

Gold-Katalyse

DOI: 10.1002/ange.200602484

Goldkatalysatoren: Nanoporöse Gold-Schwämme**

*Volkmar Zielasek, Birte Jürgens, Christian Schulz,
Jürgen Biener, Monika M. Biener, Alex V. Hamza und
Marcus Bäumer**

Gold gilt im Allgemeinen als inert, in Form fein verteilter Nanopartikel auf geeigneten oxidischen Trägern zeigt es jedoch bemerkenswerte katalytische Aktivität z.B. für die Propen-Epoxidierung oder die Tieftemperatur-CO-Oxidation.^[1–7] Gold-basierte Katalysatoren bieten besonders interessante Anwendungsmöglichkeiten z.B. als Abgaskatalysatoren im Automobilbau, da sie anders als Pt oder Pd bereits bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur) aktiv sind.^[8] In den vergangenen Jahren wurden bereits verschiedenste Trägermaterialien, Partikelsynthesen und Abscheidungstechniken untersucht;^[9,10] dennoch werden die für die katalytische Aktivität verantwortlichen Mechanismen bis heute kontrovers diskutiert. Gründe hierfür liegen in der Komplexität der Partikel-Träger-Wechselwirkungen und der möglichen Reaktionswege. Die bisherigen Arbeiten haben aber zumindest gezeigt, dass Partikelgrößen, die Art des Trägermaterials und die Partikel-Träger-Kontaktfläche wesentliche Rollen spielen.^[6,11,12]

Anders als Arbeiten über trägerfixierte Goldkatalysatorsysteme haben Arbeiten über nicht trägerfixierte Systeme, z.B. Au-Pulver, bisher relativ wenig Beachtung gefunden, obwohl durchaus bemerkenswerte Aktivitäten bei der CO-Oxidation erzielt werden konnten.^[13] Derartige Materialien sind auch insofern hochinteressant, als sie deutlich einfachere Zugänge zum Verständnis der relevanten katalytischen Mechanismen eröffnen und darüber hinaus neue Anwendungsfelder für die Goldkatalyse zugänglich machen. Mit der hier vorgestellten Arbeit gelang uns der Nachweis, dass hohe katalytische Aktivität nicht an das Vorhandensein fein verteilter Partikel gebunden ist. Nanoporöses Gold mit einer schwammartigen Morphologie, das durch selektives Auslaugen einer AgAu-Legierung erhalten wurde,^[14–16] zeigt eine

[*] Dr. V. Zielasek, B. Jürgens, C. Schulz, Prof. Dr. M. Bäumer

Institut für Angewandte und Physikalische Chemie

Universität Bremen

Leobener Straße NW2, 28359 Bremen (Deutschland)

E-Mail: mbaeumer@uni-bremen.de

Dr. J. Biener, Dr. M. M. Biener, Dr. A. V. Hamza

Nanoscale Synthesis and Characterization Laboratory

Lawrence Livermore National Laboratory

7000 East Avenue, Livermore, CA 94550 (USA)

[**] Für finanzielle Unterstützung danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie. Diese Arbeit wurde zum Teil mit Unterstützung des U.S. Department of Energy an der University of California, Lawrence Livermore Laboratory unter der Vertragsnummer W-7405-Eng-48 durchgeführt. Für hilfreiche Diskussionen danken wir Prof. Dr. Günter Schulz-Eckloff.

unerwartet hohe Aktivität bei der Oxidation von CO unter Normaldruck bei niedrigen Temperaturen bis zu -20°C . Sintern kann den Einsatz von Au-Partikeln in katalytischen Anwendungen erschweren – dagegen weist nanoporöses Gold eine gute thermische Stabilität auf, und seine Morphologie kann zuverlässig reproduziert werden.

Die schwammartige Struktur des hier verwendeten Materials besteht aus miteinander verbundenen Stegen, deren Durchmesser in der Größenordnung einiger zehn Nanometer liegen, wie in Abbildung 1 anhand von Rasterelektronenmikroskopie-Bildern gezeigt ist. Mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde nachgewiesen, dass diese Stege

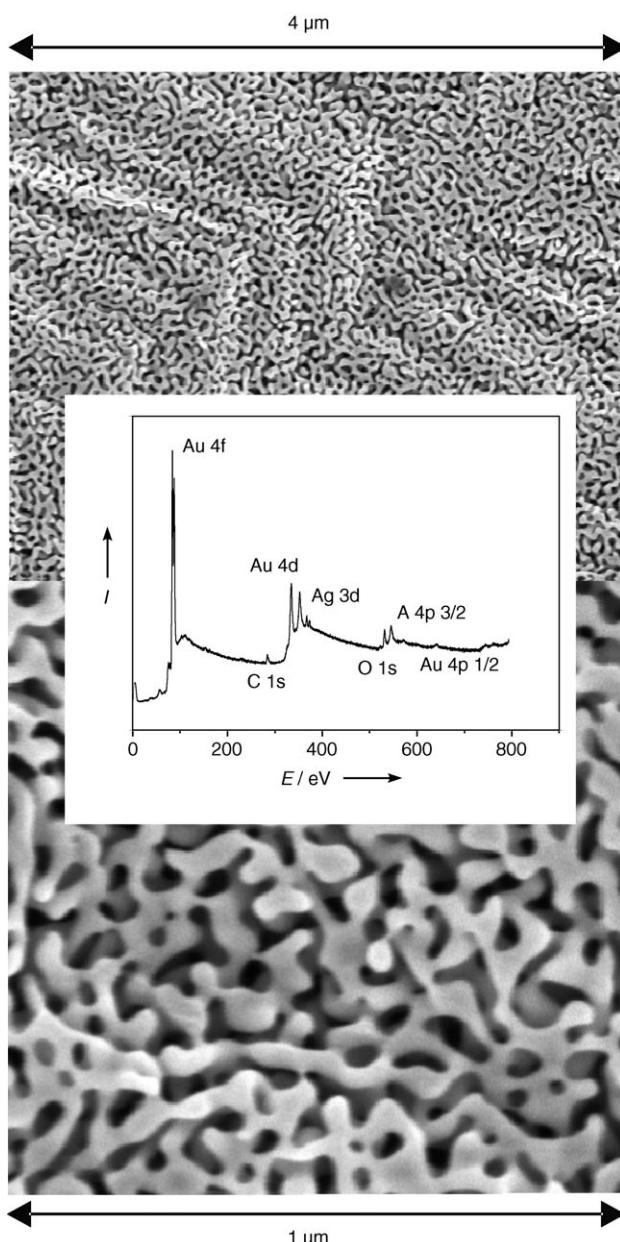


Abbildung 1. Das Rasterelektronenmikroskopie-Bild von nanoporösem Gold zeigt dessen schwammartige Morphologie mit Stegen, deren Durchmesser einige 10 nm betragen. Im Röntgenphotoelektronenspektrum (Einschub) sind ein Silberanteil von 4% sowie Spuren von Sauerstoff und Kohlenstoff an der Oberfläche sichtbar.

polykristallin sind, mit Korngrenzen im Abstand weniger zehn Nanometer (nähere Strukturinformationen finden sich in Lit. [16]). Im Hinblick auf die Rolle, die niedrig koordinierte Goldatome in der Au-Katalyse zugeschrieben wird, ist von Bedeutung, dass die gebogene Form der Stege auf eine hohe Dichte niedrig koordinierter Oberflächenatome, wie Stufen- und Eckatome, schließen lässt. Für die innere Oberfläche des Materials wurde ein Wert von $3.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ermittelt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben ergab Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), dass außer Au auch 4.4% metallisches Ag an der Oberfläche vorhanden war. Der Ag-Gesamtgehalt der Proben im Volumen betrug jedoch lediglich 0.7%, wie Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ergab. Das XP-Spektrum (siehe Abbildung 1) belegt überdies, dass die Kontaminationen durch Kohlenstoff- und Sauerstoffspezies gering sind, und das, obwohl die oberflächenanalytische Charakterisierung erst nach längerem Einsatz des Katalysators unter Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde.

Wir untersuchten die katalytische Oxidation von CO mit synthetischer Luft in einem Durchflussreaktor bei Normaldruck im Temperaturbereich von -20 bis 50°C . Der verwendete Reaktor ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

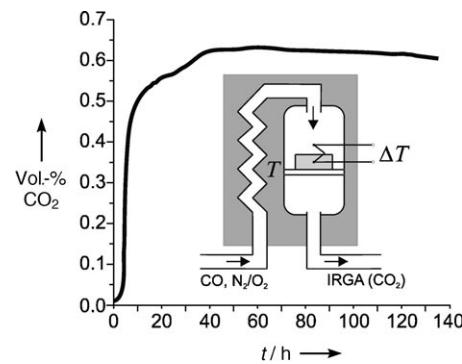


Abbildung 2. CO₂-Konzentration am Auslass des Reaktors in Abhängigkeit von der Zeit. Dargestellt sind die Aktivierung des Katalysators sowie seine Langzeitstabilität bei 50°C . Einschub: Schemazeichnung des Reaktors (Details siehe Text).

Mithilfe eines Infrarot-Gasanalysators (IRGA) wurde die Menge des während der Reaktion gebildeten CO₂ quantifiziert. Außerdem wurde für die Beobachtung des Reaktionsverlaufs die entstehende Reaktionswärme der exothermen CO-Oxidation verfolgt, indem die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Reaktor und Katalysator aufgezeichnet wurde (Details siehe *Experimentelles*).

Das vom IRGA detektierte CO₂-Signal ist in Abbildung 2 für eine frisch präparierte Probe nanoporösen Goldes gegen die Zeit aufgetragen. Nach einer Aktivierungsphase von ca. 30 Minuten bei $50\text{--}75^{\circ}\text{C}$ zeigt der Anstieg des IRGA-Signals den Beginn der katalytischen Aktivität an. Anschließend steigt die Aktivität allmählich über mehrere Stunden und bleibt mehrere Tage lang auf einem hohen Niveau. Während der Aktivierungsphase werden möglicherweise aus dem Herstellungsprozess stammende Kontaminationen oder in

den Poren adsorbiertes Wasser freigesetzt. Wurde der Katalysator einmal bei höheren Temperaturen aktiviert, zeigt er von da an sofortige katalytische Aktivität auch bei niedrigen Temperaturen.

Wir verwendeten derart aktivierte Katalysatoren, um die Abhängigkeit des Umsatzes von der vorgegebenen CO-Menge zu untersuchen. Abbildung 3 zeigt die bei Raumtemperatur im Reaktor gemessenen CO_2 -Konzentrationen und

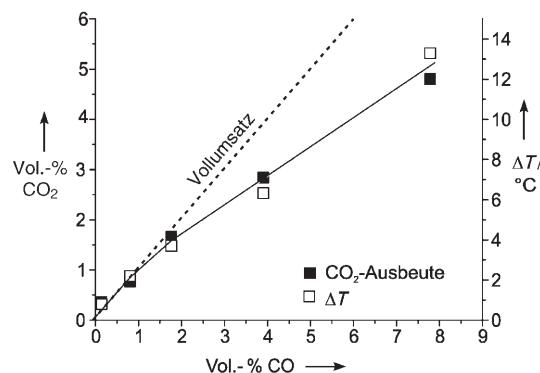


Abbildung 3. Abhängigkeit der CO_2 -Konzentration sowie der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Katalysator und Reaktor von der vorgegebenen CO-Konzentration (bei 23 °C). Die Übereinstimmung der Kurven für CO_2 -Ausbeute und ΔT macht deutlich, dass die CO-Oxidation auf der Oberfläche des nanoporösen Goldes stattfindet.

ΔT -Werte. Die CO_2 -Konzentration steigt deutlich mit steigendem CO-Angebot an, wobei bis ca. 2 Vol.-% CO nahezu Vollumsatz erreicht wird. Bei 8 Vol.-% CO werden immer noch $\frac{5}{8}$ zu CO_2 umgesetzt. Die Tatsache, dass der Anstieg der detektierten CO_2 -Konzentration proportional zum Anstieg von ΔT ist, belegt, dass die Reaktion auf der Oberfläche des nanoporösen Goldes abläuft.

Haruta fand bei Untersuchungen an trägerfixierten Au-Partikeln bei Normaldruck hingegen *keine* Abhängigkeit der Umsatzrate von der CO-Konzentration im Bereich von 0.1–10 Vol.-%.^[11] Eine Interpretation der Befunde auf der Basis eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus führte zu dem Schluss, dass die Oxidation von CO auf der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Folgerichtig sollte die Oberfläche mit Sauerstoff und CO gesättigt und die Reaktionsordnung null sein. In unseren Experimenten beobachten wir hingegen einen kontinuierlichen Anstieg der gebildeten CO_2 -Menge mit steigendem CO-Angebot. Dies lässt darauf schließen, dass die Umwandlung von CO zu CO_2 nicht durch die Oberflächenreaktion, sondern durch den Stofftransport begrenzt wird.

Die in den Abbildungen 2 und 3 gezeigten Daten geben die Langzeitaktivität des Katalysators im stationären Zustand wieder. Um nun die Anfangsaktivität direkt bei Beginn des CO-Flusses zu bestimmen, wurde CO zu einem bestimmten Zeitpunkt zum Gasstrom zugegeben und ΔT aufgezeichnet. Solange der Wärmeaustausch zwischen Katalysator und Reaktor vernachlässigbar klein ist, sind die Reaktionsenthalpie der exothermen CO-Oxidation und ΔT über die Beziehung

$\Delta H = c_p \Delta T$ miteinander verknüpft. Für c_p (die Wärmekapazität des nanoporösen Goldes) wurde der Wert des Vollmaterials angenommen: 25.6 J mol⁻¹ K⁻¹. Der Einschub in Abbildung 4 zeigt die allgemeine Abhängigkeit von ΔT von t .

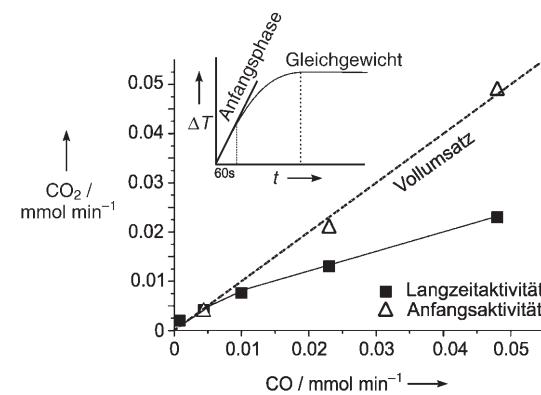


Abbildung 4. Die Menge des innerhalb der ersten 60 Sekunden gebildeten CO_2 in Abhängigkeit von der vorgegebenen CO-Konzentration bei Raumtemperatur, bestimmt durch IRGA (Langzeitaktivität), sowie berechnet über den anfänglichen Anstieg von ΔT . Zu Beginn wird alles vorhandene CO umgesetzt, sogar bei Konzentrationen bis zu 8 Vol.-%. Einschub: Die allgemeine Abhängigkeit von ΔT von der Zeit nach Einschalten des CO-Flusses zeigt einen linearen Anstieg zu Beginn der Reaktion und einen Grenzwert bei Erreichen eines thermischen Gleichgewichts zwischen Katalysator und Reaktor.

Innerhalb der ersten 60 Sekunden ist $d\Delta T/dt$ nahezu konstant. Auf der Basis des gemessenen ΔT -Wertes und der daraus berechneten Reaktionswärme innerhalb der ersten 60 Sekunden nach Beginn der CO-Exposition wurde die Menge des produzierten CO_2 in diesem Zeitraum berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 Langzeitmessungen mittels IRGA gegenübergestellt. Sie lassen erkennen, dass die Anfangsaktivität sogar bei einer CO-Konzentration von 8 Vol.-% noch zum Vollumsatz führt. Offensichtlich kommt es zu einer reaktionsinduzierten Reduktion der Aktivität nach der Anfangsphase.

In Abbildung 5 ist der Umsatz bei verschiedenen CO-Konzentrationen und vier unterschiedlichen Reaktionstemperaturen im Bereich von –20 bis 50 °C dargestellt. Diese Temperaturspanne ist für Anwendungen von Gold-Katalysatoren zur CO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen besonders interessant. Im Temperaturbereich von 20 bis 50 °C verändert sich die Langzeitaktivität nicht wesentlich und ist bei 0 °C nur um 10 % verringert. Sogar bei –20 °C erreicht der Umsatz bei CO-Konzentrationen bis 2 Vol.-% nahezu Vollumsatz. Bei höheren CO-Konzentrationen bleibt der Umsatz auf eine Ausbeute von ca. 2 Vol.-% CO_2 begrenzt, was darauf schließen lässt, dass bei tiefen Temperaturen ein Elementarschritt der Reaktion, möglicherweise die O_2 -Dissoziation, den Umsatz limitiert.

Abschließend stellt sich die Frage nach der Ursache für die unerwartet hohe katalytische Aktivität des Materials im Temperaturbereich von 0 bis 50 °C und dem zugrunde liegenden Mechanismus. Wahrscheinlich spielt der eingangs er-

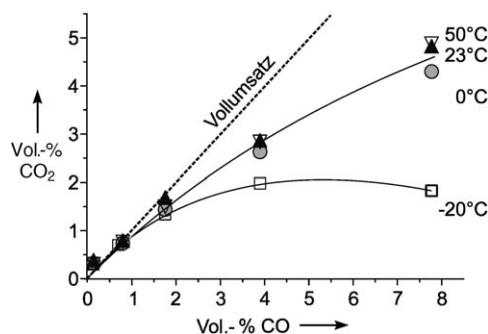


Abbildung 5. Abhängigkeit der CO₂-Konzentration am Auslass des Reaktors von der vorgegebenen CO-Konzentration im Zufluss für vier verschiedene Temperaturen im Bereich von –20 bis 50°C. Bei bis zu 1–2 Vol.-% CO wird Volumensatz zu CO₂ erreicht (---). Bei Temperaturen ab 0°C werden bei höheren CO-Konzentrationen niedrigere Aktivitäten beobachtet. Bei 8 Vol.-% CO werden z. B. ca. 3% der vorgegebenen CO-Menge umgesetzt. Lediglich bei –20°C erreicht die umgesetzte Menge einen Grenzwert bei ca. 2 Vol.-% CO₂.

wähnte Restsilbergehalt eine entscheidende Rolle. Dass die Aktivität durch Fremdatome wie Ag signifikant verstärkt werden kann, belegen Studien an silberhaltigen Goldpulvern^[13] wie auch Beobachtungen der katalytischen Aktivität von AgAu-Legierungspartikeln auf sauren Trägern.^[17] Ag wird möglicherweise benötigt, um (zusätzliche) Oberflächenplätze für die Dissoziation von O₂ zur Verfügung zu stellen,^[18–20] während CO vorzugsweise an niedrig koordinierten Goldatomen adsorbiert. Wang et al. schlagen vor, dass molekularer Sauerstoff auf Silber durch den Transfer von Elektronen in die antibindenden 2π*-Orbitale aktiviert wird und O²⁻ Spezies gebildet werden.^[17] In jedem Fall kann ausgeschlossen werden, dass die katalytische Aktivität allein auf das Silber zurückzuführen ist: Zum einen zeigen Silberkatalysatoren keine signifikanten Umsetzungen von CO zu CO₂ bei Temperaturen unterhalb von 100°C,^[21–23] und zum anderen beeinflusst leichtes Anfeuchten der Reaktionsgase die katalytische Aktivität des nanoporösen Goldes nicht wesentlich, wohingegen die katalytische Aktivität von Silberkatalysatoren durch die Bildung von Carbonat-Spezies auf der Ag-Oberfläche vermindert werden sollte.^[24] Erste Befunde geben sogar Hinweise darauf, dass die katalytische Aktivität in bestimmten Grenzen unabhängig von der Ag/Au-Zusammensetzung auf der Oberfläche ist. Experimente mit anderen Proben, die zwar nominal dieselbe Menge Ag enthalten, aber eine höhere Oberflächenkonzentration (20% Ag) aufweisen, zeigten vergleichbare Aktivitäten.

Zwar ist bekannt, dass Ag in AgAu-Legierungen zur Oberfläche segregiert,^[17] allerdings konnte bislang nicht geklärt werden, ob es Inseln bildet oder an der Oberfläche des nanoporösen Katalysators feindispers vorliegt. Der Oxidationsmechanismus hängt vermutlich stark von der Verteilung des Silbers ab: Im Fall größerer Ag-Bereiche könnte sich Subsurface-Sauerstoff bilden, der bekanntermaßen die Reaktivität des Oberflächensauerstoffs beeinflusst.^[25] Dies ist natürlich nicht möglich, wenn nur einzelne Silberatome vorliegen. Diese Überlegungen könnten erklären, warum in Studien mit AgAu-Nanopartikeln eine starke Abhängigkeit

der katalytischen Aktivität von der Ag/Au-Zusammensetzung beobachtet wurde, da bei diesen Systemen der Ag-Anteil deutlich höher war^[17] als bei den hier beschriebenen nanoporösen Au-Schwämmen, die keinen solchen Zusammenhang zeigen. Genauere Untersuchungen der katalytischen Aktivität nanoporösen Goldes – besonders zur Abhängigkeit vom Ag-Gehalt sowie zur Rolle niedrig koordinierter Au-Atome auf der Oberfläche – werden zurzeit durchgeführt, um die grundlegenden Mechanismen und ihre strukturellen Voraussetzungen aufzuklären. In diesem Zusammenhang sollen auch Schwämme mit kleineren Poren und bimodaler Porengrößenverteilung untersucht werden.^[26,27] Nanoporöses Gold ist ein vielversprechendes Material für katalytische Anwendungen, da es selbsttragend und sowohl thermisch als auch mechanisch stabil ist, beliebig geformt werden kann und – im Fall dünner Folien – als Membrankatalysator Anwendung finden könnte.

Experimentelles

Nanoporöses Gold wurde durch Entlegieren (selektives Herauslösen des Silberanteils) von AgAu (70 % Ag) in Salpetersäure, gefolgt von mehreren Waschschritten in Wasser, hergestellt.^[16] Die Bildung der porösen Struktur ist ein komplexer Prozess, der das Lösen von Silber mit anschließenden umfangreichen Restrukturierungen der resultierenden Lücken und Goldatome umfasst.^[15] Der Silberanteil wurde durch AAS zu weniger als 1 % bestimmt.

Der verwendete Durchflussreaktor wurde aus Glas hergestellt. Ein Siliconölbad und ein NaCl/Eisbad ermöglichen die Reaktionsführung im Bereich von –20 bis 200°C. Eine Scheibe des nanoporösen Goldes (80 mg, Dicke 300 µm, Durchmesser ca. 10 mm) wurde auf einer Keramikfritte (Durchmesser 20 mm) innerhalb des Reaktors platziert. Der Reaktantenfluss wurde zwischen 1 und 8 Vol.-% CO in ca. 15 mL min⁻¹ trockener synthetischer Luft (80% N₂/20% O₂, c(H₂O) < 5 ppm) variiert. Es konnte bei dem hier untersuchten Material (anders als z. B. bei Pulvern) nicht vermieden werden, dass ein Teil des Gasgemisches am Katalysator vorbeiströmte, ohne in Kontakt mit ihm zu treten. Nachdem das Gasgemisch den Katalysator passiert hatte, wurde die Menge des produzierten CO₂ mit IRGA quantifiziert. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Reaktor wurde mit einem NiCr-Ni-Thermoelement direkt auf der Goldprobe gemessen, wobei der Referenzkontakt 5 mm oberhalb der Katalysator-Scheibe im Gasfluss platziert wurde. Alle Experimente wurden mit frisch präparierten Katalysatoren durchgeführt.

Eingegangen am 20. Juni 2006,
veränderte Fassung am 15. August 2006
Online veröffentlicht am 13. November 2006

Stichwörter: Gold · Katalyse · Kohlenmonoxid · Nanostrukturen · Oberflächenchemie

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, 115, 301.
- [2] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* **1998**, 178, 566.
- [3] K. A. Davis, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8557.
- [4] A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1546.
- [5] T. A. R. Nijhuis, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1115.
- [6] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, 36, 153.
- [7] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, 41, 319.

- [8] G. Patrick, E. van der Lingen, C. W. Corti, R. J. Holliday, D. T. Thompson, *Top. Catal.* **2004**, *30*, 273.
- [9] R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 72.
- [10] M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 427; M. Haruta, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75; M. Haruta, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2004**, *7*, 163.
- [11] M. Haruta, *Cattech* **2002**, *6*, 102.
- [12] T. V. Choudhary, R. W. Goodman, *Appl. Catal. A* **2005**, *291*, 32.
- [13] Y. Iizuka, A. Kawamoto, K. Akita, M. Daté, S. Tsubota, M. Okumura, M. Haruta, *Catal. Lett.* **2004**, *97*, 203.
- [14] R. C. Newman, S. G. Corcoran, J. Erlebacher, M. J. Aziz, K. Sieradzki, *MRS Bull.* **1999**, *24*, 24.
- [15] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *Nature* **2001**, *410*, 450.
- [16] A. M. Hodge, J. Biener, L. L. Hsiung, Y. M. Wang, A. V. Hamza, J. H. Satcher, Jr., *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 554.
- [17] A.-Q. Wang, J.-H. Liu, S. D. Lin, T.-S. Lin, C.-Y. Mou, *J. Catal.* **2005**, *233*, 186.
- [18] A. Nagy, G. Mestl, *Appl. Catal. A* **1999**, *188*, 337.
- [19] F. Buatier de Mongeot, A. Cupolillo, M. Rocca, U. Valbusa, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 302.
- [20] V. I. Bukhtiyarov, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2169.
- [21] K.-S. Song, S.-K. Kang, S. D. Kim, *Catal. Lett.* **1997**, *49*, 65.
- [22] A. M. Venezia, L. F. Liotta, G. Deganello, Z. Schay, D. Horvath, L. Guczi, *Appl. Catal. A* **2001**, *211*, 167.
- [23] E. Gulari, C. Güldür, S. Srivannavit, S. Osuwan, *Appl. Catal. A* **1999**, *182*, 147.
- [24] V. I. Bukhtiyarov, A. I. Nizovskii, H. Bluhm, M. Hävecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *J. Catal.* **2006**, *238*, 260.
- [25] P. J. van den Hoek, E. J. Baerends, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 9469.
- [26] Y. Ding, J. Erlebacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7772.
- [27] A. M. Hodge, J. R. Hayes, J. A. Caro, J. Biener, A. V. Hamza, *Adv. Eng. Mater.* **2006**, *8*, 853.