

Aktiver Sauerstoff auf einem Au/TiO₂-Katalysator – Bildung, Stabilität und Aktivität für die CO-Oxidation**

Daniel Widmann und R. Jürgen Behm*

Dem Fritz-Haber-Institut zum 100-jährigen Bestehen gewidmet

Wegen ihrer hohen Aktivität für eine Vielzahl von Oxidations- und Reduktionsreaktionen haben Metalloxid-fixierte Goldkatalysatoren mit Au-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern seit ihrer Einführung durch Haruta et al.^[1] erhebliches Interesse gefunden.^[2] Prominentestes Beispiel dafür ist die CO-Oxidation.^[2–6] Wesentliche Aspekte des zugrunde liegenden Mechanismus und somit auch die physikalischen Ursachen für die hohe Aktivität dieser Systeme sind jedoch nach wie vor umstritten. So wurde allein für die CO-Oxidation eine Reihe verschiedener Effekte und unterschiedlicher aktiver Zentren vorgeschlagen und für die beobachtete hohe Aktivität verantwortlich gemacht, wobei diese Vorschläge sowohl auf experimentellen als auch auf theoretischen Arbeiten beruhten.^[3,7–11] Dennoch gibt es bisher keine Übereinstimmung bezüglich des Mechanismus dieser Reaktion.^[2,4–6]

Strittig bei Oxidationsreaktionen ist vor allem die Aktivierung von molekularem Sauerstoff, insbesondere die Art des aktiven Zentrums für diesen Reaktionsschritt und der katalytisch aktiven Sauerstoffspezies unter Reaktionsbedingungen.^[3,9–15] Stiehl et al. haben gezeigt, dass bei einer Temperatur von 77 K molekular adsorbierter Sauerstoff sowohl auf Au(110) als auch auf TiO₂-fixierten Au-Nanopartikeln adsorbiert werden kann^[16] und dass dieser Sauerstoff direkt mit CO reagieren kann.^[17] Wird die Probe auf 170 K geheizt, desorbiert diese molekular adsorbierte Spezies jedoch sofort.^[17] Auf Au/TiO₂-Katalysatoren und auf mit Eisen dotiertem Au/TiO₂ in Wechselwirkung mit O₂, bei Atmosphärendruck und 253 K, konnten Carrettin et al. η¹-Superoxid- und Peroxidspezies nachweisen, die bei Wechsel zu einem CO- und O₂-haltigen Reaktionsgasgemisch wieder verschwanden.^[13] Daraus schlossen sie, dass diese Spezies die aktiven Sauerstoffspezies während der CO-Oxidation sind.^[13] Stabile, molekular adsorbierte Sauerstoffspezies – meistens am Rand der Grenzfläche zwischen den Au-Clustern und dem Träger TiO₂^[10,11,15,18,19] oder auf niedrigkoordinierten Plätzen auf den Au-Clustern^[11,20] – wurden auch in einer Reihe von theoretischen Untersuchungen identifiziert und als aktive

Sauerstoffspezies während der CO-Oxidation vorgeschlagen. Diese Spezies reagieren über einen Koadsorptionskomplex mit koadsorbiertem CO, wobei die Aktivierungsenergien relativ gering sind. Die Dissoziation der O_{2,ad}-Spezies ohne eine Wechselwirkung mit koadsorbiertem CO war in diesen Rechnungen durch hohe Aktivierungsbarrieren verhindert.

In einer kürzlich veröffentlichten „temporal analysis of products“ (TAP)-Reaktorstudie haben Kotobuki et al. nachgewiesen, dass Au/TiO₂-Katalysatoren bei 80 °C mithilfe von Sauerstoffpulsen mit Sauerstoff beladen werden können, der für die Reaktion mit CO aktiv ist, und dass diese Spezies bei 80 °C nicht desorbiert.^[14] Sie konnten weiter zeigen, dass sowohl die Sauerstoffspeicherkapazität (oxygen storage capacity, OSC) dieser Katalysatoren als auch deren Aktivität für die CO-Oxidation in einem Mikroreaktor mit der Länge des zugänglichen Randes der Grenzfläche zwischen dem Träger TiO₂ und den Au-Nanopartikeln korrelieren. Auf Grundlage dieses Zusammenhangs wurde eine Sauerstoffspezies auf Plätzen entlang des Randes der Au-TiO₂-Grenzfläche als aktive Spezies vorgeschlagen, die aktiv sowohl in der Reaktion im TAP-Reaktor als auch in der kontinuierlichen Reaktion im Mikroreaktor unter Realbedingungen ist.^[14] Zu beachten ist, dass diese Sauerstoffspezies kaum mit den molekular adsorbierten Sauerstoffspezies (O_{2,ad}) identisch sein kann, die in den oben aufgeführten theoretischen und praktischen Arbeiten postuliert bzw. nachgewiesen wurden. Die für diese O_{2,ad}-Spezies berechneten Adsorptionsenergien sind zu gering, um sie bei einer Temperatur von 80 °C zu stabilisieren. Zudem wurde in der Arbeit von Stiel et al. eine Desorption der molekularen Sauerstoffspezies bereits bei 170 K beobachtet.^[16,17] Eine stabil adsorbierte aktive Sauerstoffspezies und eine Korrelation zwischen der Sauerstoffspeicherkapazität und der Aktivität für die CO-Oxidation wurden in der Zwischenzeit auch für andere oxidfixierte Goldkatalysatoren beschrieben.^[21] Dies bedeutet, dass – im Unterschied zu den meisten bisherigen Vorschlägen zum Mechanismus der CO-Oxidation – diese Spezies allgemein für die CO-Oxidation über oxidfixierten Au-Katalysatoren charakteristisch ist.

Die genaue Art dieser aktiven Sauerstoffspezies – vor allem, ob es sich dabei um eine molekulare oder eine atomare Spezies handelt – konnte in diesen Untersuchungen allerdings nicht aufgeklärt werden. Diese zentrale Frage ist somit bisher unbeantwortet geblieben.^[22] Wegen der sehr geringen Menge dieser aktiven Sauerstoffspezies (nur ca. 1 % des insgesamt verfügbaren Oberflächensauerstoffs) kann sie nicht spektroskopisch identifiziert werden. Zudem ist nach wie vor ungeklärt, ob diese Sauerstoffspezies am Rand der Au-TiO₂-

[*] Dipl.-Chem. D. Widmann, Prof. Dr. R. J. Behm
Institut für Oberflächenchemie und Katalyse
Universität Ulm
89069 Ulm (Deutschland)
E-Mail: juergen.behm@uni-ulm.de

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1181 (Be 1201/13-3) finanziell unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102062> zu finden.

Grenzfläche adsorbiert ist oder ob es sich dabei um Oberflächengittersauerstoff handelt, der an die Au-Nanopartikel angrenzt und wegen deren Gegenwart aktiviert ist.

Hier berichten wir über neue Befunde, die es uns ermöglichen, die Art der aktiven Sauerstoffspezies eindeutig zu bestimmen, und die einen klaren Hinweis auf die Lage dieser Spezies auf der Katalysatoroberfläche geben. Grundlage dieser Resultate sind Multipuls-Experimente, die in einem TAP-Reaktor in einem Temperaturbereich von 80 bis 400 °C durchgeführt wurden. Um zu Beginn jeder Messung eine klar definierte, voll oxidierte Katalysatoroberfläche zu erhalten, wurde der Au/TiO₂-Katalysator durch In-situ-Kalzinierung in 10% O₂/N₂ bei 400 °C vorbehandelt (O400). Anschließend wurde der Mikroreaktor evakuiert und abwechselnd Sequenzen von CO/Ar-Pulsen und O₂/Ar-Pulsen ausgesetzt (1:1, jeweils 1×10^{16} Moleküle pro Puls), um die absolute Menge an stabil adsorbiertem Sauerstoff zu bestimmen, der unter diesen Bedingungen reversibel gespeichert oder durch Reaktion mit CO wieder entfernt werden kann (OSC).^[14] Dieses Verfahren ermöglicht es uns, selbst geringe Mengen an aktivem Sauerstoff auf einer Katalysatoroberfläche sehr genau zu bestimmen.

In Abbildung 1 sind die Rohdaten der während der ersten Reduktion und anschließenden Oxidation des Au/TiO₂-Katalysators direkt nach Kalzinieren gemessenen Signale sowie des folgenden Zyklus bei 80 °C gezeigt. In Übereinstimmung mit früheren Befunden^[14,21] wird CO₂ nur während der CO/Ar-Pulse auf einem oxidierten Katalysator und nicht während anschließender O₂/Ar-Pulse gebildet. Dies zeigt deutlich, dass

CO unter den gegebenen Bedingungen reversibel auf dem Katalysator adsorbiert ist und unmittelbar nach dem CO-Puls wieder desorbiert. Der Verbrauch der gasförmigen Reaktanten CO und O₂ kann über die Differenz der im Massenspektrometer gemessenen Signalintensitäten zu der nach Sättigung des Katalysators gemessenen Intensität bestimmt werden. Er ist zu Beginn jeder Sequenz am höchsten und nimmt mit zunehmender Pulszahl ab, bis kein Umsatz mehr stattfindet und der Oxidationszustand der Katalysatoroberfläche sich nicht mehr weiter ändert. Zudem entspricht die Menge an umgesetztem CO während jedes Pulses der Menge an gebildetem CO₂; es findet somit unter diesen Reaktionsbedingungen keine messbare Anreicherung kohlenstoffhaltiger Spezies auf der Katalysatoroberfläche statt. Dies gilt für alle Temperaturen. Die Menge an umgesetztem CO und gebildetem CO₂ ist während der ersten Sequenz von CO/Ar-Pulsen, direkt nach der oxidativen Vorbehandlung bei 400 °C, höher als in den folgenden CO/Ar-Pulssequenzen, nach einer Oxidation des Katalysators durch O₂/Ar-Pulse bei 80 °C. Im Unterschied dazu ist die Menge an umgesetztem O₂ während der ersten beiden Sequenzen und auch während weiterer Sequenzen gleich. Dieser höhere CO-Verbrauch während der ersten Sequenz wurde mit einer irreversiblen Entfernung von aktivem Sauerstoff vom frisch kalzinierten Katalysator erklärt.^[14]

Die quantitativen Ergebnisse dieser Messungen sind für alle verwendeten Temperaturen in Abbildung 2 dargestellt, in der die absoluten Mengen an verbrauchtem CO und O₂ während der ersten drei Sequenzen nach O400-Vorbehandlung gegen die Pulszahl aufgetragen sind. Die Kurven zeigen, dass während der ersten CO/Ar-Pulssequenz direkt nach O400 bei allen Temperaturen ein irreversibler Verbrauch von Oberflächensauerstoff stattfindet, der nicht durch O₂/Ar-Pulse wieder aufgefüllt werden kann. Im Anschluss daran ist der Verbrauch an CO und O₂ identisch, und die Menge an gespeichertem O₂ entspricht jeweils der Menge an Sauerstoff, die während anschließender CO-Pulse reaktiv entfernt wird. Dieser Prozess ist unter den gegebenen Bedingungen folglich vollständig reversibel; nur bei 400 °C ist die Aufnahme an Sauerstoff leicht gegenüber der anschließend titrierten Menge erhöht. Dies ist Gegenstand weiterer Untersuchungen in unserem Labor, ändert jedoch nichts an unseren Schlussfolgerungen. Entscheidend ist, dass die Menge an reversibel gespeichertem und reaktiv entfernbarem Sauerstoff stark von der Temperatur abhängt, und von 80 bis 400 °C um einen Faktor 4.5 zunimmt. Die entsprechenden Werte für die OSC sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie reichen von 4.6×10^{18} O-Atome g_{Kat}⁻¹ bei 80 °C bis 17.8×10^{18} O-Atome g_{Kat}⁻¹ bei 400 °C. Trotz dieser starken Zunahme ist der Anteil an reaktiv entfernbarem Oberflächensauerstoff eher klein und beträgt selbst bei 400 °C nur 3.3 % des insgesamt verfügbaren Oberflächensauerstoffs (berechnet über die spezifische Oberfläche des Trägers TiO₂). Zudem ist festzuhalten, dass selbst bei 400 °C keine messbare Beladung/Entfernung von Sauerstoff auf dem reinen Träger stattfindet. Die Au-Nanopartikel sind zwingend notwendig für die Entfernung und Bildung von aktivem Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche. Dies wurde in früheren Arbeiten bereits für Au/CeO₂^[23] und Au/TiO₂^[14] beschrieben. Berechnet man die lokale Bedeckung

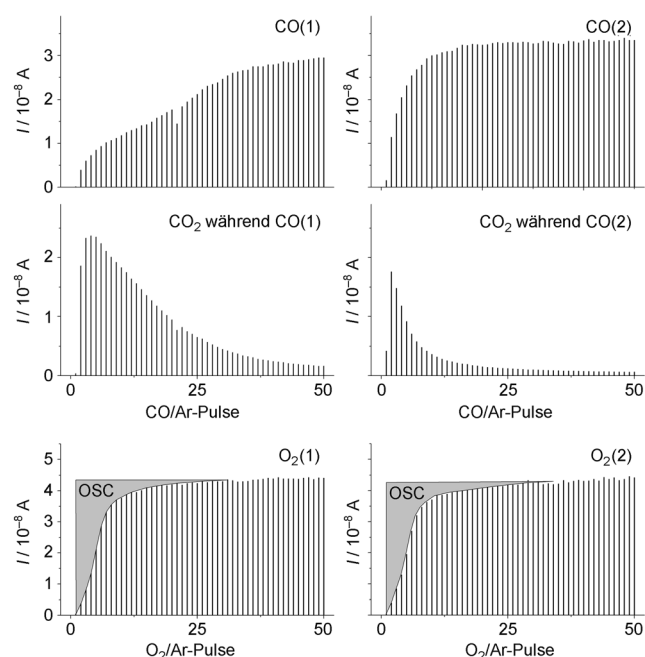


Abbildung 1. Oben: CO- und CO₂-Signale während der ersten Sequenz von CO/Ar-Pulsen (CO(1)) über dem Au/TiO₂-Katalysator bei 80 °C direkt nach Kalzinierung (O400) und während der zweiten Sequenz bei 80 °C nach Oxidation durch O₂/Ar-Pulse (CO(2)). Unten: O₂-Signal während den ersten beiden Sequenzen von O₂/Ar-Pulsen bei 80 °C (O₂(1), O₂(2)) über dem Au/TiO₂-Katalysator nach Reduktion durch CO/Ar-Pulse.

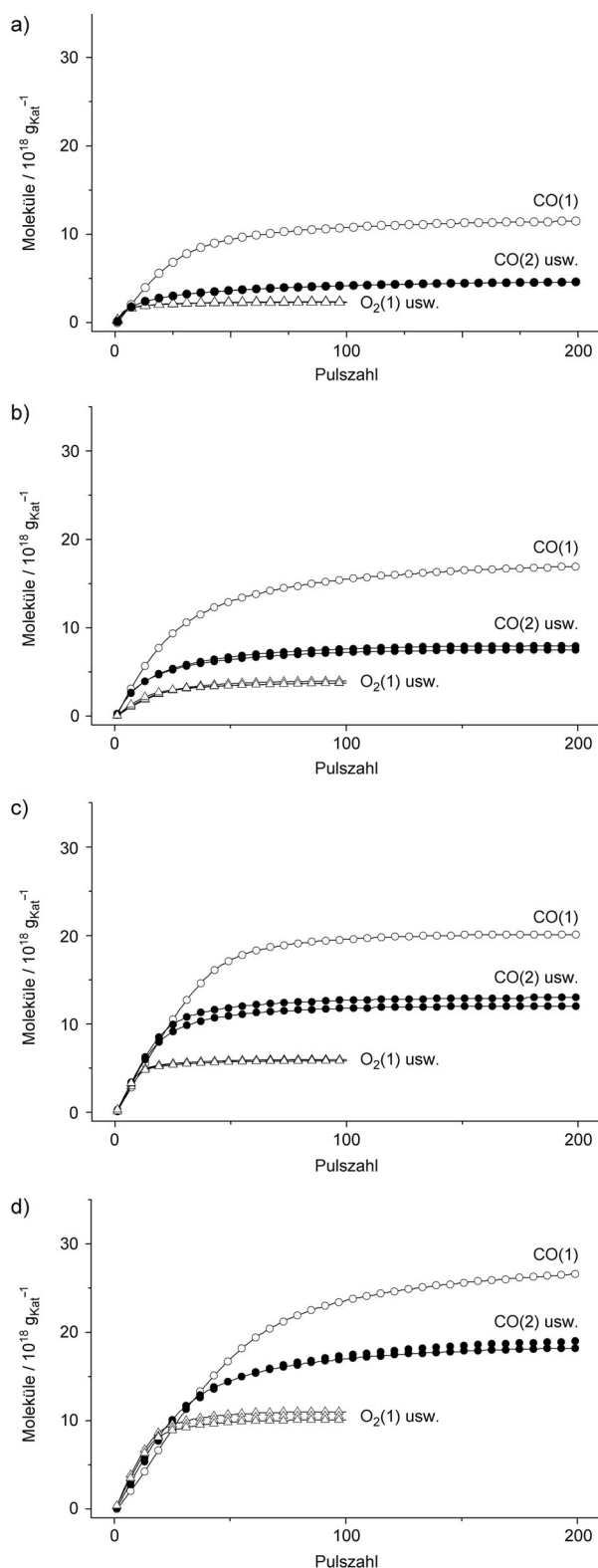


Abbildung 2. Absolute Menge an umgesetztem CO und O₂ während dreier Zyklen mit alternierender Reduktion und Oxidation des Au/TiO₂-Katalysators durch 200 Pulse CO/Ar oder 100 Pulse O₂/Ar bei a) 80, b) 160, c) 240 und d) 400 °C, jeweils beginnend mit CO-Pulsen nach oxidativer Vorbehandlung (O400).

Tabelle 1: Irreversibler und reversibler (OSC) Verbrauch an Sauerstoff im reduzierten Zustand des Au/TiO₂-Katalysators nach CO-Pulsen bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf den Sauerstoffgehalt der voll oxidierten Katalysatoroberfläche nach oxidativer Vorbehandlung (O400).

| | 80 °C | 160 °C | 240 °C | 400 °C |
|---|-------|--------|--------|--------|
| irreversibler Sauerstoffverbrauch / 10 ¹⁸ O-Atome g _{Kat} ⁻¹ | 6.7 | 8.4 | 7.8 | 8.9 |
| reversibler Sauerstoffverbrauch (OSC) / 10 ¹⁸ O-Atome g _{Kat} ⁻¹ | 4.6 | 10.0 | 12.6 | 18.7 |
| OSC ^[a] / O-Atome/Randplatz Au-TiO ₂ | 0.89 | 1.95 | 2.46 | 3.65 |
| OSC ^[b] / O-Atome/Oberflächensauerstoff | 0.008 | 0.018 | 0.023 | 0.033 |

[a] Unter der Annahme hemisphärischer Au-Partikel. [b] Unter der Annahme von 1 × 10¹⁵ O-Atomen cm⁻².

mit aktivem Sauerstoff an der Grenzfläche zwischen Au-Nanopartikeln und dem Träger TiO₂, bezogen auf die absolute Menge an Gittersauerstoff an deren Rand, erhält man folgende Werte: 0.89 bei 80 °C, 1.95 bei 160 °C, 2.46 bei 240 °C und 3.65 bei 400 °C. Der bei 80 °C erhaltene Wert stimmt gut mit früher publizierten Befunden aus unserem Labor überein.^[14] Die Zunahme der OSC mit steigender Temperatur erklären wir durch eine thermisch aktivierte, wachsende Mobilität von Gittersauerstoff und Sauerstofffehlstellen am Rand der Au-Nanopartikel. Dies ermöglicht auch eine reaktive Entfernung und das Wiederauffüllen von Sauerstoffspezies, die sich nicht direkt auf Randplätzen befinden.

In Abbildung 3 sind die Differenzen zwischen dem Sauerstoffgehalt einer voll oxidierten Oberfläche (nach O400) und den Sauerstoffgehalten nach alternierenden Reduktions- und Oxidationssequenzen bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Offensichtlich steigt die Menge an von der Oberfläche entferntem Sauerstoff während der ersten Reduktion mit zunehmender Temperatur. Demzufolge ist die Entfernung von Oberflächensauerstoff ein aktivierter Prozess. Die anschließende Oxidation des reduzierten Katalysators mit O₂-Pulsen erhöht den Oberflächensauerstoffgehalt wieder. Die

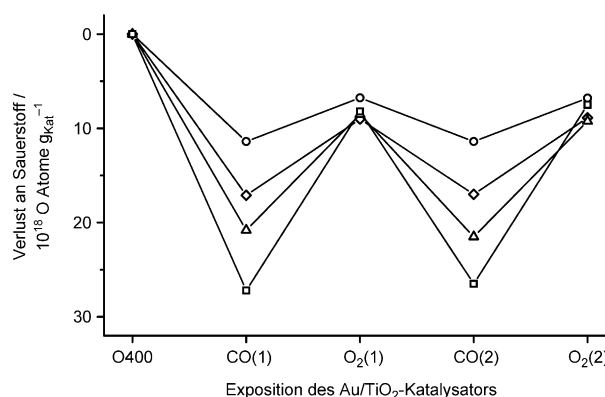


Abbildung 3. Differenz zwischen dem Sauerstoffgehalt einer voll oxidierten Oberfläche nach oxidativer Vorbehandlung (O400) und nach Reduktion mit CO-Pulsen (CO(1)), nach Oxidation mit O₂/Ar-Pulsen (O₂(1)) sowie nach zweiten Sequenzen von CO- (CO(2)) und O₂-Pulsen (O₂(2)) bei 80 (○), 160 (◇), 240 (△) und 400 °C (□).

absolute Menge an aktivem Sauerstoff, die anschließend (nach dem ersten Zyklus mit Reduktion und Re-Oxidation) auf der Oberfläche vorhanden ist, hängt nur sehr wenig von der Temperatur ab. Dies wird weiter unten ausführlich diskutiert. Der Sauerstoffgehalt ist nur etwas geringer als der anfängliche Sauerstoffgehalt nach O400, wobei die Differenz die Menge an irreversibel entferntem Sauerstoff darstellt. Ab dem zweiten Zyklus wiederholt sich das generelle Schema des ersten, mit der Reduktion der Katalysatoroberfläche bis zu einem temperaturabhängigen, aber für die jeweilige Temperatur konstanten Sauerstoffgehalt sowie anschließender Oxidation zu einem gemeinsamen, temperaturunabhängigen Sauerstoffgehalt der Katalysatoroberfläche.

Diese durch Sauerstoffpulse auf den Katalysator aufgebrachte Sauerstoffspezies ist selbst bei einer Temperatur von 400 °C stabil: Wird CO bei 400 °C nicht direkt im Anschluss an die O₂-Pulse zudosiert (mit einem Zeitabstand von 5 s), sondern mit einer Verzögerung von 1 h zwischen dem letzten O₂- und dem ersten CO-Puls, erhält man genau denselben Wert für die Menge an verbrauchtem CO und gebildetem CO₂ wie während CO- und O₂-Pulssequenzen ohne eine zusätzliche Zeitverzögerung zwischen den CO- und O₂-Pulsen. Folglich findet unter den gegebenen Bedingungen innerhalb einer Stunde selbst bei 400 °C keine messbare Desorption der aktiven Sauerstoffspezies von der Oberfläche statt.

Auf Grundlage der obigen Befunde ziehen wir folgende Schlussfolgerungen über die Art der aktiven Sauerstoffspezies für die CO-Oxidation über Au/TiO₂-Katalysatoren:

1. Die hohe Stabilität der aktiven Sauerstoffspezies (bis mindestens 400 °C) ist unvereinbar mit molekular adsorbiertem Sauerstoff. Daraus folgern wir, dass die aktive Sauerstoffspezies eine atomare Spezies ist (O_{akt}), die durch die Adsorption, Aktivierung und Dissoziation von molekularem Sauerstoff auf zuvor gebildeten, aktiven Randplätzen auf der Katalysatoroberfläche gebildet wird.
2. Die Tatsache, dass eine thermische Aktivierung die Menge an entferntem O_{akt} während der Reduktion erhöht, nicht aber die absolute Menge an O_{akt}, die nach Oxidation durch O₂-Pulse auf der Katalysatoroberfläche vorhanden ist, deuten wir als Entfernung von aktivem Sauerstoff von Oberflächengitterplätzen am Rand der Au-Nanopartikel von der Katalysatoroberfläche. Die resultierenden Leerstellen können anschließend in O₂-Pulsen wieder aufgefüllt werden. Dabei wird bei 80 °C nur auf Sauerstoff/Plätze direkt am Rand der Au Nanopartikel zugegriffen, während bei höheren Temperaturen auch Gittersauerstoff auf etwas weiter entfernten Plätzen abreagiert und wieder aufgefüllt werden kann. Dies lässt auf eine aktivierte Diffusion von Oberflächensauerstoff/Sauerstofffehlstellen zu den Randplätzen schließen. Dieser Schritt ist für die Temperaturabhängigkeit der OSC entscheidend.
3. Die reversible Beladung mit O_{akt} (in O₂-Pulsen) ist schnell und nicht oder nur in sehr geringem Umfang aktiviert, ein Hinweis auf eine leichte Dissoziation einer molekular adsorbierten O₂-Vorstufe zu O_{akt} auf den aktiven Plätzen. Im Unterschied dazu bildet sich die irreversible O_{akt}-Spezies nur während einer andauernden Einwirkung von Sauerstoff bei hoher Temperatur (O400) und entsteht folglich langsam und aktiviert. Somit ist sie höchstwahrscheinlich von anderer Natur als die reversible O_{akt}-Spezies; es könnte sich z.B. um ein Au-Oxid an der Goldoberfläche handeln.^[24,25] Unter normalen Reaktionsbedingungen ist nur die reversible O_{akt}-Spezies auf der Oberfläche vorhanden.

4. Gemäß früheren TAP-Messungen^[14,21] ist die in Pulsexperimenten detektierte aktive Sauerstoffspezies eindeutig identisch mit der aktiven Sauerstoffspezies während der kontinuierlichen CO-Oxidation bei Atmosphärendruck.
5. Die Bildung/Zersetzung stabiler, kohlenstoffhaltiger Oberflächenspezies, z.B. Oberflächencarbonate, ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vernachlässigbar gegenüber der Speicherung und Abreaktion von aktivem Sauerstoff.
6. Die Au-Nanopartikel haben zwei Funktionen während der CO-Oxidation: Zum einen reichern sie adsorbiertes CO an der Oberfläche an, und zum anderen aktivieren sie Oberflächengittersauerstoff an Randplätzen entlang der Grenzfläche Au-TiO₂. Ohne die Gegenwart von Au-Nanopartikeln ist TiO₂-Oberflächensauerstoff unter „normalen“ Reaktionsbedingungen inaktiv.

Diese Erkenntnisse führen zu einem Reaktionsmechanismus für die CO-Oxidation über Au/TiO₂-Katalysatoren bei $T \geq 80^\circ\text{C}$, der schematisch in Abbildung 4 dargestellt ist. Dieser umfasst a) die Adsorption von CO auf den Au Nanopartikeln, b) die Reaktion von CO mit aktiviertem Oberflächengittersauerstoff am Rand der Grenzfläche zwischen Au Nanopartikeln und TiO₂ (Perimeterplätze) und c) das Wiederauffüllen dieser Plätze durch dissoziative Adsorption von O₂. Bei höheren Temperaturen ($> 80^\circ\text{C}$) kann wegen der Diffusion von Oberflächengittersauerstoff und von Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche auch Oberflächensauerstoff von benachbarten Gitterplätzen an der Reaktion beteiligt.

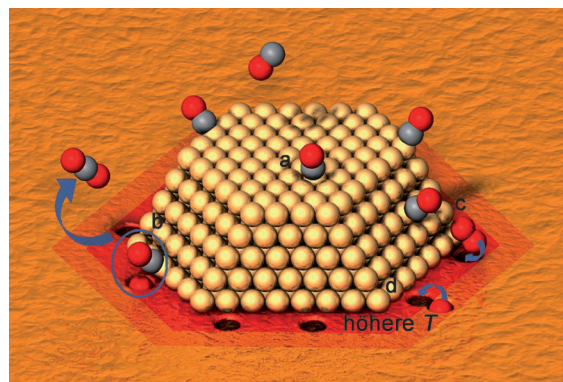


Abbildung 4. Reaktionsweg der CO-Oxidation über Au/TiO₂-Katalysatoren für $T \geq 80^\circ\text{C}$ mit a) CO-Adsorption auf den Au-Nanopartikeln, b) Reaktion mit aktiviertem Oberflächensauerstoff am Rand der Grenzfläche zwischen Au-Nanopartikeln und TiO₂ und c) Wiederauffüllen dieser Plätze durch dissoziative Adsorption von molekularem O₂ an Randplätzen. d) Bei höheren Temperaturen ($> 80^\circ\text{C}$) ist durch Oberflächendiffusion von Gittersauerstoff und Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche auch Gittersauerstoff von benachbarten Plätzen für die Reaktion zugänglich. Während der CO-Oxidation unter „normalen“ Reaktionsbedingungen sind hingegen nur die Randplätze an der Reaktion beteiligt.

ligt sein. Unter „normalen“ Reaktionsbedingungen sind nur die Randplätze involviert. Dieser Mechanismus, der einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus sehr ähnlich ist, allerdings nur Gittersauerstoff an Randplätzen oder dazu benachbarten Plätzen involviert („Au-unterstützter Mars-van-Krevelen-Mechanismus“), widerspricht den meisten früheren mechanistischen Voraussagen insofern, als darin eine sehr stabile aktive Sauerstoffspezies an der Reaktion beteiligt ist und die Dissoziation von molekularem $O_{2,ad}$ ohne Unterstützung von koadsorbiertem CO_{ad} (über einen $CO_{ad}-O_{2,ad}$ -Koadsorptionskomplex) leicht und praktisch nicht aktiviert stattfindet.^[9–11, 13, 15, 18–20] Bei niedrigeren Temperaturen kann allerdings ein Übergang zu einem alternativen Reaktionsweg, der über eine schwächer gebundene, molekulare $O_{2,ad}$ -Spezies verläuft, nicht ausgeschlossen werden. Für „normale“ Reaktionsbedingungen dominiert jedoch der oben aufgezeigte Reaktionsweg eindeutig. Es wäre interessant, diesen Reaktionsweg in theoretischen Arbeiten zu untersuchen, was unseres Wissens bisher nicht geschehen ist. Ein Mechanismus, der über die Bildung und Zersetzung von Oberflächencarbonaten verläuft, kann unter den gegebenen, trockenen Reaktionsbedingungen als dominierender Reaktionsweg ausgeschlossen werden. Dies mag anders sein in Gegenwart von adsorbiertem Wasser oder größerer Mengen von Hydroxygruppen auf der Oberfläche, für die bereits gezeigt wurde, dass sie die Kinetik der CO-Oxidation und möglicherweise auch den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus beeinflussen.^[26] Diese Frage wird in aktuellen Arbeiten in unserem Labor behandelt.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass die aktive Sauerstoffspezies für die CO-Oxidation eine sehr stabile, atomare Sauerstoffspezies ist, deren Bildung leicht und nur wenig aktiviert ist. Dies steht im Gegensatz zu früheren Vorschlägen, nach denen es sich um eine schwach gebundene, molekulare Sauerstoffspezies handelt. Höchstwahrscheinlich handelt es sich um Oberflächengittersauerstoff am Rand der Au-Nanopartikel, was auf einen Au-unterstützten Mars-van-Krevelen-Mechanismus schließen lässt.

Auch wenn dieser Reaktionsmechanismus hier ausdrücklich nur für Au/TiO₂-Katalysatoren demonstriert wurde, so erwarten wir wegen des Zusammenhangs zwischen der OSC und der katalytischen Aktivität für die CO-Oxidation, der kürzlich für verschiedenartig trägerfixierte Au-Katalysatoren gefunden wurde,^[21] einen ähnlichen Mechanismus auch für andere oxidfixierte Au-Katalysatoren (zumindest für auf reduzierbaren Oxiden fixierte Katalysatoren). In diesem Sinne ist die vorliegende Arbeit ein wichtiger Schritt hin zum mechanistischen Verständnis der CO-Oxidation über trägerfixierten Goldkatalysatoren im Allgemeinen.

Experimentelles

Alle Pulsexperimente erfolgten in einem selbst entworfenen und selbst aufgebauten TAP-Reaktor, der ausführlich in Lit. [27] beschrieben ist. Gaspulse mit einer charakteristischen Pulsgröße von 1×10^{16} Molekülen pro Puls wurden mithilfe piezoelektrischer Pulsdüsen

erzeugt und in den aus Quarzglas bestehenden Mikroreaktor geleitet. Nach dem Durchlaufen des Katalysatorbetts wurden die aus dem Reaktor austretenden Gase mit einem Massenspektrometer analysiert, das sich in der Analysenkammer befand. Für eine In-situ-Vorbehandlung des Katalysators unter Atmosphärendruck kann der Mikroreaktor zusätzlich von der Analysenkammer abgetrennt und direkt mit einer Vorvakuumpumpe mit regulierbarer Pumpleistung verbunden werden. Weitere experimentelle Einzelheiten zur Präparation und Charakterisierung des Katalysators sind in den Hintergrundinformationen enthalten.

Eingegangen am 23. März 2011

Online veröffentlicht am 20. Juli 2011

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Sauerstoff · Oxidationen · Gold · Reaktionsmechanismen

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405.
- [2] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Imperial Press, London, **2007**, S. 1–366.
- [3] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, 36, 153.
- [4] M. C. Kung, R. J. Davis, H. H. Kung, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 11767.
- [5] T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbaek, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Top. Catal.* **2007**, 44, 15.
- [6] G. J. Hutchings, *Gold Bull.* **2009**, 42, 260.
- [7] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, 281, 1647.
- [8] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.* **2001**, 197, 113.
- [9] C. K. Costello, M. C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, *Appl. Catal. A* **2002**, 232, 159.
- [10] Z.-P. Liu, X.-Q. Gong, J. Kohanoff, C. Sanchez, P. Hu, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 266102.
- [11] I. N. Remediakis, N. Lopez, J. K. Nørskov, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1858; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1824.
- [12] J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1002.
- [13] S. Carrettin, Y. Hao, V. Aguilar-Guerrero, B. C. Gates, S. Trasobares, J. J. Calvino, A. Corma, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7771.
- [14] M. Kotobuki, R. Leppelt, D. Hansgen, D. Widmann, R. J. Behm, *J. Catal.* **2009**, 264, 67.
- [15] M. Boronat, A. Corma, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8538.
- [16] J. D. Stiehl, T. S. Kim, S. M. McClure, C. B. Mullins, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1606.
- [17] J. D. Stiehl, T. S. Kim, S. M. McClure, C. B. Mullins, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13574.
- [18] L. M. Molina, M. D. Rasmussen, B. Hammer, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 7673.
- [19] S. Laursen, S. Linic, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6689.
- [20] N. Lopez, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11262.
- [21] D. Widmann, Y. Liu, F. Schüth, R. J. Behm, *J. Catal.* **2010**, 276, 292.
- [22] B. Grzybowski-Świerkosz, *Catal. Today* **2006**, 112, 3.
- [23] D. Widmann, R. Leppelt, R. J. Behm, *J. Catal.* **2007**, 251, 437.
- [24] J. A. van Bokhoven, C. Louis, J. T. Miller, M. Tromp, O. V. Safonova, P. Glatzel, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4651.
- [25] H. Klimev, K. Fajerwerg, K. Chakarova, L. Delannoy, C. Louis, K. Hadjiivanov, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 3299.
- [26] M. Daté, M. Haruta, *J. Catal.* **2001**, 201, 221.
- [27] R. Leppelt, D. Hansgen, D. Widmann, T. Häring, G. Bräth, R. J. Behm, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 104103.