Unter der Annahme, dass einige $\beta\text{-CD}$ -Hohlräume nicht für die N_2 -Physisorption zugänglich sind, zeigt das experimentell ermittelte Volumen der Mikroporen eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von $0.06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, welcher sich aus dem Massenanteil des $\beta\text{-Cyclodextrins}$ im Aerogel (44 Gew.-%) ergibt (das Volumen der durch die $\beta\text{-CD}$ -Moleküle gebildeten Hohlräume beträgt $0.14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).^[16]

Ausgehend von einem Netzwerk aus Pd-Nanodrähten mit einem Durchmesser von 3.6 nm und einer Dichte des Palladiums von 12.023 g cm^{-3} , beträgt die Oberfläche des Palladiums 51.8 m^2 je $1 \text{ g } Pd_{\beta\text{-CD}}$. Zur vollständigen Bedeckung dieser abgeschätzten Pd-Oberfläche mit einer Monolage an $\beta\text{-CD}$ -Molekülen wären etwa $0.54 \text{ g } \beta\text{-CD}$ notwendig (der äußere Durchmesser von $\beta\text{-CD}$ beträgt 1.53 nm).^[16] Der ermittelte Massenanteil beträgt jedoch lediglich $0.44 \text{ g } \beta\text{-CD}$ je $1 \text{ g } Pd_{\beta\text{-CD}}$ -Aerogel. Aus dieser vereinfachten Abschätzung lässt sich folgern, dass die Oberfläche des Palladiums nicht vollständig mit $\beta\text{-CD}$ bedeckt ist.

TEM und UV/Vis-Spektroskopie dienten zur Überwachung des Bildungsprozesses des $Pd_{\beta\text{-CD}}$ -Hydrogels (Abbildungen S7 und S8). Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Entstehung des $Pd_{\beta\text{-CD}}$ -Hydrogels vier Entwicklungsstufen umfasst: 1) Bildung der Palladium-Nanopartikel, 2) Aggregation zu kurzen Pd-Nanodrähten, 3) Verknüpfung zu einem zusammenhängenden Nanodrahtnetzwerk und 4) gegebenenfalls die Bildung des Pd-Hydrogels als dreidimensionale Struktur. Diese Ergebnisse aus TEM und UV/Vis-Spektroskopie sind in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen während der verschiedenen Syntheseschritte (Abbildung S9). Kontrollexperimente wie die Reduktion von K_2PdCl_4 mit $NaBH_4$ ohne $\beta\text{-CD}$ (Abbildung S10) lassen vermuten, dass die Bildung des $Pd_{\beta\text{-CD}}$ -Hydrogels aus einem spontanen Anordnungsprozess heraus stattfindet. Die rasch in der Lösung gebildeten Salze erhöhen die Ionenstärke der Reaktionslösung und mindern so die elektrostatische Abstoßung zwischen den zu Beginn vorliegenden Pd-Nanopartikeln. Hinzu kommt eine mögliche Umwandlung der elektrostatischen Abstoßung der Partikel von der isotropen in eine anisotrope Form, was eine schnelle anisotrope Aggregation der kolloidalen Pd-Nanopartikel nach sich zieht. Bei Anwesenheit von $\beta\text{-CD}$ -Molekülen während der Synthese bedecken diese die Oberfläche der Pd-Nanopartikel und führen so zu sterischen Abstoßungskräften, die eine kleinere Partikelgrößenverteilung und eine Verzögerung des Assemblierungsprozesses bewirken. Große Mengen an $\beta\text{-CD}$ -Molekülen begünstigen die Bildung großer Mengen an langen, fusionierten Pd-Nanodrähten, da sie die Dielektrizitätskonstante der Reaktionslösung senken ($\epsilon_{H_2O} = 80.1$, $\epsilon_{\beta\text{-CD}} = 52.0$) und so die Oberflächenladung der Pd-Partikel mindern, wie anhand der Zeta-Potentiale ersichtlich ist ($\xi_{\text{ohne } \beta\text{-CD}} = -26.4 \text{ mV}$, $\xi_{\text{mit } \beta\text{-CD}} = -21.4 \text{ mV}$, gemessen nach 2 h Reaktionszeit).^[17] Zur vollständigen Aufklärung des Bildungsmechanismus der $Pd_{\beta\text{-CD}}$ -Hydrogеле sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

Palladium ist bekannt für seine bemerkenswert hohe Aktivität bei der Elektrooxidation von Ethanol in basischer Lösung.^[18] Die elektrokatalytische Aktivität der nanoporösen $Pd_{\beta\text{-CD}}$ -Aerogele in der Oxidation von Ethanol wurde mithilfe von cyclovoltammetrischen (CV) und chronoamperometrischen Messungen in wässriger 1 M KOH -Lösung bei einer Ethanolkonzentration von 1 mol L^{-1} untersucht (Abbildung 4). Kommerziell erhältliches Palladium auf Kohlenstoffträger wurde zu Vergleichszwecken getestet (Pd/C , 10 Gew.-%). Die jeweilige elektrochemisch aktive Oberfläche

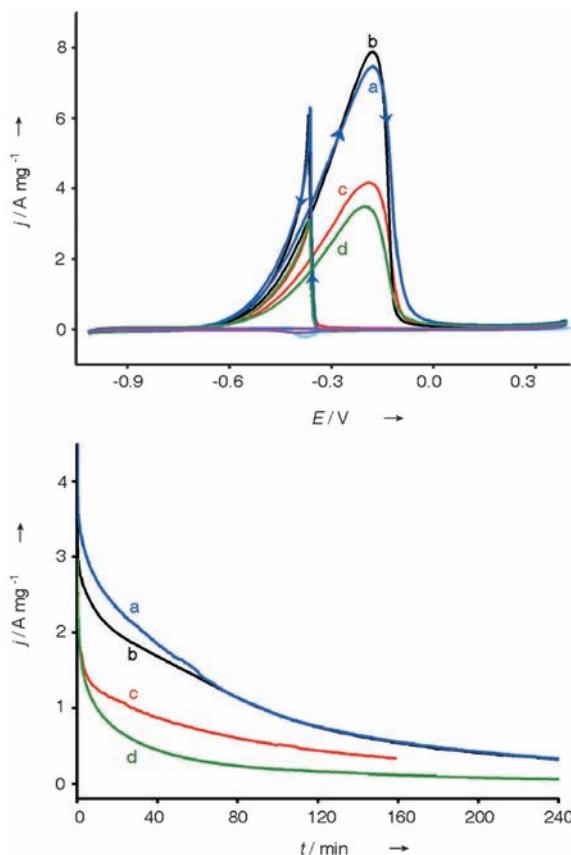


Abbildung 4. Oben: Cyclovoltammogramme (CV) von mit a) $\text{Pd}_{\alpha\text{-CD}}$, b) $\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$, c) $\text{Pd}_{\gamma\text{-CD}}$ -Aerogelen und d) Pd/C modifizierten Elektroden in 1.0 M KOH + 1.0 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in wässriger Lösung im Potentialbereich zwischen -1.0 V–0.4 V (gegen Ag/AgCl, 3 M NaCl). Potentialvorschub: 50 mV s⁻¹. CV der mit $\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$ (hellblau) und Pd/C (magenta) modifizierten Elektroden in wässriger 1.0 M KOH-Lösung. Unten: Chronoamperometrische Kurven für die Elektrooxidation von Ethanol bei -0.3 V an der mit a) $\text{Pd}_{\alpha\text{-CD}}$, b) $\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$, c) $\text{Pd}_{\gamma\text{-CD}}$ -Aerogelen und d) Pd/C modifizierten Elektrode in 1.0 M KOH + 1.0 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in wässriger Lösung. Die Beladung mit Palladium beträgt 20 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

che (ECAO) der mit Pd_{CD} -Aerogel bzw. Pd/C behandelten Elektroden wurde anhand der durch Integration des Reduktionspeaks von $\text{Pd}(\text{OH})_2$ im CV in 0.5 M H_2SO_4 im Bereich von -0.4 V–1.04 V (gegen Ag/AgCl) bestimmten Ladung abgeschätzt (Abbildung S11).^[19] Im Pourbaix-pH-Potentialdiagramm liegt die Grenze für die Bildung von $\text{Pd}(\text{OH})_2$ in einer Lösung mit pH 0 bei 1.04 V, sodass dieser Wert als obere Potentialgrenze für die Messungen gewählt wurde.^[19] Die Berechnung der ECAO basierte auf dem in der Literatur angegebenen Minimalwert für die Ladungsdichte bezogen auf die Bildung einer geschlossenen $\text{Pd}(\text{OH})_2$ -Schicht auf einer charakteristischen Pd -Einkristalloberfläche.^[19] Dieser liegt bei 430 $\mu\text{C cm}^{-2}$, jedoch können mögliche Abweichungen vom angenommenen Zusammenhang zwischen Ladung und Oberfläche eine Überschätzung der ECAO-Werte nach sich ziehen.^[19] Als Ergebnis der Berechnung liegen folgende Werte für die elektrochemisch aktive Oberfläche vor: 98 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ($\text{Pd}_{\alpha\text{-CD}}$), 69 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ($\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$), 51 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ($\text{Pd}_{\gamma\text{-CD}}$) und 57 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Pd/C). Die elektrokatalytischen Aktivitäten für die oxidative Umsetzung von Ethanol wurden für die unter-

suchten Pd_{CD} -Aerogele und den Pd/C -Katalysator aus Abbildung 4a ermittelt. Diese Ergebnisse sowie die Werte einiger in der Literatur beschriebener Pd -Nanomaterialien sind zum Vergleich in Tabelle S1 zusammengefasst. Zudem bietet Abbildung S12 eine vergrößerte und detailliertere Darstellung von Abbildung 4a. In allen Cyclovoltammogrammen der Pd_{CD} - und der Pd/C -Elektroden zeigen sich zwei deutlich ausgeprägte anodische Signale, die charakteristisch für die Elektrooxidation von Alkoholen sind. Hingegen werden in wässriger 1 M KOH-Lösung ohne Ethanol lediglich schwache Signale für die Oxidation/Reduktion von Palladium und die Bildung von Wasserstoff erhalten (Abbildungen 4a und S13). Die Gleichungen S(1)–S(4) verdeutlichen den allgemein anerkannten Mechanismus für die Elektrooxidation von Ethanol in basischer Lösung.^[12, 18c]

Die während des anodischen Scans auftretenden Ströme stehen im Zusammenhang mit der Oxidation des zuvor chemisorbierten Ethanols. Nach Umkehr der Potentialverschiebung kommt es bei Potentialen unterhalb von -0.3 V zu einem sprunghaften Einsetzen eines anodischen Stroms, der auf das Ablösen zuvor nicht vollständig oxidierten Intermediate zurückzuführen ist. Bei Erreichen eines großen Verhältnisses zwischen diesen Signalen $I_{\text{hin}}/I_{\text{rück}}$ kann von einer effizienten Oxidation des Alkohols während des anodischen Scans und einer geringen Akkumulation von kohlenstoffhaltigen Rückständen ausgegangen werden. Die Werte für das $I_{\text{hin}}/I_{\text{rück}}$ -Verhältnis liegen für die $\text{Pd}_{\alpha\text{-CD}}$, $\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$ - und $\text{Pd}_{\gamma\text{-CD}}$ -Aerogele und die Pd/C -Elektrode bei 1.16, 1.28, 1.17 bzw. 1.09. Aufgrund der effizienteren Elektrooxidation des Ethanol und der geringeren Gefahr einer Vergiftung des Katalysators zeigen sich hier die Vorteile der Pd_{CD} -Aerogele.

Die Onset-Potentiale liegen für die Elektroden mit $\text{Pd}_{\alpha\text{-CD}}$, $\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$ und $\text{Pd}_{\gamma\text{-CD}}$ -Aerogelen sowie Pd/C bei -0.802 V, -0.816 V, -0.794 V bzw. -0.746 V. Der negative Versatz von 47–69 mV für die Aerogele im Vergleich zu Pd/C verdeutlicht die Verbesserung in der Kinetik der Elektrooxidation von Ethanol bei Verwendung von Pd_{CD} -Aerogelen. Mit Werten von 7.388 A mg^{-1} Pd , 7.830 A mg^{-1} Pd und 4.119 A mg^{-1} Pd sind die Stromdichten der anodischen Oxidation des Ethanol für die Aerogele $\text{Pd}_{\alpha\text{-CD}}$, $\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$ und $\text{Pd}_{\gamma\text{-CD}}$ bemerkenswert hoch. Im Vergleich zu anderen Pd -Nanomaterialien übersteigen die Stromdichten für $\text{Pd}_{\alpha\text{-CD}}$, $\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$ und $\text{Pd}_{\gamma\text{-CD}}$ -Aerogel-modifizierte Elektroden deutlich die Werte der in Tabelle S1 aufgelisteten trägerfreien Pd -Nanomaterialien sowie die der Pd -Materialien auf Kohlenstoffträger. Ein Vergleich mit den in unserem Test erhaltenen Stromdichten für Pd/C zeigt 2.2- ($\text{Pd}_{\alpha\text{-CD}}$), 2.3- ($\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$) und 1.2-mal ($\text{Pd}_{\gamma\text{-CD}}$) höhere Werte für die Pd -Aerogele. Des Weiteren wurde das Verhältnis zwischen anodischer Stromdichte und der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit anhand von $\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$ -Aerogel und Pd/C untersucht (Abbildung S14). Für die Pd/C -Elektrode zeigte sich bereits ab 5 mV s^{-1} ein lineares Verhalten, bei $\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$ -Aerogel hingegen erst ab 20 mV s^{-1} . Dies belegt einen diffusionskontrollierten Ablauf der Elektrooxidation von Ethanol an Pd/C bei allen untersuchten Vorschubgeschwindigkeiten, wohingegen die $\text{Pd}_{\beta\text{-CD}}$ -Aerogel-Elektrode erst ab einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s^{-1} ein diffusionskontrolliertes Verhalten aufweist.^[20] Die Langzeitstabilität der Pd_{CD} -Aerogele und der Pd/C -

Elektroden wurde mithilfe chronoamperometrischer Messungen in KOH(1M)/C₂H₅OH(1M)-Lösung bei einem Potential von -0.3 V ermittelt (Abbildung 4b). Für alle Elektroden kommt es umgehend zu einem starken Abfall der Stromdichte was auf die Akkumulation stark adsorbiert und hemmend wirkender Intermediate an den aktiven Stellen zurückzuführen ist. Anschließend fällt der gemessene Strom langsam ab und erreicht einen pseudostationären Zustand. Die Pd_{CD}-Aerogele, insbesondere Pd _{α -CD} und Pd _{β -CD}, liefern zu Beginn deutlich höhere Stromdichten und zudem einen langsameren Stromabfall während der Elektrooxidation des Ethanols als dies für die Pd/C-Elektrode der Fall ist. Pd _{α -CD}- und Pd _{β -CD}-Aerogele verhalten sich hinsichtlich der Stromdichten sehr ähnlich und liefern bessere Ergebnisse als Pd _{γ -CD}-Aerogele. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Cyclovoltammetrie. Die Gleichgewichtstromdichten der Pd _{α -CD}- und Pd _{β -CD}-Aerogele wurden zu verschiedenen Zeiten gemessen und waren dabei 3.6- (nach 30 min), 4.7- (nach 2 h) und 5.5-fach (nach 4 h) höher als die Werte der Pd/C-Elektrode. Diese Ergebnisse unterstreichen erneut die Eignung von Pd_{CD}-Aerogelen für die Elektrooxidation von Ethanol aufgrund ihrer höheren katalytische Aktivität und der verbesserten Toleranz gegenüber störenden Intermediaten.^[20,21] Die äußerst hohe elektrokatalytische Aktivität der Pd_{CD}-Aerogele kann der hochporösen, ultrafeinen, trägefreien und nanostrukturierten Netzwerkarchitektur der Aerogele zugeschrieben werden. Im Vergleich zu Pd/C kann die Bildung von irregulären Aggregaten oder Agglomeraten innerhalb der Aerogele vermieden und eine Vielzahl an Meso- und Mikroporen beobachtet werden (Abbildung S15), was die Zugänglichkeit der aktiven Reaktionsstellen verbessert und die Beweglichkeit der Reaktanten erhöht. Des Weiteren bietet die Struktur der Cyclodextrinmoleküle die Möglichkeit, Ethanol zu speichern und so die katalytische Aktivität des Materials durch eine Wirt-Gast-Wechselwirkung zwischen CD und Ethanol zu erhöhen.^[10,22] Es ist bekannt, dass α -CD und β -CD in der Lage sind, Einschlusskomplexe mit Alkoholen, darunter auch Ethanol, einzugehen, wohingegen γ -CD, soweit bekannt, lediglich zur Bildung von Komplexen mit Propanol, nicht jedoch mit Ethanol befähigt ist.^[23] Hierin vermuten wir einen der Gründe für die beobachtete bessere Leistungsfähigkeit von Pd _{α -CD}- und Pd _{β -CD}-Aerogelen gegenüber Pd _{γ -CD}-Aerogelen bei der Oxidation von Ethanol.

Zusammengefasst wurde eine einfache Methode zur Herstellung von Palladium-Aerogelen und deren Modifizierung mit Cyclodextrinen entwickelt. Die Reduktion von K₂PdCl₄ mit NaBH₄ in Gegenwart von α -, β - oder γ -CD führt zur spontanen Bildung von Hydrogelen, wobei keine zusätzlichen Syntheseschritte notwendig sind. Nach überkritischer Trocknung in CO₂ werden Pd-Aerogele erhalten, die sich durch eine hohe elektrokatalytische Aktivität in der Oxidation von Ethanol in alkalischer Lösung auszeichnen. Aerogel-basierte metallische Katalysatoren könnten zahlreiche Anwendungen finden, beispielsweise in besonders leichten Hochleistungsbrennstoffzellen.

Eingegangen am 5. Dezember 2011,
veränderte Fassung am 30. Januar 2012
Online veröffentlicht am 24. April 2012

Stichwörter: Aerogele · Cyclodextrine · Elektrokatalyse · Ethanol · Palladium

- [1] a) S. S. Kistler, *Nature* **1931**, *127*, 741–741; b) H. D. Gesser, P. C. Goswami, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 765–788; c) N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22–47; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22–45; d) D. R. Rolison, B. Dunn, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 963–980.
- [2] a) G. M. Pajonk, *Catal. Today* **1997**, *35*, 319–337; b) S. Wei, D. Wu, X. Shang, R. Fu, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 908–911; c) C. Sotiriou-Leventis, X. Wang, S. Mulik, A. Thangavel, N. Leventis, *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 2285–2298.
- [3] a) J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 397–400; b) A. Eychmüller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4917–4919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4839–4841; c) I. U. Arachchige, S. L. Brock, K. K. Kalebaila, *Comments Inorg. Chem.* **2006**, *27*, 103–126; d) I. U. Arachchige, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7964–7971; e) S. Bag, P. N. Trikalitis, P. J. Chupas, G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Science* **2007**, *317*, 490–493; f) S. Bag, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8366–8376; g) I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 801–809; h) N. Gaponik, A. Wolf, R. Marx, V. Lesnyak, K. Schilling, A. Eychmüller, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4257–4262.
- [4] a) N. Leventis, N. Chandrasekaran, C. Sotiriou-Leventis, A. Mumtaz, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 63–65; b) N. Leventis, N. Chandrasekaran, A. G. Sadekar, C. Sotiriou-Leventis, H. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4576–4577; c) N. Leventis, N. Chandrasekaran, A. G. Sadekar, S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7456–7471.
- [5] N. C. Bigall, A.-K. Herrmann, M. Vogel, M. Rose, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, D. Dorfs, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9911–9915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9731–9734.
- [6] V. Lesnyak, A. Wolf, A. Dubavik, L. Borchardt, S. V. Voitkhovich, N. Gaponik, S. Kaskel, A. Eychmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13413–13420.
- [7] a) B. C. Tappan, S. A. Steiner III, E. P. Luther, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4648–4669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4544–4565; b) S. Cherevko, N. Kulyk, C.-H. Chung, *Nanoscale* **2012**, *4*, 103–105.
- [8] K. S. Krishna, C. S. S. Sandeep, R. Philip, M. Eswaramoorthy, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2681–2688.
- [9] a) G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 782–817; b) K. Uekama, F. Hirayama, T. Irie, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2045–2076; c) W. Liu, Y. Zhang, X. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4973–4980.
- [10] K. Mori, N. Yoshioka, Y. Kondo, T. Takeuchi, H. Yamashita, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1337–1342.
- [11] X. Huang, S. Tang, X. Mu, Y. Dai, G. Chen, Z. Zhou, F. Ruan, Z. Yang, N. Zheng, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 28–32.
- [12] F. Ksar, G. Surendran, L. Ramos, B. Keita, L. Nadjo, E. Prouzet, P. Beaunier, A. Hagege, F. Audonnet, H. Remita, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1612–1617.
- [13] A. Halder, S. Patra, B. Viswanath, N. Munichandraiah, N. Ravishankar, *Nanoscale* **2011**, *3*, 725–730.
- [14] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [15] S. Polarz, B. Smarsly, L. Bronstein, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4549–4553; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4417–4421.

- [16] J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743–1753.
- [17] a) H. Zhang, D. Wang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4048–4051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3984–3987; b) J. Xie, Q. Zhang, J. Y. Lee, D. I. C. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17158–17162.
- [18] a) E. Antolini, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 915–931; b) E. Antolini, E. R. Gonzalez, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3431–3450; c) C. Bianchini, P. K. Shen, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4183–4206.
- [19] a) M. J. N. Pourbaix, J. Van Muylder, N. de Zoubov, *Platinum Met. Rev.* **1959**, *3*, 100–106; b) L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. Lu, H. D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 602–608.
- [20] F. Hu, X. Cui, W. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20284–20289.
-
- [21] a) C. Xu, L. Cheng, P. Shen, Y. Liu, *Electrochim. Commun.* **2007**, *9*, 997–1001; b) F. Ksar, L. Ramos, B. Keita, L. Nadjo, P. Beaunier, H. Remita, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3677–3683.
- [22] a) T. Aree, N. Chaichit, *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 1581–1589; b) J. N. Spencer, J. DeGarmo, I. M. Paul, Q. He, X. Ke, Z. Wu, C. H. Yoder, S. Chen, J. E. Mihalick, *J. Solution Chem.* **1995**, *24*, 601–609; c) T. Aree, N. Chaichit, *Carbohydr. Res.* **2008**, *343*, 2285–2291; d) J. Pitha, T. Hoshino, *Int. J. Pharm.* **1992**, *80*, 243–251; e) Y. Matsui, K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2808–2814.
- [23] a) J. Ding, T. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 731–738; b) K. Lindner, W. Saenger, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1980**, *92*, 933–938.