

Tieftemperatur-CO-Oxidation mit Au^{3+} -Ionen auf TiO_2 **

Wolfgang Grünert,* Dennis Großmann, Heshmat Noei, Marga-Martina Pohl, Ilya Sinev, Andrea De Toni, Yuemin Wang und Martin Muhler

Abstract: Au/TiO_2 -Katalysatoren, die durch das „Deposition-Precipitation“-Verfahren hergestellt und ohne Kalzinierung eingesetzt wurden, erreichten in der CO-Oxidation hohe, weitgehend temperaturunabhängige Umsätze. Dagegen erschien nach thermischen Vorbehandlungen, z. B. in He bei 623 K, die Umsatz-Temperatur-Charakteristik in der bekannten S-Form, mit Aktivierungsenergien nahe 30 kJ mol^{-1} . Charakterisierung der Proben durch XAFS und HAADF-STEM sowie eine Tieftemperatur-IR-Studie von Adsorption und Oxidation des CO zeigten, dass letzteres am frisch präparierten (gefriergetrockneten) Katalysator, der Gold ausschließlich als Au^{3+} enthielt, bereits bei 90 K durch Gasphasensauerstoff oxidiert wurde. Nach Aktivierung im Reaktantenstrom geht der CO-Umsatz bei niedrigen Reaktionstemperaturen auf Zentren zurück, die Au^{III} enthalten, bei höheren Temperaturen wird er von Au^0 getragen. Nach thermischen Behandlungen wird CO im ganzen Temperaturbereich an Zentren umgesetzt, die ausschließlich metallisches Gold enthalten.

Nach zwei Jahrzehnten Forschung zur Katalyse mit Gold-Trägerkatalysatoren gibt es immer noch zahlreiche Unklarheiten bezüglich der Ursachen ihrer bemerkenswerten Reaktivität. Auch für eine so einfache Reaktion wie die CO-Oxidation ist die Natur der aktiven Zentren umstritten. Hinsichtlich der Oxidationsstufe des Goldes gehen die meisten Gruppen vom metallischen Zustand aus, insbesondere von Au^0 -Atomen am Übergang (Perimeter) zwischen Me-

talcluster und Trägeroberfläche.^[1,2] In typischen Reaktionsmechanismen wird CO an Au^0 oder an leicht positiv geladenen $\text{Au}_n^{\delta+}$ -Clustern mit Sauerstoff umgesetzt, der am redoxaktiven Träger aktiviert wird^[2] oder sogar von ihm stammt.^[3] Es wurde auch vorgeschlagen, dass beide Reaktanten an hochexponierten Zentren der Gold-Nanopartikel aktiviert werden.^[4] Dies kann erklären, warum hohe Aktivitäten auch mit Au auf nichtreduzierbaren Oxiden beobachtet wurden.^[5-7]

Die Rolle von Gold-Kationen, die im aktivsten Katalysatorzustand oft neben Au^0 vorliegen,^[8-10] ist strittig. Übereinstimmend mit früheren Schlüssen von Schwartz et al.^[9] haben wir sie als irrelevant betrachtet, denn ihre komplette Reduktion führte bei dem untersuchten Modellkatalysator, der Au/TiO_2 -Nanoaggregate in den Hohlräumen von MCM-48 enthielt, nur zu mäßigem Aktivitätsverlust.^[10] In der Literatur gibt es Modelle, nach denen Au-Ionen am Übergang zwischen Goldpartikel und Träger OH-Gruppen tragen, die am Reaktionsmechanismus beteiligt sind.^[11,12] Selten wird die Meinung vertreten, dass Au^{3+} -Zentren die CO-Oxidation allein^[13] oder besser als Au^0 katalysieren,^[14] obwohl eine theoretische Studie jüngst ergeben hat, dass Au-Trimere unabhängig von ihrer Ladung die Reaktion mit hohen Geschwindigkeiten katalysieren können.^[15]

Wir zeigen hier, dass Au^{3+} -Zentren, die auf TiO_2 durch „deposition-precipitation“ (DP) präpariert wurden, für die CO-Oxidation aktiv sind. Gleichzeitig geben wir eine Erklärung für Bereiche temperaturunabhängiger Umsätze, wie sie für die CO-Oxidation an Gold-Katalysatoren schon zeitig berichtet worden sind.^[1] Die Katalyse der CO-Oxidation durch Au^{3+} -Zentren wurde im statischen Regime bereits bei 90 K detektiert. In Durchflussexperimenten katalysierte eine Oberfläche, die Au^{3+} sowie geringe Mengen Au^0 enthielt, die Reaktion deutlich unterhalb Raumtemperatur mit niedrigen, teils negativen scheinbaren Aktivierungsenergien ($E_{a,app}$). Die Reduktion von Au^{3+} zu Au^0 durch thermische Behandlungen änderte die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten grundlegend.

Au/TiO_2 -Katalysatoren (4 Ma-% Au) wurden durch DP präpariert: HAuCl_4 wurde mit einer Menge NaOH hydrolysiert, die angesichts der bekannten Reproduzierbarkeitsprobleme mit dieser Route^[16,17] zuvor optimiert worden war.^[18] Nach Zugabe des TiO_2 (Evonik P-25, Details siehe die Hintergrundinformationen) erfolgte die Deposition des Goldes, dann wurde der Feststoff filtriert, gewaschen, über Nacht gefriergetrocknet und ohne Kalzinierung für die katalytischen Experimente eingesetzt. Wenn nötig, wurde diese Vorstufe bei 255 K im Dunkeln aufbewahrt. Bis zu einer Dauer von drei Wochen blieben die dadurch verursachten Veränderungen des katalytischen Verhaltens im Rahmen der Streuungen bei Wiederholung der Präparation.

[*] Prof. W. Grünert, Dr. D. Großmann, Dr. H. Noei, Dr. I. Sinev, Dr. A. De Toni, Dr. Y. Wang, Prof. M. Muhler

Lehrstuhl Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum
Postfach 102148, 44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: w.gruenert@techem.rub.de

Dr. H. Noei
Desy, Notkestraße 85, 22607 Hamburg (Deutschland)

Dr. M.-M. Pohl
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

Dr. A. De Toni
IAV Entwicklungszentrum
Nordhoffstraße 5, 38518 Gifhorn (Deutschland)

Dr. Y. Wang
Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum
Postfach 102148, 44780 Bochum (Deutschland)

[**] Wir bedanken uns für finanzielle Unterstützung durch die DFG im Rahmen des SFB „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse“ (SFB 558). Den Beamline Scientists von Hasylab (Desy, Hamburg) und Alba (Barcelona) danken wir für ihr Engagement während der Messungen, insbesondere Dr. K. V. Klementiev für seine Unterstützung während einer Erprobungsstrahlzeit vor Übergabe der Station.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308206> zu finden.

Der Katalysator wurde durch Kontakt mit dem Reaktantenstrom (1 % CO, 20 % O₂, Rest He) bei 303 K aktiviert. Nach Abkühlen auf 215 K in He wurde ein temperaturprogrammiertes Reaktionsexperiment (TPRe) durchgeführt (2 K min⁻¹ bis 303 K, „erster Durchlauf“). Wiederholtes Abkühlen in He und TPRe ergaben einen „zweiten Durchlauf“, nach dem der Katalysator einer Behandlung in He bei 623 K (5 K min⁻¹, 30 min isotherm) unterzogen und wieder durch TPRe getestet wurde. Die Serie wurde durch eine analoge Behandlung in synthetischer Luft bei 623 K mit anschließender TPRe beendet. Für die katalytischen Tests wurde mit 315 000 mL g⁻¹ s⁻¹ etwa das Vierfache der in der Literatur gebräuchlichen Belastung gewählt. Stationäre Tests wurden im Rahmen dieser Studie nicht durchgeführt.

Abbildung 1 zeigt die typische Temperaturabhängigkeit des CO-Umsatzes (X_{CO}). Während der Aktivierung erreichte der Katalysator sofort vollständigen Umsatz. Im ersten

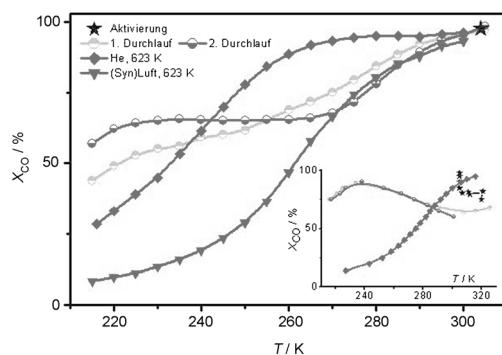


Abbildung 1. Umsätze (X_{CO}) der CO-Oxidation am Au/TiO₂-Katalysator nach verschiedenen Aktivierungen: 1 % CO, 20 % O₂ in He, 315 000 mL g⁻¹ s⁻¹. Einschub: CO-Umsätze an in starker alkalischem Medium präpariertem Katalysator (siehe die Hintergrundinformationen), 2 Gew.-% Au, bei 80 000 mL g⁻¹ s⁻¹ gemessen

Durchlauf startete X_{CO} mit > 40 % bei 215 K und stieg mit der Temperatur allmählich an: Zwischen 225 und 265 K wurde $E_{a,app}$ unter der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung in CO zu 6 kJ mol⁻¹ abgeschätzt. Im zweiten Durchlauf begann der Umsatz bei etwa 55 %, ging jedoch zwischen 230 und 265 K durch ein ausgeprägtes Plateau ($E_{a,app} = 0$), bevor er weiter schnell auf 100 % anstieg. Thermische Behandlung veränderte die Umsatzkurven völlig: Nach Aktivierung in He war der Umsatz bei 215 K unter 30 %, stieg jedoch mit der Temperatur schnell an. Die resultierende Aktivierungsenergie von 26 kJ mol⁻¹ zwischen 230 K und 265 K ist in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Lit. [2]. Anschließende Behandlung in Luft erwies sich als schädlich, obwohl vollständiger Umsatz bei Raumtemperatur immer noch nahezu erreicht wurde und die Aktivierungsenergie unverändert blieb (28 kJ mol⁻¹, 255 K < T < 280 K).

Dieses Muster wiederholte sich bei zahlreichen Präparationen, obwohl die Umsatzkurven im Detail schlecht reproduziert wurden: In insgesamt 7 ersten Durchläufen variierte X_{CO} bei 220 K zwischen 28 und 65 %, im Bereich 220 K < T < (260 ± 10) K lag $E_{a,app}$ zwischen 6 und 12.5 kJ mol⁻¹, mit einer Ausnahme ($E_{a,app} = 0$). In insgesamt 6 zweiten Durchläufen

war X_{CO} bei 220 K durchschnittlich etwas höher (30 % < X_{CO} < 75 %), bildete aber ausgeprägte Plateaus zwischen 220 und (260 ± 10) K aus. Solange der Katalysator höheren Temperaturen nicht ausgesetzt worden war, gab es stets Regionen mit sehr niedriger, verschwindender oder gar negativer scheinbarer Aktivierungsenergie, während thermische Behandlung zur bekannten S-Form der Umsatzkurve führte. Noch deutlicher war dies in der erwähnten Optimierungsreihe, bei der die NaOH-Menge zur HAuCl₄-Hydrolyse variiert wurde^[18] (Beispiel – Abbildung 1, Einschub, ganze Serie – Abbildung S1). Bei Übertitration desaktivierte der Katalysator bereits während der Aktivierung im Reaktantenstrom. In den folgenden Durchläufen wurden die Plateaus ausgeprägter, bis hin zum Umsatzrückgang (Abbildung 1, Einschub). Solche Beobachtungen legen nahe, dass vor den thermischen Behandlungen die CO-Umsätze bei tiefen Temperaturen von anderen Zentren verursacht werden als bei höheren Temperaturen. Die durch thermische Behandlungen verursachten Veränderungen der Umsatzkurven könnten daher röhren, dass die bei tiefen Temperaturen agierenden Zentren in andere Spezies umgesetzt worden sind.

An verschiedenen Stellen der in Abbildung 1 dargestellten Prozedur wurde der Katalysatorzustand durch XAFS, Elektronenmikroskopie und IR-Spektroskopie an CO-Sondenmolekülen untersucht: nach der Präparation, d.h., gefriergetrocknet, nach dem zweiten Durchlauf, d.h., bevor der Katalysator hohen Temperaturen ausgesetzt worden war, und nach den thermischen Behandlungen in He und in synthetischer Luft.

Die XAFS-Ergebnisse bestätigen, dass Au anfangs ausschließlich in der Oxidationsstufe + III vorliegt (Abbildung 2). Im EXAFS gibt es weder für die Anwesenheit von Au⁰ (aus Autoreduktion)^[10] noch für höhere Schalen von Au-Oxiden oder -Hydroxiden Hinweise (Abbildung 2b). Gründe dafür könnten eine ideale atomare Dispersion des Goldes oder die Anwesenheit sehr ungeordneter Aggregate sein. Der Einsatz dieses Materials für die CO-Oxidation bei $T \leq 303$ K

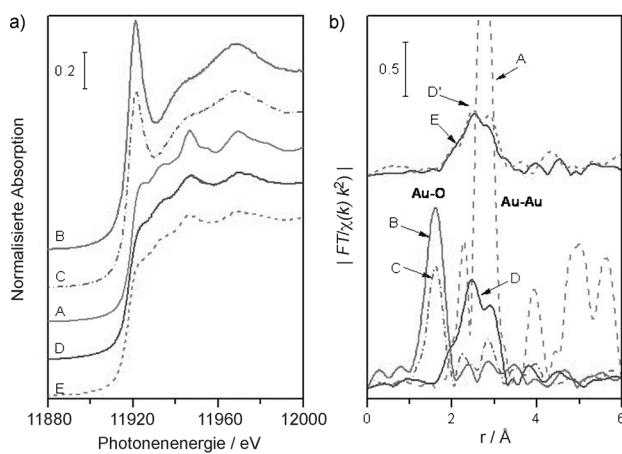


Abbildung 2. Au-L_{III}-XAFS-Spektren des Au/TiO₂-Katalysators: a) Nahkantenbereich (XANES), b) erweiterter Bereich (EXAFS). A: Au-Folie; B: Ausgangszustand, gefriergetrocknet; C: nach Katalyse bei $T \leq 303$ K; D: nach thermischer Behandlung in He bei 623 K; E: nach thermischer Behandlung in synthetischer Luft bei 623 K. A–D bei 77 K, D' und E bei Raumtemperatur gemessen.

verursachte nur eine geringe Reduktion des Goldes (Abbildung 2a): Die XANES dieses Zustands wurde durch eine Linearkombination der Spektren des Ausgangszustandes („I“, 87%) sowie nach He, 623 K („II“, 13%) reproduziert (Abbildung S2a). In EXAFS war der Au-O-Streupfad etwas verringert (Abbildung 2b). Die Intensität im Bereich des Au-Au⁰-Streupfads blieb niedrig, konnte jedoch gut reproduziert werden, indem die EXAFS-Spektren der Zustände I und II in dem gleichen Verhältnis von 87:13 überlagert wurden (Abbildung S2b,c). Der niedrige Reduktionsgrad ist überraschend, aber gesichert: Die Probe stammt aus einem Ansatz, der alle in Abbildung 1 dargestellten Reaktivitätseigenschaften zeigte, mögliche experimentelle Fehler bei der Probenpräparation für XAFS, während Lagerung und Messung würden den Reduktionsgrad des Goldes erhöhen, nicht verringern.

Nach den thermischen Behandlungen zeigen sowohl XANES als auch EXAFS das Gold komplett zum metallischen Zustand reduziert. In EXAFS (Abbildung 2b) ist bei den für O-Nachbarn typischen Abständen keine über das Rauschen hinausgehende Intensität. Die erste Schale wurde mit einem Au-Au-Abstand von 2,82 Å angepasst (Tabelle S1, Abbildung S3; massives Gold: 2,87 Å). Dies legt die Anwesenheit sehr kleiner Goldcluster nahe. Aus der resultierenden Koordinationszahl von 8 wurde die Größe der (sphärischen) Partikeln mit einer in Lit. [19] beschriebenen Methode zu 12–13 Å abgeschätzt. Dies soll nur zur Veranschaulichung einer Größenordnung dienen, da Partikeln solcher Größe kaum sphärisch sein dürften. Nach Behandlung in Luft waren die Spektren im Rahmen der Messgenauigkeit identisch, zeigten demnach gleichfalls die ausschließliche Anwesenheit von Au⁰.

In den Abbildung 3 und S4 sind mikroskopische Aufnahmen des Au/TiO₂-Katalysators in verschiedenen Zuständen zu sehen. Abbildung 3a zeigt die Au-Atome in sehr kleinen, ungeordneten Flecken, auch Einzelatome sind sichtbar. Die Flecken scheinen zweidimensional zu sein, der Kontrast an den Kanten des TiO₂ zeigt jedoch, dass viele von ihnen dreidimensional sind. Nach Katalyse bei $T \leq 303$ K bleibt das Bild sehr ähnlich, doch finden sich jetzt zusätzlich einige große Aggregate unterschiedlicher Dimension (Abbildung 3b, S4). Thermische Behandlung in He scheint ein ähnliches Bild hervorzurufen (Abbildung 3c), doch in starker Vergrößerung sind die Flecken besser geordnet und dichter (Abbildung 3c, Einschub und Abbildung S4). TEM zeigt zahlreiche Partikeln von ca. 2 nm Größe (Abbildung S4),

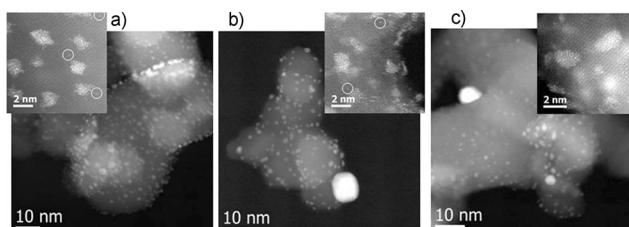


Abbildung 3. HAADF-STEM-Aufnahmen des Au/TiO₂-Katalysators a) im Ausgangszustand, b) nach Katalyse bei $T \leq 303$ K und c) nach thermischer Behandlung in He bei 623 K. Einige Einzelatome sind durch Kreise hervorgehoben.

aber es gibt immer noch kleinere Cluster, sogar Einzelatome (Abbildung S4). Nach Behandlung in Luft erschienen die Partikeln massiver, manchmal mit gestörtem Kontakt zu der TiO₂-Oberfläche (Abbildung S4).

Abbildung 4a zeigt Transmissions-IR-Spektren von CO, das bei 90 K an dem Ausgangskatalysator adsorbiert ist. Die schwachen Signale werden durch eine Bande bei 2179 cm⁻¹

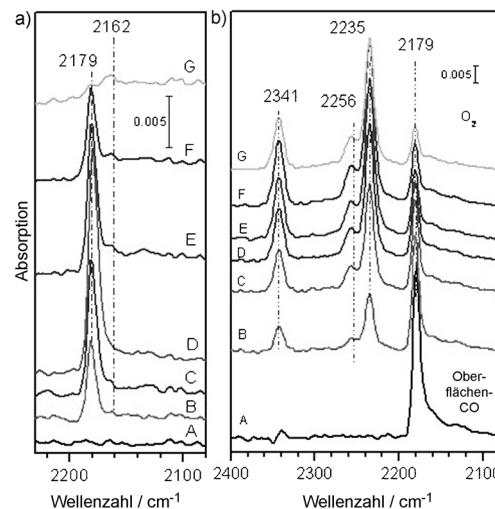


Abbildung 4. UHV-FTIR-Spektren von CO an Au/TiO₂ im Ausgangszustand, gefriergetrocknet: a) A, leere Oberfläche; Adsorption von CO bei 90 K und 5×10^{-6} mbar (B); 1×10^{-5} mbar (C); 1×10^{-4} mbar (D); anschließende Evakuierung bei 90 K (E), 100 K (F), 110 K (G). b) Wechselwirkung zwischen adsorbiertem CO und O₂ in Gasphase bei 90 K, A, nach 21 min. Adsorption von 4×10^{-4} mbar CO; B-G, Evakuierung und anschließende Dosierung von 4×10^{-4} mbar O₂: 7 min (B), 14 min (C), 21 min (D), 28 min (E), 35 min (F), 42 min (G) lang.

dominiert (CO/Ti⁴⁺),^[20–22] die in Übereinstimmung mit Lit. [23] schon bei tiefen Temperaturen (110 K) verschwindet. Es gibt eine Schulter bei 2162 cm⁻¹; das dazugehörige Signal, das CO an Au³⁺-Zentren zugeordnet werden kann,^[24] blieb nach Erwärmen auf 110 K sichtbar. Abbildung 4b zeigt die Reaktion dieser Signale auf die Gegenwart von O₂ in der Gasphase. Die Bande bei 2179 cm⁻¹ wurde geschwächt, gleichzeitig erschien ein Signal von adsorbiertem CO₂ bei 2341 cm⁻¹ sowie Carbonat-Banden. Parallel entwickelten sich zwei Signale bei 2235 und 2256 cm⁻¹, die nach unserer Kenntnis bisher nicht beschrieben worden sind. Offensichtlich war der Katalysator schon im Ausgangszustand in der Lage, die CO-Oxidation bei 90 K zu katalysieren. Das Ausbleiben von CO₂ während der zwanzigminütigen Dosierung von (allein) CO schließt den Katalysator als Sauerstoffquelle aus.

Zur Entfernung von Adsorbaten, z.B. nach dem Gefriergetrocknen verbliebenes Wasser, wurde die Probe im Vakuum auf 500 K erhitzt. Nach CO-Adsorption bei 90 K wurde bei 2158 cm⁻¹ nun ein intensives Signal von CO/Au³⁺ gefunden, zusammen mit Signalen für CO/Ti⁴⁺ (2179 cm⁻¹) und CO/Au⁰ (2108 cm⁻¹, vgl. Lit. [20,21]; Abbildung S5). Bei höheren Temperaturen verschob sich erstes zu 2162 cm⁻¹, blieb aber bis 250 K sichtbar. CO desorbierte von Au⁰ bei ca. 150 K^[15,20,22,24–26] worauf ein anderes von Au verursachtes

Signal bei ungefähr 2125 cm^{-1} ($\text{Au}_n^{\delta+}$, vgl. Lit. [22]) zum Vorschein kam, das zuvor als Schulter der Bande bei 2158 cm^{-1} erschien, nun aber bis etwa 200 K nachweisbar blieb.

In Abbildung 5 ist die durch CO-Adsorption detektierte Zentrenverteilung für die übrigen Katalysatorzustände verglichen. Nach Katalyse bei $T \leq 303\text{ K}$ dominiert ein starkes

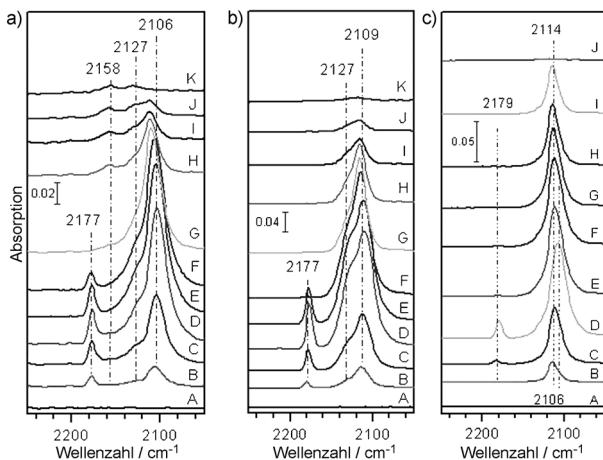


Abbildung 5. UHV-FTIR-Spektren von CO an Au/TiO_2 in unterschiedlichen Zuständen. a) Nach Wechselwirkung mit Reaktantenstrom bei 303 K: A, leere Oberfläche; Adsorption von CO bei 90 K und $5 \times 10^{-6}\text{ mbar}$ (B); $5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ (C); $5 \times 10^{-4}\text{ mbar}$ (D); anschließende Evakuierung bei 105 K (E), 120 K (F), 130 K (G), 140 K (H), 170 K (I), 210 K (J), 230 K (K). b) Nach thermischer Behandlung in He bei 623 K: A, leere Oberfläche; Adsorption von CO bei 90 K und $5 \times 10^{-6}\text{ mbar}$ (B); $5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ (C); $5 \times 10^{-4}\text{ mbar}$ (D); anschließende Evakuierung bei 90 K (E), 130 K (F), 170 K (G), 190 K (H), 210 K (I), 230 K (J), 250 K (K). c) Nach thermischer Behandlung in synthetischer Luft bei 623 K: A, leere Oberfläche; 14 min lang Adsorption von CO bei 90 K und $1 \times 10^{-6}\text{ mbar}$ (B); $1 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ (C); $1 \times 10^{-4}\text{ mbar}$ (D); anschließende Evakuierung bei 90 K, 45 min (E) lang; nach Erwärmung auf 110 K (F); 130 K (G); 150 K (H); 170 K (I); 200 K (J).

Signal von CO/Au^0 das Spektrum, daneben können eine Schulter bei 2127 cm^{-1} ($\text{Au}_n^{\delta+}$) und das Signal des Trägers bei 2177 cm^{-1} unterschieden werden. Nur nach Schwächung dieser Banden durch Thermodesorption wurde das Signal von CO/Au^{3+} bei 2158 cm^{-1} sichtbar, das bis 230 K erhalten blieb. Dies bestätigt die Koexistenz von Au^{3+} - und Au^0 -Zentren, doch kann deren Häufigkeit wegen fehlender Information zu Extinktionskoeffizienten nicht beurteilt werden. Nach He, 623 K (Abbildung 5b) erschienen neben dem Trägersignal sehr starke Banden bei 2109 cm^{-1} und 2127 cm^{-1} (CO auf Au^0 und $\text{Au}_n^{\delta+}$). Jetzt blieb die Region um 2160 cm^{-1} auch nach CO-Desorption von den stärker reduzierten Au-Zentren leer: Au^{3+} war durch die Behandlung komplett beseitigt. Dies gilt auch für die Behandlung in Luft (Abbildung 5c), nach der auch die für $\text{Au}_n^{\delta+}$ typische Schulter bei 2127 cm^{-1} nahezu verschwunden war.

Abbildung S6 zeigt, dass alle drei Proben die CO-Oxidation bei 90 K katalysierten. Die Signale bei $2235/2256\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 4b) erschienen nicht wieder. Die Fähigkeit von Au^0 -Zentren, unter diesen Bedingungen CO zu oxidieren, ist nicht überraschend, aber Abbildung 4b belegt, dass dies auch

einer Oberfläche möglich ist, bei der die Analysentechnik selbst die Verfügbarkeit von Au^0 ausschließt, zusätzlich zu den XAFS-Ergebnissen (Abbildung 2). Die klar mit CO_2 verbundenen Signale bei 2235 und 2256 cm^{-1} erschienen nur im Anfangszustand der Probe. Möglicherweise stammen sie von CO_2 unter dem Einfluss von H-Brücken mit Wasser, das nach dem Gefriertrocknen adsorbiert geblieben ist und bei Exposition zu höheren Temperaturen verschwindet. Für eine endgültige Zuordnung bedarf es jedoch weiterer Studien.

Vor dem Hintergrund der IR- und XAFS-Ergebnisse bestätigen die katalytischen Daten die Fähigkeit von Au^0 -Zentren, CO zu katalysieren – ohne Mitwirkung der durch thermischen Stress komplett beseitigten Au-Kationen (Abbildung 1, Abbildung 2, Abbildung 5b,c). Behandlung in Luft verursachte Verlust von Aktivität (Abbildung 1), von $\text{Au}_n^{\delta+}$ -Clustern und loser Kontakt zwischen Au und Träger (Abbildung S4). Jüngste theoretische und experimentelle Studien über die Methanoloxidation an einem $\text{Au}/\text{TiO}_2(110)$ -Modellkatalysator^[27] legen nahe, dass diese Veränderungen miteinander korreliert sind. Nach bloßer Aktivierung im Reaktantenstrom wird der CO-Umsatz bei $T < 260\text{ K}$ offenbar von Au^{3+} -haltigen Zentren bewirkt, die bei diesen Temperaturen CO adsorbieren können (Abbildung 5 und S5). Die sehr niedrigen scheinbaren Aktivierungsenergien erklären sich durch das vorgelagerte Adsorptionsgleichgewicht des CO. Wenn bei höheren Temperaturen Au^{3+} CO nicht mehr binden kann, übernehmen Zentren an koexistierenden $\text{Au}_n^{\delta+}$ -Clustern die Reaktion. Je nach ihrer Häufigkeit ist das Umsatzplateau mehr oder weniger ausgedehnt. Die geringe Reproduzierbarkeit der Umsätze in diesem Bereich wird offenbar durch mangelnde Kontrolle über die Fällprozesse während der Präparation verursacht.

Mit den vorliegenden Daten können wir leider nicht entscheiden, ob die CO-Umsätze im Plateaubereich ausschließlich von Au-Kationen herrühren oder von Zentren, in denen diese mit koexistierenden Au^0 -Atomen kooperieren. Die Reaktivitätsdaten aus dem statischen IR-Experiment lassen sich kaum in diesen Temperaturbereich extrapoliieren. Beim Kontakt des Ausgangskatalysators mit Reaktantmischung ohne vorherige Aktivierung bei 303 K wurden schon zwischen 170 und 225 K geringe, aber signifikante Umsätze (1.0–1.3 %) gemessen, bei höheren Temperaturen stieg der Umsatz sprunghaft auf 67 % bei 250 K und > 95 % bei 280 K. Es lässt sich jedoch zurzeit nicht unterscheiden, ob dieser Anstieg von der Bildung von Au^0 ^[10] oder von der Entfernung adsorbiert Präparationsrückstände (Wasser, vgl. geringe IR-Intensitäten von Au-Zentren im Ausgangszustand, Abbildung 4a) verursacht wird.

In unserer Arbeit mit Au auf TiO_2 -Clustern in den Hohlräumen von MCM-48 konnten wir Tieftemperatur-CO-Oxidation mit geringer oder verschwindender Aktivierungsenergie nicht beobachten: Erst durch die Reduktion des Au^{III} entstand die katalytische Aktivität.^[10] Offenbar ist die Oxidationsstufe für die Fähigkeit von Au^{III} -Zentren, die CO-Oxidation zu katalysieren, nicht allein ausschlaggebend. Stark negative scheinbare Aktivierungsenergien der CO-Oxidation wurden für begrenzte Temperaturbereiche kürzlich auch von Jia et al. berichtet, mit MgO als Träger.^[5] Hier dürften andere Ursachen vorliegen, denn das Vorkommen

von Au-Kationen ist in diesen Katalysatoren aufgrund der eingesetzten Präparationsmethode unwahrscheinlich.^[5]

Zusammengefasst zeigen unsere Daten, dass Au³⁺-Ionen auf TiO₂ die CO-Oxidation bei sehr tiefen Temperaturen katalysieren können. Reaktionsgeschwindigkeiten an Au³⁺-enthaltenden Zentren sind ähnlich denen, die an metallischen Goldclustern gefunden werden, doch sind die scheinbaren Aktivierungsenergien sehr niedrig (ca. 0 kJ mol⁻¹), vermutlich wegen der entgegen gesetzten Einflüsse von wahrer Aktivierungsenergie und Adsorptionsenthalpie des CO an Au³⁺-Zentren.

Eingegangen am 18. September 2013,
veränderte Fassung am 3. Dezember 2013
Online veröffentlicht am 19. Februar 2014

Stichwörter: Aktive Zentren · CO-Oxidation · Gold · Spektroskopie · Titandioxid

-
- [1] M. Haruta, *CATTECH* **2002**, 6, 102–115.
 - [2] *Catalysis by Gold* (Hrsg.: G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson), Imperial College Press, London, **2006**.
 - [3] M. Kotobuki, R. Leppelt, D. A. Hansgen, D. Widmann, R. J. Behm, *J. Catal.* **2009**, 264, 67–76.
 - [4] N. Lopez, J. K. Norskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11262–11263.
 - [5] C. J. Jia, Y. Liu, H. Bongard, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1520–1522.
 - [6] H. G. Zhu, Z. Ma, J. C. Clark, Z. W. Pan, S. H. Overbury, S. Dai, *Appl. Catal. A* **2007**, 326, 89–99.
 - [7] Q. Xu, K. C. C. Kharas, A. K. Datye, *Catal. Lett.* **2003**, 85, 229–235.
 - [8] G. J. Hutchings, M. S. Hall, A. F. Carley, P. Landon, B. E. Solsona, C. J. Kiely, A. Herzing, M. Makkee, J. A. Moulijn, A. Overweg, J. C. Fierro-Gonzalez, J. Guzman, B. C. Gates, *J. Catal.* **2006**, 242, 71–81.
 - [9] V. Schwartz, D. R. Mullins, W. F. Yan, B. Chen, S. Dai, S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15782–15790.
 - [10] M. W. E. van den Berg, A. De Toni, M. Bandyopadhyay, H. Gies, W. Grünert, *Appl. Catal. A* **2011**, 391, 268–280.
 - [11] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bull.* **2000**, 33, 41–51.
 - [12] C. K. Costello, J. H. Yang, H. Y. Law, Y. Wang, J.-N. Lin, L. D. Marks, M. C. Kung, H. H. Kung, *Appl. Catal. A* **2003**, 243, 15–24.
 - [13] J. C. Fierro-Gonzalez, V. A. Bhirud, B. C. Gates, *Chem. Commun.* **2005**, 5275–5277.
 - [14] S. Carrettin, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 247–252.
 - [15] F. Wang, D. Zhang, X. Xu, Y. Ding, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 18032–18039.
 - [16] B. Schumacher, Y. Denkowitz, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm, *J. Catal.* **2004**, 224, 449–462.
 - [17] A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal. A* **2002**, 226, 1–13.
 - [18] A. De Toni, Dissertation, Bochum **2010**.
 - [19] M. Borovski, *J. Phys. IV* **1997**, 7, C2, 259–260.
 - [20] I. X. Green, W. J. Tang, M. Neurock, J. T. Yates, *Science* **2011**, 333, 736–739.
 - [21] J. S. Lee, Z. Zhang, X. Y. Deng, D. C. Sorescu, C. Matranga, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 4163–4167.
 - [22] M. A. P. Dekkers, M. J. Lippits, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Lett.* **1998**, 56, 195–197.
 - [23] F. Menegazzo, M. Manzoli, A. Chiorino, F. Bocuzzi, T. Tabakova, M. Signoretto, F. Pinna, N. Pernicone, *J. Catal.* **2006**, 237, 431–434.
 - [24] M. Y. Mihaylov, J. C. Fierro-Gonzalez, H. Knozinger, B. C. Gates, K. I. Hadjiiivanov, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7695–7701.
 - [25] R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, H. Freund, *Gold Bull.* **2004**, 37, 72–75.
 - [26] M. Valden, S. Pak, X. Lai, D. W. Goodman, *Catal. Lett.* **1998**, 56, 7–10.
 - [27] M. F. Camellone, J. Zhao, L. Jin, Y. Wang, M. Muhler, D. Marx, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5892–5896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5780–5784.
-