

Oberflächenreiches Aluminiumfluorid**Amorphe Metallfluoride mit außergewöhnlich großer spezifischer Oberfläche****

Erhard Kemnitz,* Udo Groß, Stephan Rüdiger und Chandra S. Shekar

Oberflächenreiche anorganische Materialien sind von großem Interesse z.B. für die heterogene Katalyse, da die Aktivität eines Katalysators in hohem Maße von seiner Oberfläche abhängt.^[1] Oberflächenreiche Metalloxide können durch Sol-Gel-Verfahren, durch Gefriertrocknung oder unter überkritischen Bedingungen als Xerogele oder Aerogele hergestellt werden.^[2] Entsprechende Methoden zur Synthese von Metallfluoriden existieren jedoch bis heute nicht, denn wegen ihrer hohen Gitterenergien bilden die Fluoride bevorzugt reguläre kristalline Strukturen aus. So weist Aluminiumfluorid, das konventionell durch Fällung in wässrigem Medium hergestellt wird, nur eine spezifische Oberfläche zwischen 10 und $60\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf.^[3] Dennoch wird AlF_3 in breitem Umfang als Katalysator eingesetzt,^[4] und andere Metallfluoride, z.B. Magnesiumfluorid, werden als Träger für katalytisch aktive Stoffe genutzt.^[5] Durch eine experimentell anspruchsvolle NF_3 -Plasma-Ätzbehandlung von Aluminium-reichen Zeolithen gelang jedoch der Nachweis, dass AlF_3 mit bis zu $190\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ generell erhalten werden kann.^[6]

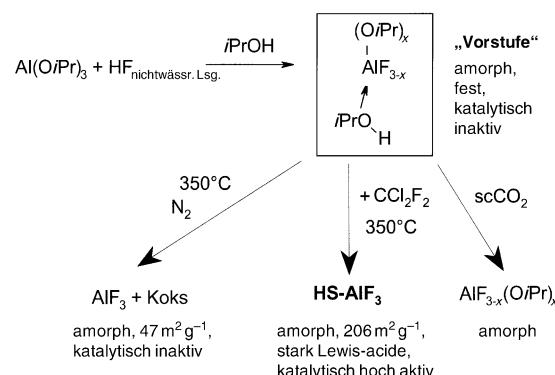
Hier berichten wir über eine neue, leicht ausführbare und nichtwässrige Methode zur Synthese von röntgenamorphen Metallfluoriden mit sehr großer Oberfläche.

Zur Synthese von Metallfluoriden großer Oberfläche wird zunächst eine feste fluorierte Metallverbindung hergestellt, deren Struktur aufgrund der Anwesenheit sterisch anspruchsvoller Gruppen in stöchiometrischen Anteilen hochgradig gestört ist. Anschließend wird diese Vorstufe unter milden Bedingungen (d.h. unterhalb der Kristallisationstemperatur der Metallfluoride) unter Erhaltung der Störung vollständig fluoriert.

Ähnlich wie bei der Sol-Gel-Synthese von Metalloxiden, bei der der letzte Schritt, die Entfernung des Alkohols von der Metallalkoxid-Vorstufe (Aerogele oder Xerogele), entscheidend für die Ausbildung der spezifischen morphologischen Eigenschaften ist, ist auch im Falle der oberflächenreichen Metallfluoride die abschließende Fluorierung der partiell fluorierten Vorstufe der entscheidende Schritt der Synthese. Von Metalloxiden ist bekannt, dass sehr oberflächenreiche Materialien außergewöhnliche, insbesondere katalytische Eigenschaften aufweisen. Gleicher kann bei

Metallfluoriden beobachtet werden. So hat Aluminiumfluorid, das in nachfolgend beschriebener Weise hergestellt wurde, nicht nur eine sehr große spezifische Oberfläche, sondern ist auch eine extrem starke Lewis-Säure, vergleichbar mit den stärksten bekannten Lewis-Säuren $\text{SbF}_5^{[7]}$ und Aluminiumchlorfluorid (ACF).^[8]

Die Synthesemethode, hier für AlF_3 beschrieben, besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Schritten. Im ersten Schritt wird Aluminiumtriisopropylat ($\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$) in wasserfreiem Isopropylalkohol mit einem geringen Überschuss an wasserfreiem Fluorwasserstoff in Isopropylalkohol oder Diethylether umgesetzt. Nach Abziehen aller flüchtigen Stoffe bei erhöhter Temperatur im Vakuum bleibt ein weißes Pulver zurück, die Vorstufe des Zielfluorids. Die Vorstufe weist ein Fluor-Aluminium-Verhältnis von ungefähr 2:1 auf und einen Kohlenstoffgehalt von ca. 30%. Obwohl $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ mit einem Überschuss an HF umgesetzt wird, verbleibt offenbar eine geringe Menge an Isopropylat gemeinsam mit koordinativ gebundenem Isopropylalkohol im Produkt (Schema 1).



Schema 1. Syntheseweg zu HS- AlF_3 .

Der zweite Syntheseschritt umfasst die vollständige Fluorierung der Vorstufe mit einem Fluorierungsmittel, z.B. CCl_2F_2 bei 350°C , wobei organische Bestandteile vollständig durch Fluor ersetzt werden. Das Endprodukt weist ein Fluor-Aluminium-Verhältnis von 3:1 auf, der Kohlenstoffgehalt ist kleiner 0.5 %. Es sind geringe Mengen an Chlorid detektierbar, die bei Verwendung von CHF_3 anstelle von CCl_2F_2 nicht auftreten. Die genaue Zusammensetzung (in Gew.-%) ist: Al 31.2, F 67.2, C 0.4, Cl 0.3; die theoretischen Werte für AlF_3 sind (in Gew.-%): Al 32.13, F 67.87. Das mit diesem Verfahren erhaltene Aluminiumfluorid hat eine spezifische Oberfläche von ca. $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ sowie eine sehr hohe Lewis-Acidität und entsprechende katalytische Aktivität. Wegen seiner großen spezifischen Oberfläche bezeichnen wir es als HS- AlF_3 (high-surface AlF_3).

Mit der gleichen Methoden können auch andere Metallfluoride mit sehr großer Oberfläche hergestellt werden. Analog synthetisiertes Magnesiumfluorid z.B. weist eine BET(N_2)-Oberfläche von $190\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf.

Im Falle von Aluminiumfluorid sind sowohl die Vorstufe als auch das Produkt, HS- AlF_3 , röntgenamorph. Durch Thermoanalyse konnte jedoch bei beiden Verbindungen die exotherme Bildung einer kristallinen Phase bei 540 – 570°C

[*] Prof. Dr. E. Kemnitz, Dr. U. Groß, Dr. S. Rüdiger, Dr. C. S. Shekar
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-7277
E-mail: erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de

[**] Wir danken Dr. M.-M. Pohl, ACA Berlin, für die Aufnahme und Diskussion des TEM-Bildes.

nachgewiesen werden, bei der es sich gemäß Röntgen-Pulverdiffraktometrie um $\alpha\text{-AlF}_3$ handelt. Die Anwesenheit von *iPrO*-Gruppen in der Vorstufe wurde außer durch die Kohlenstoff-Analyse auch durch IR-Spektren des Festkörpers sowie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer Suspension in CD_3CN nachgewiesen. Versuche, diese organische Komponente mit überkritischem CO_2 zu entfernen, führten nicht zum Ziel, da zwei Drittel der organischen Komponente zurückblieben (Schema 1). Erhitzen der Vorstufe im Stickstoffstrom auf 350°C führte zu einem amorphen Produkt mit nur 1% Kohlenstoffgehalt und einer Oberfläche von $47 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, das jedoch nicht katalytisch aktiv war.

Diese Ergebnisse und die Elementaranalyse zeigen, dass die Zusammensetzung der Vorstufe der Formel $\text{AlF}_{3-x}(\text{O}i\text{Pr})_x \cdot (i\text{PrOH})_y$ mit $x \approx 1$ und $y < 1$ entspricht. Während der schwach gebundene Alkohol bereits mit überkritischem CO_2 entfernt werden kann, lassen sich die Alkoxy-Gruppen unter milden Bedingungen durch sanfte Fluorierung unter Erhaltung der starken morphologischen Störungen entfernen. Folglich ist die Anwesenheit dieser Alkoxy-Gruppen in der Vorstufe für die Bildung von Metallfluoriden großer Oberfläche entscheidend. Ein Vergleich der BET(N_2)-Oberflächeneigenschaften von HS- AlF_3 und seiner Vorstufe mit jenen von $\beta\text{-AlF}_3$, einem gut untersuchten und häufig als Lewis-saurer Katalysator in der Fluorchemie eingesetzten AlF_3 -Typ, zeigt herausragende Eigenschaften auf. Die spezifische Oberfläche (S_{BET}) von $\beta\text{-AlF}_3$ beträgt nur $33 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, eine Behandlung mit CCl_2F_2 bei 350°C verbesserte diesen Wert nicht. Demgegenüber weist das neue, aktive HS- AlF_3 eine BET-Oberfläche von $206 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ auf (BJH-Adsorption: kumulative Oberfläche $251 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, BJH-Desorption: kumulative Oberfläche $281 \text{ m}^2\text{ g}^{-1}$; die Werte wurden an einem ASAP-2010-Gerät, Micrometrics, mit N_2 erhalten), und die Werte für die Vorstufe sind noch höher (Tabelle 1). Die Porengrößenverteilung bei HS- AlF_3 ist zudem weitaus schmäler als bei $\beta\text{-AlF}_3$ (Abbildung 1).

Tabelle 1: Eigenschaften ausgewählter Aluminiumfluoride.

Al-Fluorid	Kristallinität	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2\text{ g}^{-1}]$	F:Al	C-Gehalt [%]
Vorstufe	amorph	430	≈ 2	31
HS- AlF_3	amorph	206	3	0.4
$\beta\text{-AlF}_3$	kristallin	33	3	n.a. ^[a]
AlF_3 , wässr. ^[b]	kristallin	113	3	0.15

[a] Nicht anwendbar. [b] Konventionell durch wässriges Verfahren hergestellt; Behandlung mit CCl_2F_2 bei 350°C .

Rasterelektronenmikroskopie(SEM)-Aufnahmen (Abbildung 2) zeigen, dass sowohl amorphes HS- AlF_3 als auch die Vorstufe aus Partikeln bestehen, die gemäß den BET-Ergebnissen mesoporös sind und aller Wahrscheinlichkeit nach aus Agglomeraten kleinerer irregulär geformter Partikel aufgebaut sind. Auf Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen (Abbildung 3) sind abgegrenzte Domänen von etwa 10 nm Durchmesser zu sehen, von denen einige einen regulären Aufbau aufweisen, d.h., Netzebenen sind zu erkennen. Diese regulären Domänen sind jedoch zu klein, um röntgendiffraktometrisch detektierbar zu sein. Die Netz-

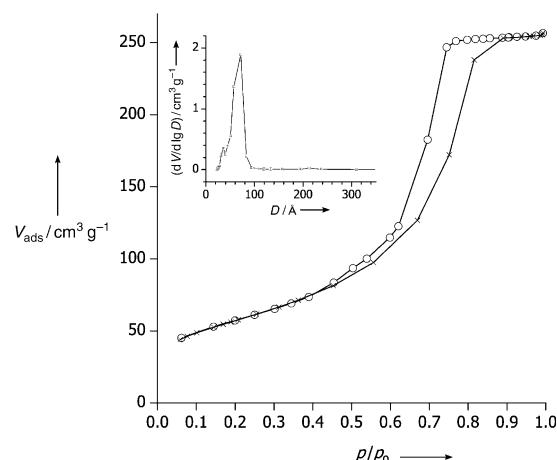


Abbildung 1. Adsorptions-Desorptions-Isotherme und Porengrößenverteilung von HS- AlF_3 , erhalten mithilfe der N_2 -Adsorptionsmethode. * Adsorption, ○ Desorption; p/p_0 = Relativdruck, V_{ads} = adsorbiertes Volumen, D = Parendurchmesser, $dV/d\lg D$ = Porenvolumen.

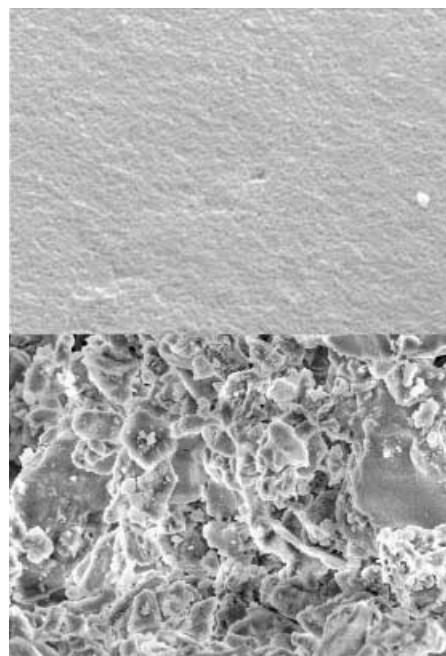


Abbildung 2. SEM-Aufnahmen von HS- AlF_3 . Ausschnitt: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (oben) und $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (unten).

ebenenabstände sowohl der Vorstufe als auch von HS- AlF_3 betragen ungefähr 3.5 \AA , ein typischer Wert für Aluminiumfluoride.

Energiedispersiv Röntgenspektren von HS- AlF_3 belegen in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse, dass das nach der abschließenden Fluorierung (und Aktivierung) erhaltene Produkt ausschließlich Al und F neben geringen Anteilen von O enthält. Der Sauerstoffgehalt resultiert sehr wahrscheinlich aus einer Hydratation der Oberfläche während der Handhabung der Probe an der Luft. Die Struktur von HS- AlF_3 wurde mit IR- und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie (Abbildung 4) untersucht. Anhand der ^{27}Al -NMR-Spektren kann die Nahordnung um die Al-Atome beschrieben und zwischen

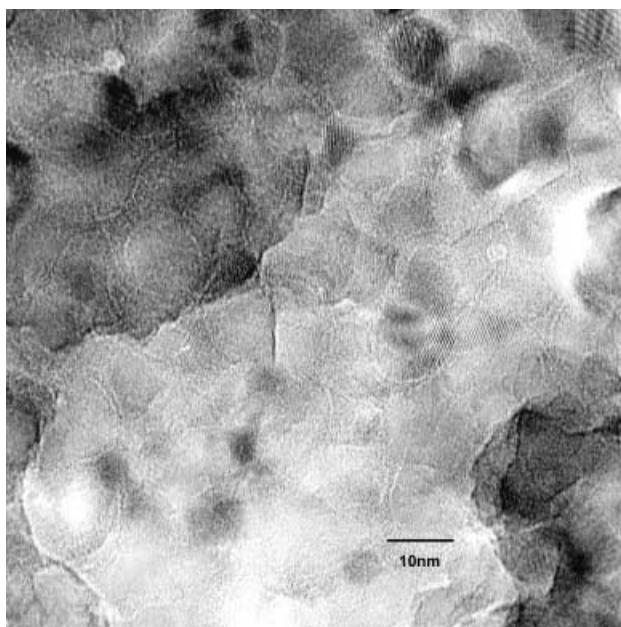


Abbildung 3. TEM-Aufnahme von HS-AlF₃.

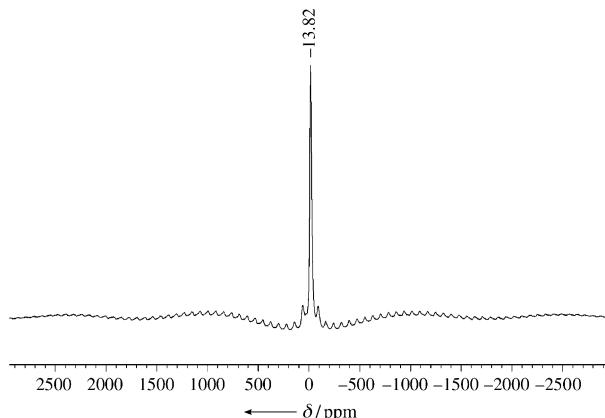


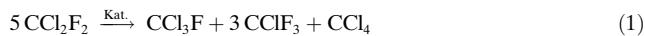
Abbildung 4. ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrum von HS-AlF₃.

unterschiedlichen Al-Spezies differenziert werden. Die Spektren wurden bei 132.2 MHz und einer Rotationsfrequenz der Probe von 10 kHz aufgenommen. Die chemische Verschiebung von $\delta = -13.8$ ppm zeigt eine oktaedrische Umgebung der Al-Atome im polymorphen Festkörper an. Gegenüber kristallinem Aluminiumfluorid, z. B. α -AlF₃, ist die Resonanz tieffeldverschoben, was auf eine koordinativ stärker ungesättigte Spezies hinweist. Das breite Seitenband-Multiplett der Satellitenübergänge der Al-Quadrupole zeigt eine große Quadrupol-Kopplungskonstante (QCC) für Al an, entsprechend einer starken Störung der oktaedrischen Umgebung der Al-Atome. Eine auf QCCs 1. Ordnung zurückzuführende Strukturierung konnte wegen der breiten Verteilung der QCCs nicht beobachtet werden. Seitenband-Simulationen weisen auf eine QCC von etwa 1.5 MHz hin. Dies ist weitaus größer als die

QCC von hoch symmetrischem α -AlF₃, ähnelt jedoch dem auf 1.4 MHz geschätzten Wert^[6] eines nahezu amorphen Materials.

Das IR-Spektrum von HS-AlF₃ untermauert die Ergebnisse. AlF₃ sollte im Bereich $\tilde{\nu} = 700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ keine Absorptionsbande aufweisen. Beobachtet wurde lediglich eine Bande bei $\tilde{\nu} = 667\text{ cm}^{-1}$ (Al-F-Valenzschwingung v_3), die wegen des amorphen Zustandes der Verbindung sehr breit ist. Versuche zur Aufnahme von Laser-Raman-Spektren schlugen wegen der sehr intensiven Fluoreszenz, die offenbar auf der Anwesenheit von Kohlenstoff beruht, fehl.

Die chemischen Oberflächeneigenschaften von HS-AlF₃ äußern sich in der Pyridin-Adsorption, der Temperaturprogrammierten Desorption von NH₃ (NH₃-TPD) und vor allem in den katalytischen Eigenschaften. Nach einer Behandlung mit Pyridin und nachfolgendem Erhitzen im N₂-Strom auf 150°C zeigte das Photoakustik-IR-Spektrum des Feststoffs intensive Banden bei $\tilde{\nu} = 1454$ und 1492 cm^{-1} , die auf Lewis-saure Zentren hinweisen. Das NH₃-TPD-Profil ähnelt dem von β -AlF₃, das zwei unterscheidbare Maxima bei etwa 150 und 375°C aufweist und eine Beendigung der Desorption bei etwa 500°C anzeigt.^[9] Das TPD-Profil von HS-AlF₃ enthält Maxima bei ca. 200 und 450°C, und die Desorption ist erst bei 600°C vollständig. Dies ist ein Beweis für das Vorhandensein von Lewis-sauren Zentren, die weitaus stärker als im β -AlF₃ sind. Die katalytische Aktivität von HS-AlF₃ wurde getestet und drei Vergleichsproben gegenübergestellt: der Vorstufe, β -AlF₃ und einem amorphen AlF₃. Zur Synthese des amorphen AlF₃ wurde auf konventionellem wässrigem Weg hergestelltes AlF₃·3H₂O im Vakuum bei 200°C dehydratisiert und anschließend bei 350°C mit CCl₂F₂ behandelt. Als Testreaktion wurde die Temperaturabhängigkeit der katalytischen CCl₂F₂-Dismutation [Gl. (1)] in einem



Strömungsrohr unter Gleichgewichtsbedingungen untersucht (ca. 0.5 g Katalysator in einem Ni-Rohr von 0.5 cm Innen durchmesser, CCl₂F₂-Fluss 2 mL min⁻¹, Kontaktzeit ca. 2 s). Oberhalb einer Kontaktzeit von 0.5 s war die Produktzusammensetzung von der Kontaktzeit unabhängig.

Weiterhin wurde die katalytische Isomerisierung von 1,2-Dibromhexafluorpropan zu 2,2-Dibromhexafluorpropan untersucht.^[10] Wie die Daten in Tabelle 2 zeigen, werden in der Dismutation von CCl₂F₂ mit HS-AlF₃ schon bei sehr niedrigen Temperaturen deutlich größere Reaktionsumsätze erzielt als mit dem amorphen AlF₃ aus der wässrigen Syntheseroute, das ebenfalls eine relativ große Oberfläche aufweist. Dieser Reaktivitätsunterschied beruht eindeutig auf

Tabelle 2: Katalytische Aktivität ausgewählter Aluminiumfluoride.

Al-Fluorid	CCl ₂ F ₂ -Dismutation [%]					C ₃ Br ₂ F ₆ -Isomerisation [%]
T [°C]	300	250	200	150	100	25
Vorstufe	0	–	0	–	0	0
HS-AlF ₃	96	96	87	59	22	>90
β -AlF ₃	93	–	47	–	–	0
AlF ₃ , wässr. ^[a]	96	90	55	20	8	5

[a] Konventionell durch wässriges Verfahren hergestellt, Behandlung mit CCl₂F₂ bei 350°C.

den deutlich stärkeren Aciditätszentren in HS-AlF₃, wie die in Abbildung 5 dargestellten NH₃-TPD-Kurven belegen. Im Profil zwar sehr ähnlich, ist die NH₃-Desorption bei amorphem AlF₃ – wie auch in früheren Messungen für β-AlF₃ gefunden^[9] – bei ca. 500°C abgeschlossen, während die

- [5] M. Wojciechowska, J. Goslar, W. Kania, M. Pietrowski, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *91*, 141.
- [6] J. L. Delattre, P. J. Chupas, C. P. Grey, A. M. Stacey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5364.
- [7] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151.
- [8] V. A. Petrov, C. G. Krespan, B. E. Smart, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *77*, 139.
- [9] A. Hess, E. Kemnitz, *J. Catal.* **1994**, *149*, 449.
- [10] V. A. Petrov, C. G. Krespan, B. E. Smart, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 125.

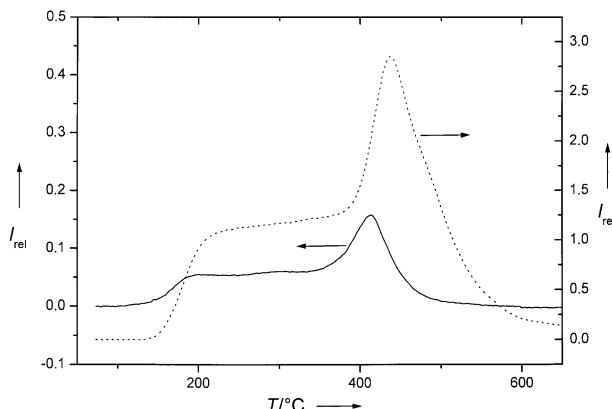


Abbildung 5. Temperatur-programmierte Desorption von NH₃ (NH₃-TPD) von HS-AlF₃ (----) und amorphem AlF₃ (—).

Desorption bei HS-AlF₃ erst bei ca. 600°C vollständig ist. Die Heterogenität der Stärke der aciden Oberflächenzentren ist der Grund für die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion, wobei die effektive Aktivierungsenergie bei HS-AlF₃ größer ist als bei amorphem AlF₃. An den besonders starken Zentren in HS-AlF₃ wird offenbar das 1,2-Dibromhexafluorpropan aktiviert, dessen Isomerisierung ansonsten nur von den stärksten bekannten Lewis-Säuren SbF₅ und ACF katalysiert wird. Dementsprechend ergibt amorphes AlF₃ nahezu keinen Umsatz in dieser Reaktion.

Als starke Lewis-Säure adsorbiert HS-AlF₃ an der Luft Wasser, wird aber anders als ACF durch die aufgenommene Luftfeuchtigkeit nicht zerstört, sondern erlangt nach Dehydratation bei erhöhter Temperatur seine ursprüngliche Aktivität vollständig zurück. Damit ist es für industrielle Anwendungen geeignet.

Zusammenfassend wurde eine neue zweistufige Fluorierungsmethode zur Synthese von Metallfluoriden mit außergewöhnlich großen spezifischen Oberflächen entwickelt, die je nach Metall hohe Lewis-Aciditäten aufweisen können.

Eingegangen am 25. Februar 2003,
veränderte Fassung am 25. Juni 2003 [Z51278]

Stichwörter: Aluminiumfluorid · Heterogene Katalyse · Materialwissenschaften · Supersaure Systeme

-
- [1] M. Boudart in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, **1997**.
 - [2] J. B. Miller, E. I. Ko in *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials* (Hrsg.: W. R. Moser), Academic Press, San Diego, **1996**.
 - [3] E. Kemnitz, D.-H. Menz, *Prog. Solid State Chem.* **1998**, *26*, 97.
 - [4] L. E. Manzer, V. N. M. Rao, *Adv. Catal.* **1993**, *39*, 329.