

# 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 dominiert von Metallen, Metalloxiden und Metallsulfiden.<sup>[1]</sup> Der Bedarf nach immer komplexer werdenden, 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 (ÜMC) zu ersetzen. Diese Bestrebungen haben inzwischen auch in der Grundlagenforschung ein wachsendes Interesse an ÜMC initiiert. So zeigen zum Beispiel Levy und Boudart, dass die Kombination aus Gruppe-VI-Übergangsmetallen und Kohlenstoff hinsichtlich Aktivität, Selektivität und Vergiftungsanfälligkeit durchaus mit Pt konkurrieren können.<sup>[1,2]</sup> Der katalytische Fokus bei ÜMCs liegt vor allem in der Transformation von CH-Bindungen von Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel bei Hydrierungs-, Dehydrierungs- oder Hydrogenolyse-Reaktionen.<sup>[3]</sup> Allerdings ist mit den herkömmlichen Carbidisierungsmethoden die Herstellung von ÜMC mit hoher spezifischer Oberfläche schwer zu erreichen. Die etablierten Syntheseprotokolle, 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 Potential solcher ÜMC abgreifen zu können, muss ein geeigneter Syntheseweg zur Herstellung von nanoskopischen ÜMC mit hoher spezifischer Oberfläche 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  $\mu\text{mol/g}$  gemessen.<sup>[6]</sup> Die Herstellung von ÜMC mit hoher spezifischer Oberfläche kann über temperaturgesteuerte Reduktion,<sup>[6]</sup> Hochtemperaturzersetzung,<sup>[7]</sup> oder carbothermischer Reduktion<sup>[8]</sup> erfolgen. Obwohl diese Synthesemethoden katalytisch aktive ÜMCs mit hoher Oberfläche zugänglich machen,<sup>[9]</sup> verfügen sie nicht über ein einheitliches und geordnetes Porensystem, das einen optimierten Stofftransport ermöglichen würde.<sup>[10]</sup>

Daneben gibt es kaum Syntheseroutinen, mit denen ÜMC 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 ÜMC über die Exotemplat-Methode synthetisiert, wobei Polyoxometallate in mesoporöses Silica eingelagert und anschließend durch eine externe Kohlenstoffquelle wie CO oder CH<sub>4</sub> carbidiert wurden.<sup>[11]</sup> Mittels der Endotemplat-Methode konnten aus stabilisierten Suspensionen von pre-synthetisierten ÜMO<sub>x</sub> Nanopartikeln unter Verwendung von Pluronic als Templat 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 externe Kohlenstoffquellen eingesetzt werden und/oder zusätzliche Nachbehandlungsschritte erfolgen. Somit sind diese Prozesse sehr komplex.

Neben katalytischen Anwendungen, haben sich hierarchisch poröse ÜMC/C Nanokomposite (mit Mikroporen in den Wänden von Mesoporen) als exzellente Vorstufen für Superkondensator-

[\*] Dipl. Chem. Thomas Lunkenbein, B. Sc. Carina Bojer, Prof. Dr. Josef Breu  
Anorganische Chemie I  
Universität Bayreuth  
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany  
Fax: +49 921 55 2788  
E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de  
Homepage: <http://www.ac1.uni-bayreuth.de>

Dr. Dirk Rosenthal, Dr. Frank Girgsdies  
Anorganische Chemie  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 3-6, 14195 Berlin, Germany

Zihui Li, Hiroaki Sai, Prof. Dr. Ulrich Wiesner  
Materials Science & Engineering  
Cornell University  
Ithaca, NY 14853, USA

Torsten Otremba  
Institut für Chemie  
Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 124  
10623 Berlin, Germany

Dr. Gudrun Auffermann  
Max-Planck Institut für Chemische Physik fester Stoffe  
Nöthnitzer Str. 40  
01187 Dresden

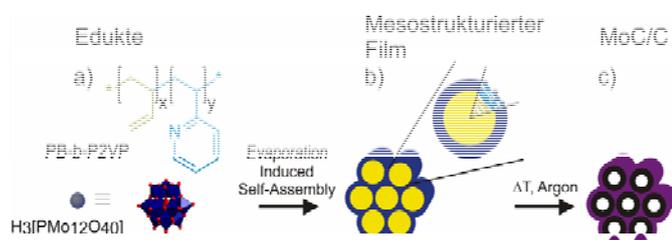
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) innerhalb des Sonderforschungsbereiches (SFB) 840 (Project A7) unterstützt. T. L. dankt der internationalen Graduiertenschule des ENB "Structures, Reactivity and Properties of Metal Oxides" für die Mitgliedschaft. Z. L. wurde unterstützt vom "U.S. Department of Homeland Security under Cooperative Agreement Number 2009-ST-108-LR0004". H.S. erhielt Unterstützung durch die "National Science Foundation" (NSF) unter der Nummer DMR-1120296. Das Röntgenequipment wurde vom „Department of Energy“ unter der Fördernummer DEFG-02-97ER62443 unterstützt. CHESS wurde gefördert von NSF und NIH-NIGMS via DMR-0225180. Wir bedanken uns bei Prof. Sol Gruner (Department of Physics, Cornell University) für die Erlaubnis SAXS Kurven in seinen Laboratorien zu messen. Prof. Dr. Rüdiger Kniep wird dankbar erwähnt für die Unterstützung mit der Elementaranalyse. Vielen Dank auch an Prof. Dr. Axel H. E. Müller für den leichten Zugang zu seinen anionischen Polymerisationsreaktoren. Dr. Andrey Tarasov danken wir für eine TGA-Messung. Klaus Friedel-Ortega, Dr. Annette Trunschke und Prof. Dr. Robert Schlögl danken wir für fruchtbare Diskussionen und Unterstützung mit Ofen und TEM Equipment.

Materialien erwiesen.<sup>[12d]</sup> Die geordneten mesoporösen Kanäle ermöglichen hierbei eine einfachere Penetration des Elektrolyten in das Material und fördern somit dessen 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 ÜMC 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 Wänden aus ÜMC, hoher Porosität, einheitlichen und zugänglichen Poren führt, ist daher höchst erstrebenswert.

In diesem Aufsatz beschreiben wir ein direktes Syntheseprotokoll hin zu hexagonal geordneten, mesoporösem Molybdän-carbid/Kohlenstoff (MoC/C) Nanokompositen unter Verwendung eines Endotemplats und anschließender carbothermischer Reduktion in Inertatmosphäre. Molybdätdi-phosphorsäure ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ;  $H_3PMo$ ) wurde als Molybdänprecursor verwendet. Als strukturdirigierendes Agens (SDA) wurde Poly(butadien)-*block*-poly(2-vinylpyridin) (PB-b-P2VP) herangezogen, welches einen verhältnismäßig hohen Anteil an  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufweist und gleichzeitig als Kohlenstoffquelle bei der Carbidisierungsreaktion diente. Wir werden später sehen, dass der Schlüssel zur erfolgreichen Herstellung von mesoporösen Materialien ohne Verlust der durch das Blockcopolymer vorherbestimmten Mesostruktur in der ungewöhnlichen Pyrolysetemperatur über 700 °C liegt.

Das Syntheseprotokoll ist in Schema 1 zusammengefasst.

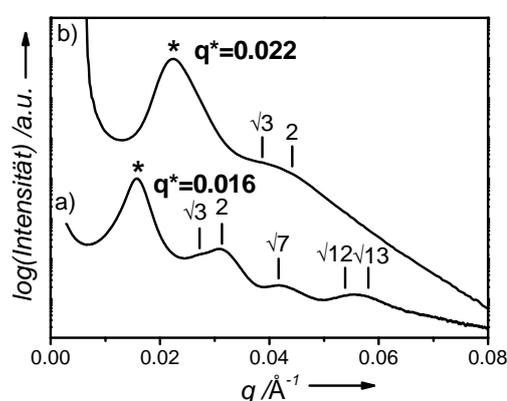


**Schema 1.** Darstellung des Syntheseprotokolls von MoC/C: a) Chemische Struktur von PB-b-P2VP (oben) und  $H_3PMo$  (unten). Die Indizes  $x$  und  $y$  geben den Polymerisationsgrad (DP) der PB ( $x=411$ ) und P2VP ( $y=75$ ) Einheiten an. B) Inverse hexagonale Mesophase, die nach Verdampfen des Lösungsmittels erhalten wird. C) MoC/C mit intakter Mesostruktur nach Temperaturbehandlung (740 °C) in Argonatmosphäre.

Das Blockcopolymer PB-b-P2VP (30 kg/mol, 26 wt% P2VP, PDI 1.02) und das Hybridmaterial wurden wie in der Supporting Information beschrieben synthetisiert. Die strukturelle Charakterisierung der mesostrukturierten PB-b-P2VP/ $H_3PMo$  Nanokomposite erfolgte mittels SAXS-Messungen (Abbildung 1). In Abbildung 1a sind die erwarteten Peak-Positionen für Bragg Reflexe höherer Ordnung eines hexagonalen Gitters eingezeichnet, das um das Maximum erster Ordnung zentriert wurde. Die Peaks 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  $d_{10}$ -Abstand beträgt 39 nm. Des Weiteren bestätigen Hellfeld-TEM-Aufnahmen die hexagonale Mesostruktur (Abbildung 2a,b). Die TEM-Bilder zeigen eine invers hexagonale Mesostruktur der PB-b-P2VP/ $H_3PMo$  Nanokomposite mit einem PB Porendurchmesser von  $27.0 \pm 1.6$  nm und einer Wandstärke von  $9.0 \pm 1.1$  nm. In dem hochaufgelösten

(HR)-TEM Bild (Abbildung 2b) erkennt man gut dispergierte  $H_3PMo$ -Einheiten, die selektiv in die P2VP-Wände eingelagert wurden. Der Durchmesser der monodispersen dunklen Punkte liegt bei ca. 1.2 nm, was mit dem Durchmesser der  $H_3PMo$ -Cluster (1.1 nm) übereinstimmt.<sup>[15]</sup> Das hergestellte mesostrukturierte Hybridmaterial ist röntgenamorph (Abbildung SI 3b), was ebenso auf die gute Dispergierung der  $H_3PMo$ -Einheiten in der Polymermatrix zurückgeführt werden kann.

Auf die Katalyseeigenschaft der hexagonal geordneten PB-b-P2VP/ $H_3PMo$  Nanokomposite kann nur zurückgegriffen werden, wenn das Material in mesoporöses POM unter Erhalt der Mesostruktur umgewandelt werden kann, was aus den folgenden bekannten Gründen nicht trivial ist: Im Gegensatz zu nanokristallinem Rutil neigen Keggin POMs kaum zur Ausbildung von kovalenten Bindungen zu benachbarten Einheiten unter Kondensation von Hydroxylgruppen. 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, welches einen Kollaps der Mesostruktur verhindert 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 Mikrometer große  $MoO_3$  Kristalle bilden, die wiederum die Mesostruktur zerstören. Die Herstellung von geordneten und mesoporösen Molybdänverbindungen erweist sich damit als schwierig.



**Figure 1.** SAXS patterns of (a) as-synthesized PB-b-P2VP/ $H_3PMo$  nanocomposite and (b) MoC/C. Expected peak positions for hexagonal lattices are indicated by vertical lines.

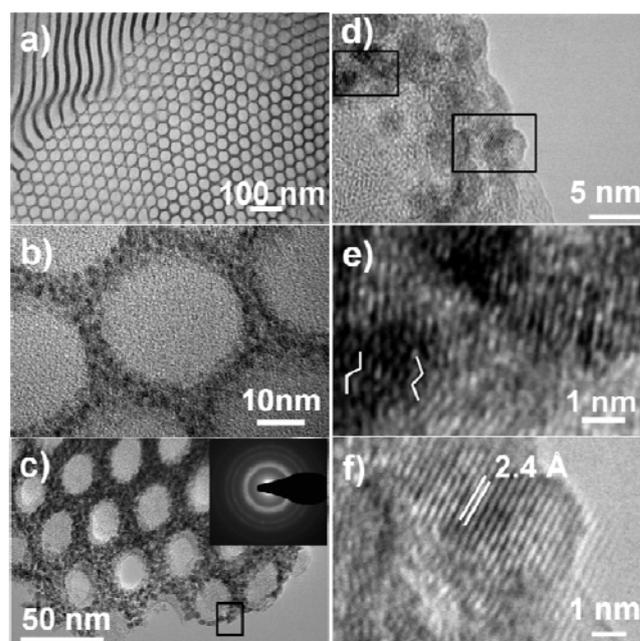
In Einklang mit diesen Überlegungen scheiterten unsere Bemühungen mesoporöse Materialien durch Temperaturbehandlungen unter 700 °C zu erhalten. Pyrolysiert man unterhalb dieser Temperatur verhindert der *in situ* gebildete rigide Kohlenstoff den Zugang zu den Mesoporen. Erst durch eine Temperaturerhöhung konnten die hergestellten Nanokomposite in poröse Materialien ohne Verlust der Mesostruktur umgewandelt werden. Um die hier ablaufenden chemischen Vorgänge während der Temperaturbehandlung zu verstehen und zu erklären, wurden die mesostrukturierten PB-b-P2VP/ $H_3PMo$  Nanokomposite durch Thermogravimetrie, gekoppelt mit der Massenspektrometrie (TGA-MS), in Heliumatmosphäre analysiert (Abbildung SI4). 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 wt%) erkennbar ist. Der Massenverlust unter 700 °C ist auf die Pyrolyse des Diblockcopolymers und die Ausbildung des rigiden Kohlenstoffgerüsts zurückzuführen.<sup>[16]</sup> Bei Temperaturen über 700 °C zeigt die MS-Analyse, dass CO und CO<sub>2</sub> freigesetzt werden, was die Reduktion von Molybdänoxid durch Kohlenstoff zu einem Carbid anzeigt.<sup>[4]</sup>

Während der thermischen Behandlung finden folgende Prozesse statt: Der sp<sup>2</sup>-hybridisierte Kohlenstoff wird zu einem rigiden Kohlenstoffgerüst umgewandelt, die H<sub>3</sub>PMo Cluster zersetzen sich, und Teile des kohlenstoffhaltigen Materials reagieren mit den Molybdän zu Molybdän-carbiden. Daneben zeigt die Elementaranalyse, dass der Phosphor im entstehenden Molybdän-carbid/Kohlenstoff (MoC/C) Nanokomposit (Table SI 1) verbleibt. Dies lässt sich auch röntgendiffraktometrisch nachweisen, wenn das Material bei noch höherer Temperatur (800 °C) für 100 min getempert wird, wodurch dann Mo<sub>3</sub>P kristallisiert.

Für die Herstellung von mesoporösen Materialien wurde das invers hexagonal geordnete PB-b-P2VP/H<sub>3</sub>PMo Nanokomposit unter Argonatmosphäre in einem Rohrofen thermisch behandelt. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf ein Komposit, das bei 740 °C pyrolysiert wurde. Wie wir zeigen werden, bilden die *in situ* gebildeten Carbid-Nanokristalle bei dieser Temperatur eine sich durchdringende Mikrostruktur aus, die zusammen mit dem rigiden Kohlenstoffgerüst einen Kollaps der Mesostruktur verhindert.

Der Erhalt der Mesostruktur der MoC/C Nanokomposite wurde durch unterschiedliche Charakterisierungsmethoden bestätigt. SAXS-Messungen (Abbildung 1b) der thermisch behandelten Komposite zeigen ein Maximum erster Ordnung, welches 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 durch Ticks in Abbildung 1b gekennzeichnet. Unter der Annahme eines hexagonalen Gitters deutet die Verschiebung des primären 10 Reflexes zu höheren *q* Werten auf eine Verkleinerung der Zellparameter um 28 % hin. Der Beibehalt der hexagonalen Mesostruktur wurde durch TEM-Aufnahmen (Abbildung 2c-f) bestätigt.



**Abbildung 2.** Repräsentative Hellfeld-TEM-Aufnahmen von PB-b-P2VP/H<sub>3</sub>PMo Nanokompositen (a und b) und MoC/C bei verschiedenen Vergrößerungen (c-f). Der Einschub in (c) zeigt ein SAED-Muster, das nanokristallines MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> indiziert. (d) ist die Vergrößerung des in (c) schwarz eingerahmten Bereiches. Die in (d) schwarz gerahmten Bereiche sind wiederum in den HR-TEM-Aufnahmen (e, oben und f, oben) heraus vergrößert. (e) zeigt eine zickzack-artige Anordnung der Fehlstellen in MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> entlang der [010] Achse. (f) zeigt eine HR-TEM-Aufnahme eines einzelnen Nanokristalls. Der Abstand von 2.4 Å stimmt mit der (111) Ebene von MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> überein.

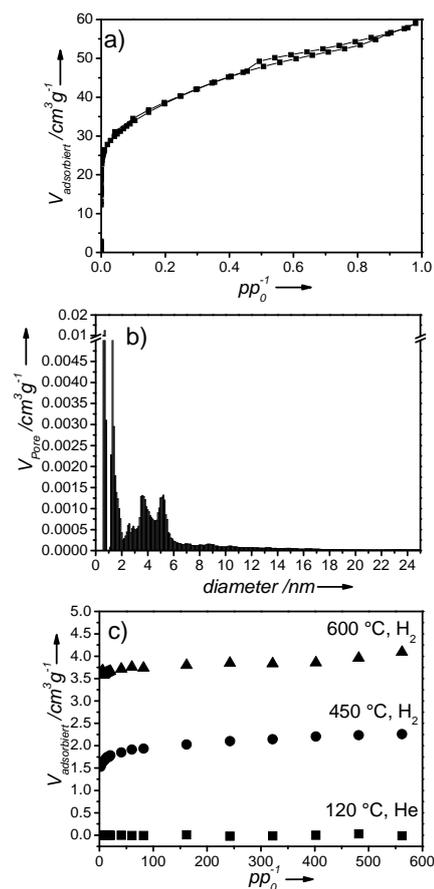
Die TEM-Aufnahmen von MoC/C zeigen eine wohl-definierte 2D hexagonale Mesostruktur (Abbildung 2c) mit einem Porendurchmesser von  $19.3 \pm 4.0$  nm und einer Wandstärke von  $13.1 \pm 1.6$  nm. Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen aus den SAXS-Messungen (28.6 nm) überein. Des Weiteren zeigen diese Aufnahmen Carbid-Nanokristalle mit enger Partikelverteilung, die in der Kohlenstoffmatrix gut dispergiert sind und einen mittleren Durchmesser von ungefähr 4 nm besitzen. Während der thermischen Zersetzung, der in der P2VP Matrix statistisch verteilten H<sub>3</sub>PMo Einheiten, wird eine Vielzahl an Carbidgeeimen gebildet, was zu verhältnismäßig kleinen Partikeln führt. Auch das *in situ* gebildete Kohlenstoffgerüst, das den Kollaps der Mesostruktur während der thermischen Behandlung verhindert und gleichzeitig für die Carbidgebildung verantwortlich ist, kann innerhalb der Poren und um die Wände herum auf den TEM-Bildern erkannt werden (Abbildung SI 5).

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen (PXRD) der thermisch behandelten Nanokomposite zeigten zwei breite Reflexe bei 37° und 43° in 2θ (Abbildung SI 3c, Abbildung SI 6a). Die Reflexe sind den (111) und (200) Netzebenen eines kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitters von MoC<sub>1-x</sub> oder Molybdänoxycarbiden (MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) zuzuordnen. Die Bildung einer Carbidge-Spezies des fcc-Typen konnte unabhängig durch das Elektronenbeugungsmuster (SAED, Einschub in Abbildung 2c) bestätigt werden. Oxycarbide weisen in der Röntgenbeugung ähnliche Reflexe wie fcc-MoC<sub>1-x</sub> 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 des MoC<sub>1-x</sub>, oder MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> überein. Um die Carbidgephase zuordnen 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) und die gleichzeitige Freisetzung von CO und CH<sub>4</sub> während der TGA-Messung (zusätzlicher Masseverlust von 6 wt %, Abbildung SI 7). 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>x</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 ermitteln. Da Mikroporen in der Probe vorhanden waren, wurden die von Rouquerol et al. empfohlenen Regeln für die Bestimmung der BET-Oberfläche angewandt.<sup>[19]</sup> Für die Berechnung der Porengrößenverteilung und Porenvolumina wurde die Non Local Dichtefunktionaltheorie (NLDFT, Verwendung des Moduls für Spalt/zylindrische Poren) zu Grunde gelegt. Die NLDFT Berechnung der Stickstoffphysisorptionsisothermen 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. Etwa die Hälfte des Gesamtvolumens (0.043 cm<sup>3</sup>/g) ist auf Mikroporen zurückzuführen (Abbildung SI 8). Vier Häufigkeitsmaxima bei Durchmessern von 0.68 nm, 1.27 nm, 3.79 nm und 5.30 nm sind auszumachen. Wobei die Peaks der Mikroporen wahrscheinlich auf Löchern 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. In 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 SI 5) 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 hohen spezifischen Oberfläche.

Der rigide Kohlenstoff um die Wände wurde weiterhin auch durch Raman-Messungen nachgewiesen (Abbildung SI 9). Das starre Kohlenstoffgerüst bettet nicht nur die Vielzahl der MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> Nanokristalle ein, sondern stabilisiert auch die hexagonale Anordnung der Mesoporen. Allerdings werden die Molybdänoxycarbid-Zentren durch die Barrierewirkung des Kohlenstoffgerüsts passiviert und der Zugang zu den reaktiven Zentren 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). Die thermische Behandlung 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 μmol/g, bzw. 165 μmol/g. Hydrogenierung und partielle Entfernung des die Oberfläche der Carbide bedeckenden Kohlenstoffs, erleichtert offenbar die Diffusion und ermöglicht dann die Adsorption von CO. Somit führt die Behandlung mit H<sub>2</sub> zu einer Änderung der Chemisorptionseigenschaften des Materials, wobei gleichzeitig die Oxycarbid-Oberfläche partiell reduziert wird unter Bildung von Mo<sub>2</sub>C (Abbildung SI 6AB) und die Porengeometrie (Abbildung SI 10) leicht verändert wird.



**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 (Quadrate), 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 2h.

Laut TEM-Aufnahmen bleibt die Mesostruktur nach der Wasserstoffbehandlung (Abbildung SI 6b) erhalten. Daher könnte eine Vorbehandlung in reduktiver Atmosphäre einen geeigneten Weg darstellen, um die Carbidpartikel zugänglich zu machen und diese für katalytische Anwendungen zu aktivieren. Um diese These zu untermauern, wurde das aktivierte MoC/C-Komposit als potentieller Katalysator für die NH<sub>3</sub> Zersetzung getestet. Diese ersten Tests zeigten eine katalytische Aktivität von MoC/C in der Zersetzung von NH<sub>3</sub> (Abbildung SI 11). Die Aktivierungsenergie wurde zu 155 kJ/mol (Abbildung SI 11b) bestimmt. Dieser Wert stimmt mit bereits berichteten Werten für Molybdäncarbide (151 kJ/mol) überein.<sup>[20]</sup>

Zusammenfassend ist es uns gelungen, einen direkten Weg für die Herstellung von mesoporösen MoC/C Nanokompositen durch eine einfache Hochtemperaturbehandlung (>700 °C) der hexagonal geordneten Diblockcopolymer/Heteropolysäure Nanokomposite in Argonatmosphäre zu entwickeln. 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 besitzen eine hierarchische Porenstruktur und eine

hohe 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, aufgrund ihrer hierarchischen Porenstruktur, auch für Anwendung wie Superkondensatoren.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

**Keywords:** Polyoxometallat · Carbide · Selbstanordnung · heterogene Katalyse · Physisorption

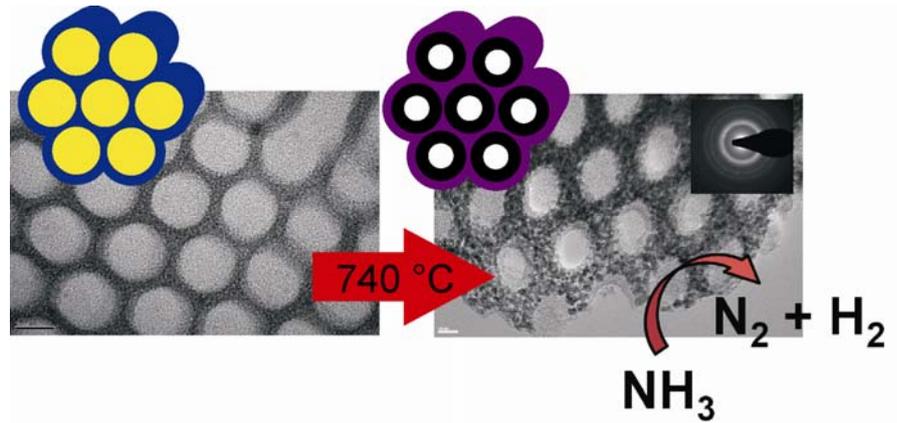
- 
- [1] A. M. Alexander, J. S. J. Hargreaves, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39.
- [2] R. B. Levy, M. Boudart, *Science* **1973**, 181, 547-549.
- [3] a) H. H. Hwu, J. G. Chen, *Chem. Rev.* **2004**, 105, 185-212; b) J. G. Chen, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1477-1498.
- [4] A. Hanif, T. Xiao, A. P. E. York, 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.* **1989**, 112, 44-53.
- [7] H. Preiss, B. Meyer, C. Olschewski, *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 713-722.
- [8] a) M. J. Ledoux, S. Hantzer, C. P. Huu, J. Guille, M. P. Desaneaux, *J. Catal.* **1988**, 114, 176-185; b) D. Mordenti, D. Brodzki, G. Djega-Mariadassou, *J. Solid State Chem.* **1998**, 141, 114-120.
- [9] a) 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; b) T. Xiao, H. Wang, J. Da, K. S. Coleman, M. L. H. Green, *J. Catal.* **2002**, 211, 183-191; c) M. A. Ecomier, K. Wilson, A. F. Lee, *J. Catal.* **2003**, 215, 57-65.
- [10] a) D. L. Li, H. S. Zhou, I. Honma, *Nature 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**; 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, *Chem. Sus. Chem* **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] D. Mordenti, D. Brodzki, G. Djega-Mariadassou, *J. Solid State Chem.* **1998**, 141, 114-120.
- [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, *Nature 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**, 9, 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, France, 26-28 May 2005 Ed.: P. L. Llewellyn, Elsevier, **2007**, pp. 49-56.
- [20] C. Jeong-Gil, *J. Catal.* **1999**, 182, 104-116.
-

## Geordnete Carbide

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

Page – Page

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



Ein direkter Zugang zu **hexagonal geordneten mesoporösen Molybdänoxycarbid/Kohlenstoff Nanokompositen (MoC/C)** basierend auf der thermischen Behandlung von mesostrukturierten Polybutadien-block-poly(2-vinylpyridin) (PB-b-P2VP) und Molybdätophosphorsäure konnte realisiert werden. Hierbei diente PB-b-P2VP nicht nur als strukturdirigierendes Agens, sondern auch als Kohlenstoffquelle während der Carbidsierung. Diese Vielseitigkeit des Diblockcopolymer erlaubt es, die Hybridmaterialien in einen Schritt zu mesoporösen MoC/C Nanokompositen umzuwandeln. Das in-situ gebildete Kohlenstoffgerüst dient dabei als Stütze für die Mesostruktur und gleichzeitig als Matrix für das nanokristalline MoC (4 nm). Die für die MoC/C Nanokomposite beobachteten hohen spezifischen Oberflächen ( $133 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), eröffnen ein breites potentielles Anwendungsspektrum, welches sich von Vorstufen zu Superkondensatoren bis hin zur Katalyse erstreckt. So zeigten die MoC/C Nanokomposite vielversprechende Aktivität in der katalytischen Zersetzung von  $\text{NH}_3$ .

1

2