

# Über die Zugänglichkeit zu geordneten porösen Molybdänoxycarbid/Kohlenstoff-Nanokompositen\*\*

Thomas Lunkenbein, Dirk Rosenthal, Torsten Otremba, Frank Girgsdies, Zihui Li, Hiroaki Sai, Carina Bojer, Gudrun Auffermann, Ulrich Wiesner und Josef Breu\*

Bisher wird die heterogene Katalyse von Metallen, Metalloxiden und Metallsulfiden dominiert.<sup>[1]</sup> Der Bedarf an immer komplexeren, effizienteren und wirtschaftlicheren Prozessen erfordert allerdings alternative Katalysatoren. Beispielsweise gibt es in der industriellen Katalyse ein wachsendes Interesse, die seltenen und teuren Edelmetallkatalysatoren gegen preiswerte und gut verfügbare Übergangsmetallcarbide (ÜMCs) zu ersetzen. Diese Bestrebungen haben inzwischen auch in der Grundlagenforschung zu einem wachsenden Interesse an ÜMCs geführt. So zeigten z. B. Levy und Boudart, dass die Kombination aus Gruppe-VI-Übergangsmetallen und Kohlenstoff hinsichtlich Aktivität, Selektivität und Vergiftungsanfälligkeit durchaus mit Platin konkurrieren kann.<sup>[1,2]</sup> Als Katalysatoren finden ÜMCs vor allem bei der C-H-Aktivierung von Kohlenwasserstoffen (z. B. bei Hydrierungen, Dehydrierungen oder Hydrogenolysen) Verwendung.<sup>[3]</sup>

Mit den herkömmlichen Carbidisierungsmethoden gelingt die Herstellung von ÜMCs mit großer spezifischer Oberfläche allerdings nur schwer. Die etablierten Syntheseprozesse, die von metallurgischen Prozessen abgeleitet wurden, sehen eine Umsetzung der Metalle mit Kohlenstoff bei Temperaturen über 1200 °C vor.<sup>[4]</sup> Dies führt zwangsläufig zu dichten Volumenphasen mit geringer spezifischer Oberfläche und mittelmäßiger katalytischer Aktivität. Um das tatsächliche katalytische Potenzial solcher ÜMCs abgreifen zu können, muss ein geeigneter Syntheseweg zur Herstellung von nanoskopischen ÜMCs mit großer spezifischer Oberflä-

che und großen Porenvolumina entwickelt werden.<sup>[5]</sup> Zugänglichkeit und die Konzentration aktiver Zentren solcher Materialien wurden durch CO-Chemisorption bestimmt, und typischerweise wurden CO-Kapazitäten zwischen 178 und 950  $\mu\text{mol g}^{-1}$  gemessen.<sup>[6]</sup> Die Herstellung von ÜMCs mit großer spezifischer Oberfläche kann über temperaturgesteuerte Reduktion,<sup>[6]</sup> Hochtemperaturzersetzung<sup>[7]</sup> oder carbothermische Reduktion<sup>[8]</sup> erfolgen. Zwar machen diese Synthesemethoden katalytisch aktive ÜMCs mit großer Oberfläche zugänglich,<sup>[9]</sup> diese verfügen dann aber nicht über ein einheitliches und geordnetes Porensystem, das einen optimierten Stofftransport ermöglichen würde.<sup>[10]</sup>

Es gibt kaum Syntheserouten, mit denen ÜMCs unter Verwendung von anorganischen oder organischen Templaten auf der Mesoskala angeordnet werden können. Grundsätzlich wird zwischen der Verwendung von Exotemplaten und Endotemplaten unterschieden. So wurden mesoporöse ÜMCs über die Exotemplatmethode synthetisiert, wobei Polyoxometallate (POMs) in mesoporöses Siliciumdioxid eingelagert und anschließend durch eine externe Kohlenstoffquelle wie CO oder  $\text{CH}_4$  carbidiert wurden.<sup>[11]</sup> Mithilfe der Endotemplatmethode konnten aus stabilisierten Suspensionen von vorab synthetisierten  $\text{ÜMO}_x$ -Nanopartikeln unter Verwendung von Pluronic als Template und anschließender carbothermischer Reduktion geordnete mikro-/mesoporöse ÜMC/Kohlenstoff(ÜMC/C)-Nanokomposite hergestellt werden, die ein Porenvolumen von 0.43–0.49  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  aufwiesen.<sup>[12]</sup> Hierbei müssen aber für eine erfolgreiche Carbidisierung

[\*] Dipl.-Chem. T. Lunkenbein, B. Sc. C. Bojer, Prof. Dr. J. Breu  
Anorganische Chemie I  
Universität Bayreuth  
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)  
E-Mail: josef.breu@uni-bayreuth.de  
Homepage: <http://www.ac1.uni-bayreuth.de>

Dr. D. Rosenthal, Dr. F. Girgsdies  
Anorganische Chemie  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

Z. Li, H. Sai, Prof. Dr. U. Wiesner  
Materials Science & Engineering  
Cornell University  
Ithaca, NY 14853 (USA)

T. Otremba  
Institut für Chemie  
Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 124  
10623 Berlin (Deutschland)

Dr. G. Auffermann  
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe  
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG innerhalb des SFB 840 (Projekt A7) unterstützt. T.L. dankt der internationalen Graduiertenschule des ENB Structures, Reactivity and Properties of Metal Oxides für die Mitgliedschaft. Z.L. wurde vom „U.S. Department of Homeland Security (Cooperative Agreement Number 2009-ST-108-LR0004)“ unterstützt. H.S. erhielt Unterstützung von der NSF (Nr. DMR-1120296). Die Röntgengeräteausstattung wurde vom Department of Energy (Fördernr. DEFG-02-97ER62443) unterstützt. CHESS wurde gefördert von NSF und NIH-NIGMS (DMR-0225180). Wir danken Prof. Sol Gruner (Department of Physics, Cornell University) für die Erlaubnis, SAXS-Kurven in seinen Laboratorien zu messen, Prof. Rüdiger Kniep für die Unterstützung mit der Elementaranalyse, Prof. Axel H. E. Müller für den leichten Zugang zu seinen Polymerisationsreaktoren, Dr. Andrey Tarasov für eine TGA-Messung sowie Klaus Friedel-Ortega, Dr. Annette Trunschke und Prof. Robert Schlögl für fruchtbare Diskussionen und Unterstützung mit Ofen und TEM-Ausrüstung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206183> zu finden.

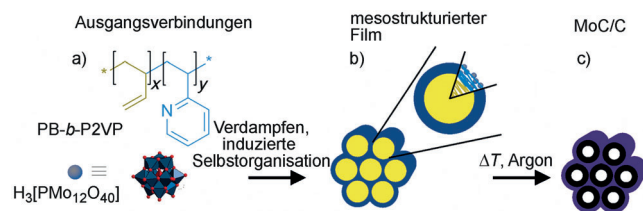
externe Kohlenstoffquellen eingesetzt werden und/oder zusätzliche Nachbehandlungsschritte erfolgen. Somit sind diese Prozesse sehr komplex.

Außer für katalytische Anwendungen eignen sich hierarchisch-poröse ÜMC/C-Nanokomposite (mit Mikroporen in den Wänden von Mesoporen) auch hervorragend als Vorstufen für Superkondensatormaterialien.<sup>[12d]</sup> Die geordneten mesoporösen Kanäle ermöglichen hierbei eine einfachere Penetration des Elektrolyten in das Material und fördern somit seinen Transport. Porosität ist hierbei ein wesentliches Kriterium für hocheffiziente Kondensatoren. Gleichzeitig bieten Mikroporen in den Wänden der Mesoporen zusätzlichen Raum zur Ladungsspeicherung.<sup>[13]</sup>

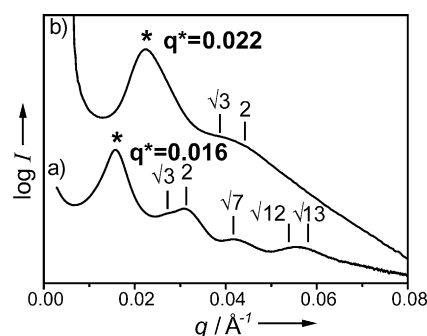
ÜMC/C-Nanokomposite sind gegenüber reinen ÜMCs nicht nur in der Ladungsspeicherung überlegen, sondern können auch höhere katalytische Aktivität und Stabilität aufweisen.<sup>[14]</sup> Die Entwicklung eines Verfahrens, das direkt zu mesoporösen ÜMC/C-Nanokompositen mit ÜMC-Wänden, hoher Porosität sowie einheitlichen und zugänglichen Poren führt, ist daher höchst erstrebenswert.

Hier beschreiben wir eine direkte Syntheseroute hin zu hexagonal geordneten, mesoporösen Molybdänoxycarbid/Kohlenstoff(MoC/C)-Nanokompositen unter Verwendung eines Endotemplats und anschließender carbothemischer Reduktion in Inertatmosphäre. Molybdatophosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ;  $\text{H}_3\text{PMo}$ ) wurde als Molybdänvorstufe verwendet. Als strukturdirigierendes Agens (SDA) fand Poly(butadien)-*block*-poly(2-vinylpyridin) (PB-*b*-P2VP) Verwendung, das einen verhältnismäßig hohen Anteil an  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufweist und gleichzeitig als Kohlenstoffquelle bei der Carbidisierung fungiert. Wir werden später sehen, dass der Schlüssel zur Herstellung mesoporöser Materialien ohne Verlust der durch das Blockcopolymer vorherbestimmten Mesostuktur in der ungewöhnlichen hohen Pyrolysetemperatur über  $700^\circ\text{C}$  liegt.

Das Syntheschema ist in Schema 1 zusammengefasst. Das Blockcopolymer PB-*b*-P2VP ( $30\text{ kg mol}^{-1}$ , 26 Gew.-% P2VP, PDI 1.02) und das Hybridmaterial wurden wie in den Hintergrundinformationen beschrieben synthetisiert. Die strukturelle Charakterisierung der mesostrukturierten PB-*b*-P2VP/ $\text{H}_3\text{PMo}$ -Nanokomposite erfolgte mithilfe von Kleinkwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) (Abbildung 1). In Abbildung 1a sind die erwarteten Signalpositionen für Bragg-Reflexe höherer Ordnung eines hexagonalen Gitters eingezeichnet, das um das Maximum erster Ordnung zentriert

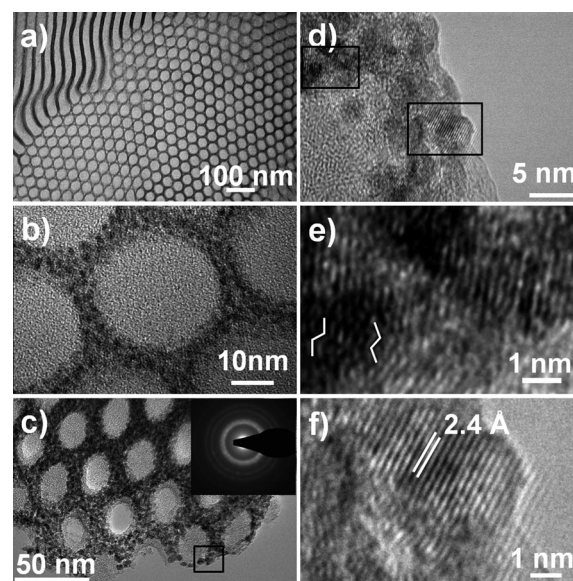


**Schema 1.** Synthese von MoC/C: a) Chemische Struktur von PB-*b*-P2VP (oben) und  $\text{H}_3\text{PMo}$  (unten).  $x$  und  $y$  geben den Polymerisationsgrad (DP) der PB- ( $x=411$ ) und P2VP-Einheiten ( $y=75$ ) an. b) Inverse hexagonale Mesophase, die nach Verdampfen des Lösungsmittels erhalten wird. c) MoC/C mit intakter Mesostruktur nach thermischer Behandlung ( $740^\circ\text{C}$ ) unter Argon.



**Abbildung 1.** SAXS-Kurven von a) synthetisiertem PB-*b*-P2VP/ $\text{H}_3\text{PMo}$ -Nanokomposit und b) MoC/C. Erwartete Signalpositionen für hexagonale Gitter sind durch vertikale Linien angezeigt.

wurde. Die Signale treten bei Winkelpositionen auf, die den Verhältnissen  $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}:3:\sqrt{12}:\sqrt{13}$  entsprechen, was auf hexagonal geordnete Zylinder schließen lässt. Der entsprechende Abstand ( $d_{10}$ ) beträgt 39 nm. Des Weiteren bestätigen Hellfeld-TEM-Aufnahmen (TEM = Transmissionselektronenmikroskopie) die hexagonale Mesostuktur (Abbildung 2a,b). Die TEM-Bilder zeigen eine invers hexagonale Mesostuktur der PB-*b*-P2VP/ $\text{H}_3\text{PMo}$ -Nanokomposite mit einem PB-Porendurchmesser von  $(27.0 \pm 1.6)$  nm und einer Wandstärke von  $(9.0 \pm 1.1)$  nm. Im hochauflösten (HR)-TEM Bild (Abbildung 2b) erkennt man gut dispergierte  $\text{H}_3\text{PMo}$ -Einheiten, die selektiv in die P2VP-Wände eingelagert wurden. Der Durchmesser der monodispersen dunklen



**Abbildung 2.** Repräsentative Hellfeld-TEM-Aufnahmen von PB-*b*-P2VP/ $\text{H}_3\text{PMo}$ -Nanokompositen (a und b) und MoC/C bei verschiedenen Vergrößerungen (c–f). Der Einschub in (c) zeigt ein SAED-Muster, das nanokristallines  $\text{MoO}_3$  anzeigt. (d) ist die Vergrößerung des in (c) schwarz eingerahmten Bereiches. Die in (d) schwarz eingerahmten Bereiche sind wiederum in den HR-TEM-Aufnahmen [oben: (e), unten: (f)] vergrößert. (e) zeigt eine Zickzack-artige Anordnung der Fehlstellen in  $\text{MoO}_3$ , entlang der  $[010]$ -Achse. (f) zeigt eine HR-TEM-Aufnahme eines einzelnen Nanokristalls. Der Abstand von  $2.4\text{ \AA}$  stimmt mit der  $(111)$ -Ebene von  $\text{MoO}_3$  überein.

Punkte liegt bei ca. 1.2 nm, was mit dem Durchmesser der  $\text{H}_3\text{PMo}$ -Cluster (1.1 nm) übereinstimmt.<sup>[15]</sup> Das hergestellte mesostrukturierte Hybridmaterial ist röntgenamorph (Abbildung SI3b in den Hintergrundinformationen), was ebenso auf die gute Dispergierung der  $\text{H}_3\text{PMo}$ -Einheiten in der Polymermatrix zurückgeführt werden kann.

Auf die Katalyseeigenschaft der hexagonal geordneten PB-*b*-P2VP/ $\text{H}_3\text{PMo}$ -Nanokomposite kann nur zurückgegriffen werden, wenn das Material in mesoporöses POM unter Erhaltung der Mesostruktur umgewandelt werden kann, was aus den folgenden bekannten Gründen nicht trivial ist: Im Unterschied zu nanokristallinem Rutil neigen Keggin-POMs kaum zur Bildung von kovalenten Bindungen zu benachbarten Einheiten unter Kondensation von Hydroxygruppen. Bei Keggin-POMs sind die verbrückenden und verhältnismäßig weit von der Oberfläche entfernten Sauerstoffatome am stärksten basisch. Folglich kann sich bei der Pyrolyse der Hybridmaterialien kein rigides anorganisches Netzwerk aufbauen, das einen Kollaps der Mesostruktur verhindern könnte. Das Problem lässt sich auch nicht durch die Verwendung von Isopolysäuren des Molybdäns lösen, weil sich dann schon bei relativ tiefen Temperaturen durch Gasphasensintern mikrometergroße  $\text{MoO}_3$ -Kristalle bilden, die wiederum die Mesostruktur zerstören. Die Herstellung von geordneten und mesoporösen Molybdänverbindungen erweist sich damit als schwierig.

In Einklang mit diesen Überlegungen scheiterten unsere Versuche, mesoporöse Materialien durch Erhitzen bei unter 700 °C zu erhalten. Pyrolysiert man unterhalb dieser Temperatur, verhindert der in situ gebildete, rigide Kohlenstoff den Zugang zu den Mesoporen. Erst durch eine Temperaturerhöhung konnten die hergestellten Nanokomposite in poröse Materialien ohne Verlust der Mesostruktur umgewandelt werden. Zur Aufklärung der hier ablaufenden chemischen Vorgänge wurden die mesostrukturierten PB-*b*-P2VP/ $\text{H}_3\text{PMo}$ -Nanokomposite durch Thermogravimetrie, gekoppelt mit der Massenspektrometrie (TGA-MS), in Heliumatmosphäre analysiert (Abbildung SI4 der Hintergrundinformationen). Die TG-Messungen zeigen unter 700 °C einen nahezu kontinuierlichen Massenverlust, während bei einer Temperatur über 700 °C ein steiler Abfall in der TG-Kurve (ca. 17 Gew.-%) erkennbar ist. Der Massenverlust unter 700 °C ist auf die Pyrolyse des Diblockcopolymers und die Bildung des rigiden Kohlenstoffgerüsts zurückzuführen.<sup>[16]</sup> Bei Temperaturen über 700 °C zeigt die MS-Analyse, dass CO und  $\text{CO}_2$  freigesetzt werden, was die Reduktion von Molybdänoxid durch Kohlenstoff zu einem Carbidgebiet anzeigt.<sup>[4]</sup>

Während des Erhitzens finden folgende Prozesse statt: Der  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoff wird zu einem rigiden Kohlenstoffgerüst umgewandelt, die  $\text{H}_3\text{PMo}$ -Cluster zersetzen sich, und Teile des kohlenstoffhaltigen Materials reagieren mit dem Molybdän zu Molybdäncarbiden. Außerdem zeigt die Elementaranalyse EA, dass der Phosphor im entstehenden MoC/C-Nanokomposit (Tabelle SI1 der Hintergrundinformationen) verbleibt. Dies lässt sich auch röntgendiffraktometrisch nachweisen, wenn das Material 100 min bei noch höherer Temperatur (800 °C) getempert wird, wodurch dann  $\text{Mo}_3\text{P}$  kristallisiert.

Für die Herstellung von mesoporösen Materialien wurde das invers hexagonal geordnete PB-*b*-P2VP/ $\text{H}_3\text{PMo}$ -Nanokomposit unter Argon in einem Rohrofen erhitzt. Die folgenden Daten beziehen sich auf ein Komposit, das bei 740 °C pyrolysiert wurde. Wie wir zeigen werden, bilden die in situ entstandenen Carbide-Nanokristalle bei dieser Temperatur eine sich durchdringende Mikrostruktur, die zusammen mit dem rigiden Kohlenstoffgerüst einen Kollaps der Mesostruktur verhindert.

Die Erhaltung der Mesostruktur der MoC/C-Nanokomposite wurde durch unterschiedliche Charakterisierungsmethoden bestätigt. SAXS-Messungen (Abbildung 1b) der erhitzten Komposite zeigen ein Maximum erster Ordnung, das mit einem *d*-Abstand von 28.6 nm korreliert, und einen breiten Reflex höherer Ordnung, der eine gewisse Fernordnung innerhalb dieses Materials bescheinigt. Die für ein hexagonales Gitter erwarteten Reflexe höherer Ordnung bei Winkelpositionen von  $\sqrt{3}$  und 2 des Maximums erster Ordnung sind in Abbildung 1b gekennzeichnet. Unter der Annahme eines hexagonalen Gitters deutet die Verschiebung des primären 10-Reflexes zu höheren Werten des Streuvektors *q* auf eine Verkleinerung der Zellparameter um 28 % hin. Die Beibehaltung der hexagonalen Mesostruktur wurde durch TEM-Aufnahmen (Abbildung 2c–f) bestätigt.

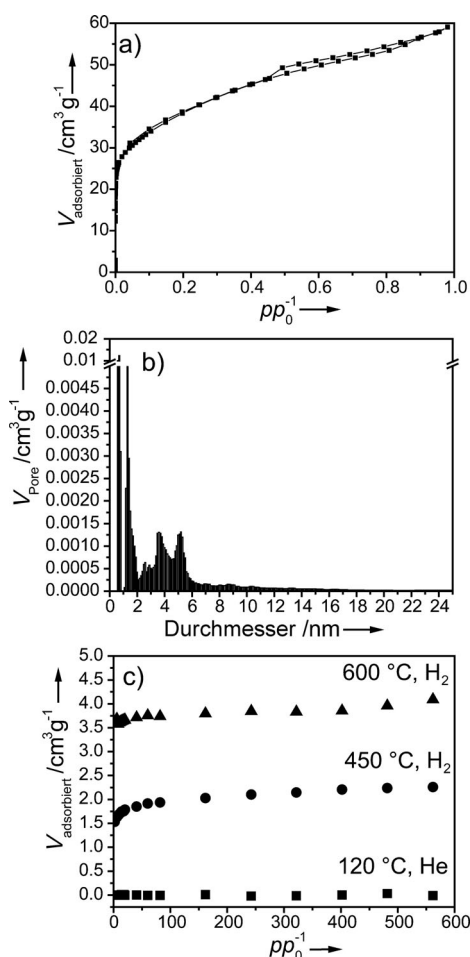
Die TEM-Aufnahmen von MoC/C zeigen eine wohldefinierte, zweidimensionale, hexagonale Mesostruktur (Abbildung 2c) mit einem Porendurchmesser von  $(19.3 \pm 4.0)$  nm und einer Wandstärke von  $(13.1 \pm 1.6)$  nm. Diese Werte stimmen mit den Befunden aus den SAXS-Messungen (28.6 nm) überein. Des Weiteren zeigen diese Aufnahmen Carbidnanokristalle mit enger Partikelverteilung, die in der Kohlenstoffmatrix gut dispergiert sind und einen mittleren Durchmesser von ungefähr 4 nm aufweisen. Während der thermischen Zersetzung der in der P2VP-Matrix statistisch verteilten  $\text{H}_3\text{PMo}$ -Einheiten wird eine Vielzahl an Carbidekeimen gebildet, was zu verhältnismäßig kleinen Partikeln führt. Auch das in situ gebildete Kohlenstoffgerüst, das den Kollaps der Mesostruktur während des Erhitzens verhindert und gleichzeitig für die Carbidgebildung verantwortlich ist, kann innerhalb der Poren und um die Wände herum auf den TEM-Bildern erkannt werden (Abbildung SI5 der Hintergrundinformationen).

Pulverdiffraktometrische (PXRD-)Untersuchungen der erhitzten Nanokomposite zeigten zwei breite Reflexe bei 37° und 43° in 2 $\theta$  (Abbildungen SI3c und SI6a der Hintergrundinformationen). Die Reflexe sind den (111)- und (200)-Netzebenen eines kubisch-flächenzentrierten (fcc)-Gitters von  $\text{MoC}_{1-x}$  oder Molybdänoxycarbid ( $\text{MoO}_x\text{C}_y$ ) zuzuordnen. Die Bildung einer Carbidspezies des fcc-Typs konnte unabhängig durch das Elektronenbeugungsmuster (SAED; Einschub in Abbildung 2c) bestätigt werden. Oxy-carbide weisen in der Röntgenbeugung ähnliche Reflexe wie fcc- $\text{MoC}_{1-x}$  auf.<sup>[17]</sup> Abbildung 2f zeigt eine HR-TEM-Aufnahme von einem einzelnen Nanokristall. Der Netzebenenabstand von 2.4 Å stimmt sowohl mit der (111)-Ebene von  $\text{MoC}_{1-x}$  als auch mit der von  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  überein. Um die Carbidgephase zuzuordnen zu können, wurden unterschiedliche analytische Methoden wie EA, TGA-MS in einer Wasserstoff/Argon-Mischung (95:5 v/v) und HR-TEM-Aufnahmen von MoC/C



herangezogen. Für eine Oxycarbidspezies sprechen die nicht unerheblichen Mengen an Sauerstoff (EA; Tabelle S1 der Hintergrundinformationen) und die gleichzeitige Freisetzung von CO und CH<sub>4</sub> während der TGA-Messung (zusätzlicher Masseverlust von 6 Gew.-%; Abbildung SI7 der Hintergrundinformationen). Zusätzlich sind in der HR-TEM-Aufnahme Zickzack-artige Strukturen erkennbar (Abbildung 2e), die bekanntermaßen durch atomare Fehlstellen in der [010]-Achse der kristallinen MoO<sub>3</sub>C<sub>y</sub>-Phase verursacht werden.<sup>[18]</sup>

N<sub>2</sub>-Physisorptionsmessungen (Abbildung 3a) des porösen MoC/C zeigen eine Typ-I-Isotherme mit einer Typ-H4-Hysterese. Unter Anwendung der BET-Gleichung lässt sich eine spezifische Oberfläche von 133 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ermitteln. Da Mikroporen in der Probe vorhanden waren, wurden die von Rouquerol et al. empfohlenen Regeln für die Bestimmung der BET-Oberfläche angewendet.<sup>[19]</sup> Für die Berechnung der Porengrößenverteilung und Porenvolumina wurde die Non-Local-Dichtefunktionaltheorie (NLDFT; Verwendung des Moduls für Spalt/zylindrische Poren) zugrunde gelegt. Die



**Abbildung 3.** a) N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme von MoC/C. b) NLDFT-Analyse der N<sub>2</sub>-Physisorptionsisotherme zur Bestimmung der Mikro- und Mesoporenverteilung von MoC/C. c) Chemisorptionskurve der irreversiblen CO-Aufnahme nach verschiedenen Vorbehandlungen: in He-Atmosphäre bei 120 °C (Quadrat), in reiner H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 450 °C (Kreise) und in reiner H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 600 °C (Dreiecke). Die Haltezeit der Temperatur betrug jeweils 2 h.

NLDFT-Berechnung der Stickstoff-Physisorptionsisothermen zeigt sowohl Mikro- als auch Mesoporen für das MoC/C-Nanokomposit (Abbildung 3b). Das geschätzte kumulative Porenvolumen beträgt 0.085 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Etwa die Hälfte des Gesamtvolumens (0.043 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>) ist auf Mikroporen zurückzuführen (Abbildung SI8 der Hintergrundinformationen). Vier Häufigkeitsmaxima bei Durchmessern von 0.68, 1.27, 3.79 und 5.30 nm sind auszumachen, wobei die Signale der Mikroporen wahrscheinlich auf Löcher im Kohlenstoffgerüst zurückzuführen sind. Auf den ersten Blick lassen die TEM-Aufnahmen eigentlich auf eine gleichmäßige Porengrößenverteilung der Mesoporen im Bereich von 19.3 nm schließen, bei der Physisorption fällt die Porengrößenverteilung jedoch bereits jenseits von 5.3 nm stark ab. Nur ein sehr kleines Porenvolumen füllt den Bereich bis zum Maximum von 17.5 nm aus. Wie bereits in den TEM-Bildern (Abbildung 2c und Abbildung SI5 der Hintergrundinformationen) ersichtlich, sind die Wände von einem amorphen Kohlenstoffgerüst umgeben. Dies beschränkt wiederum die Größe der Poren und blockiert teilweise die Hohlräume. Die hierarchische Porenstruktur, bei der sich die Mikroporen in den Wänden der Mesoporen befinden, führt trotzdem zu einer großen spezifischen Oberfläche.

Der rigide Kohlenstoff um die Wände wurde weiterhin auch durch Raman-Messungen nachgewiesen (Abbildung SI9 der Hintergrundinformationen). Das starre Kohlenstoffgerüst bettet nicht nur die Vielzahl der MoO<sub>3</sub>C<sub>y</sub>-Nanokristalle ein, sondern stabilisiert auch die hexagonale Anordnung der Mesoporen. Allerdings werden die Molybdän-oxycarbidzentren durch die Barrierewirkung des Kohlenstoffgerüsts passiviert, und der Zugang zu den reaktiven Zentren wird blockiert. Dies wurde durch Chemisorptionsexperimente (Abbildung 3c) nachgewiesen. Nach Vorbehandlung des MoC/C in He-Atmosphäre konnte keine CO-Aufnahme beobachtet werden (Abbildung 3c, Quadrate). Erhitzen der Komposite in reiner Wasserstoffatmosphäre bei 450 °C (Abbildung 3d, Kreise) oder 600 °C (Abbildung 3c, Dreiecke) führt dann jedoch zu einer irreversiblen CO-Aufnahme von 84 bzw. 165 μmolg<sup>-1</sup>. Hydrierung und partielle Entfernung des die Oberfläche der Carbide bedeckenden Kohlenstoffs erleichtern offenbar die Diffusion und ermöglichen dann die Adsorption von CO. Somit führt die Umsetzung mit H<sub>2</sub> zu einer Änderung der Chemisorptionseigenschaften des Materials, wobei gleichzeitig die Oxycarbidoberfläche unter Bildung von Mo<sub>2</sub>C (Abbildung SI6AB der Hintergrundinformationen) partiell reduziert wird und die Porengeometrie (Abbildung SI10 der Hintergrundinformationen) leicht verändert wird.

Laut TEM-Aufnahmen bleibt die Mesostruktur nach der Wasserstoffbehandlung (Abbildung SI6b der Hintergrundinformationen) erhalten. Daher könnte eine Vorbehandlung in reduktiver Atmosphäre ein geeigneter Weg sein, um die Carbidpartikel zugänglich zu machen und diese für katalytische Anwendungen zu aktivieren. Zur Untermauerung dieser These wurde das aktivierte MoC/C-Komposit als potenzieller Katalysator für die NH<sub>3</sub>-Zersetzung getestet. Diese ersten Tests zeigten eine katalytische Aktivität von MoC/C bei der Zersetzung von NH<sub>3</sub> (Abbildung SI11 der Hintergrundinformationen). Die Aktivierungsenergie wurde zu

156 kJ mol<sup>-1</sup> (Abbildung SI11b der Hintergrundinformationen) bestimmt. Dieser Wert stimmt mit bereits berichteten Werten für Molybdäncarbide (151 kJ mol<sup>-1</sup>) überein.<sup>[20]</sup>

Wir haben einen direkten Weg für die Herstellung von mesoporösen MoC/C-Nanokompositen durch einfaches Erhitzen (> 700 °C) der hexagonal geordneten Diblockcopolymer/Heteropolysäure-Nanokomposite in Argonatmosphäre entwickelt. Das Diblockcopolymer fungiert dabei als SDA und gleichzeitig als Kohlenstoffquelle. Die H<sub>3</sub>PMo-Einheiten können so leicht in nanokristallines MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, das in einer porösen Kohlenstoffmatrix eingebettet ist, umgewandelt werden. Die resultierenden MoC/C-Nanokomposite sind invers hexagonal geordnet und haben eine hierarchische Porenstruktur sowie eine große Oberfläche. Die nanokristalline MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>-Phase kann durch Vorbehandlung in H<sub>2</sub> aktiviert werden. MoC/C-Nanokomposite zeigen nicht nur Aktivität in der Katalyse, wie für die Zersetzung von NH<sub>3</sub> gezeigt, sondern eignen sich dank ihrer hierarchischen Porenstruktur auch für Anwendungen wie Superkondensatoren.

Eingegangen am 1. August 2012

Online veröffentlicht am 9. November 2012

**Stichwörter:** Carbide · Heterogene Katalyse · Physisorption · Polyoxometallate · Selbstorganisation

- [1] A. M. Alexander, J. S. J. Hargreaves, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4388–4401.
- [2] R. B. Levy, M. Boudart, *Science* **1973**, 181, 547–549.
- [3] a) H. H. Hwu, J. G. Chen, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 185–212; b) J. G. Chen, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1477–1498.
- [4] A. Hanif, T. Xiao, A. P. E. York, J. Sloan, M. L. H. Green, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1009–1015.
- [5] C. Giordano, C. Erpen, W. Yao, M. Antonietti, *Nano Lett.* **2008**, 8, 4659–4663.
- [6] a) J. S. Lee, S. T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* **1987**, 106, 125–133; b) J. S. Lee, L. Volpe, F. H. Riberio, M. Boudart, *J. Catal.* **1988**, 112, 44–53.
- [7] H. Preiss, B. Meyer, C. Olschewski, *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 713–722.
- [8] M. J. Ledoux, S. Hantzer, C. P. Huu, J. Guille, M. P. Desaneaux, *J. Catal.* **1988**, 114, 176–185.
- [9] a) T. Xiao, H. Wang, J. Da, K. S. Coleman, M. L. H. Green, *J. Catal.* **2002**, 211, 183–191; b) M. A. Ecomier, K. Wilson, A. F. Lee, *J. Catal.* **2003**, 215, 57–65.
- [10] a) D. L. Li, H. S. Zhou, I. Honma, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 65–72; b) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3290–3328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216–3251; c) M. C. Orilall, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 520–535; d) F. Schüth, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3730–3750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3604–3622; e) M. Hartmann, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6004–6006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5880–5882.
- [11] a) X. Cui, H. Li, L. Guo, D. He, H. Chen, J. Shi, *Dalton Trans.* **2008**, 6435–6440; b) Z. Wu, Y. Yang, D. Gu, Q. Li, D. Feng, Z. Chen, B. Tu, P. A. Webley, D. Zhao, *Small* **2009**, 5, 2738–2749.
- [12] a) J. Han, J. Duan, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, *ChemSusChem* **2012**, 5, 727–733; b) C. H. Huang, D. Gu, D. Zhao, R. A. Doong, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1760–1767; c) T. Yu, Y. Deng, L. Wang, R. Liu, L. Zhang, B. Tu, D. Zhao, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2301–2306; d) H. J. Liu, J. Wang, C. X. Wang, Y. Y. Xia, *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 1101–1108.
- [13] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science* **2006**, 313, 1760–1763.
- [14] J. Sun, M. Zheng, X. Wang, A. Wang, R. Cheng, T. Li, T. Zhang, *Catal. Lett.* **2008**, 123, 150–155.
- [15] A. Stein, M. Fendorf, T. P. Jarvie, K. T. Müller, A. J. Benesi, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 304–313.
- [16] J. Lee, M. C. Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. Disalvo, U. Wiesner, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 222–228.
- [17] T. C. Xiao, A. P. E. York, V. C. Williams, H. Al Megren, A. Hanif, X. y. Zhou, M. L. H. Green, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3896–3905.
- [18] S. T. Oyama, C. Delporte, C. Pham-Huu, M. J. Ledoux, *Chem. Lett.* **1997**, 949–950.
- [19] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol in *Studies in Surface Science and Catalysis Characterization of Porous Solids VII Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII)*, Aix-en-Provence, Frankreich, 26.–28. Mai 2005 (Hrsg.: P. L. Llewellyn), Elsevier, Amsterdam, **2007**, S. 49–56.
- [20] C. Jeong-Gil, *J. Catal.* **1999**, 182, 104–116.