



# Selektivität, Langzeitstabilität und Deaktivierung von Au/TiO<sub>2</sub> Katalysatoren bei PROX Anwendungen bei höheren Temperaturen

B. Schumacher, V. Plzak\*, A. Chuvilin\*\*, U. Kaiser\*\* und R.J. Behm

Abt. Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm, D-89060 Ulm

\*Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung, D-89081 Ulm

\*\*Zentrale Einrichtung Elektronenmikroskopie, Universität Ulm, D-89069 Ulm

## Zielsetzung

- CO-Oxidation an Au/TiO<sub>2</sub> Katalysatoren für Temperaturen  $\geq 100^\circ\text{C}$ : Einfluss der Temperatur auf Langzeitstabilität, Deaktivierung, Selektivität und Nebenprodukte
- Hintergrund:
  - 180°C Temperatur der Niedertemperatur-Shift-Stufe bei H<sub>2</sub>-Erzeugung für PE-Brennstoffzellen / Thermische Kopplung
  - Auswirkung der höheren Reaktionsraten bei erhöhten Temperaturen

## Experimentelles

### Synthese und Konditionierung:

- Modifizierte Deposition-Precipitation [1] von Au auf TiO<sub>2</sub> (Degussa P25, 3.37 Gew.-% Au)
- Konditionierungsverfahren: Kalzinieren bei 400°C (30min in 10% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 20 Nml/min)

### Messmethoden:

#### Aktivitätsmessungen

- Bei Luftdruck in Quarzglasreaktor (ID 4 mm)
- Analytik mit Gaschromatograph von Dani (GC 86.10 HT)
- Flüsse: 60 Nml/min, differentielle Umsätze

#### DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy):

- Untersuchung von Adsorbaten auf der Oberfläche
- Magna 560 Spektrometer von Nicolet mit MCT Detektor
- Harricks DRIFTS-Zelle HV-DR2, praying mantis Spiegelanordnung von Harricks (PM-DRA-2-XXX)
- Flüsse: 60 Nml/min

#### TEM (Transmission Electron Microscopy):

- Untersuchung der Goldpartikelgrößenverteilung vor und nach Reaktion
- Phillips CM 20 (200 kV)

### Gasmischungen:

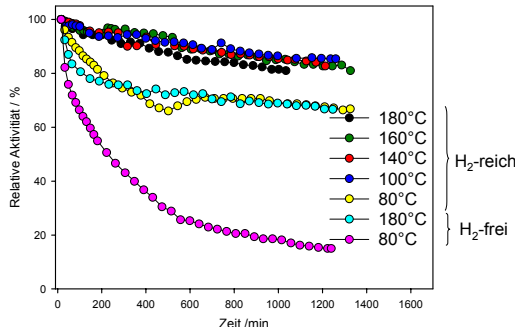
- H<sub>2</sub>-reich: 1 kPa CO, 1 kPa O<sub>2</sub>, 75 kPa H<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>
- H<sub>2</sub>-frei: 1 kPa CO, 1 kPa O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>

## Ergebnisse

### Stabilität und Aktivität

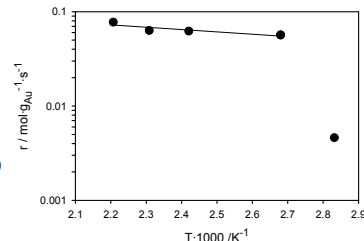
#### Stabilität in H<sub>2</sub>-reicher und H<sub>2</sub>-freier Gasmischung

- 100% bei t=17 min
- H<sub>2</sub>-reich: Höhere Stabilität für T $\geq 100^\circ\text{C}$
- H<sub>2</sub>-frei: Stärkere Deaktivierung bei 80°C
- Bei 80°C und 180°C stabiler in H<sub>2</sub>-reichem Medium



#### Aktivität und Aktivierungsenergie in H<sub>2</sub>-reicher Gasmischung

- Raten nach 1000 min Reaktion
- Deutlich höhere Raten für T $\geq 100^\circ\text{C}$
- E<sub>A</sub> für 100-180°C: (5±2)kJ/mol



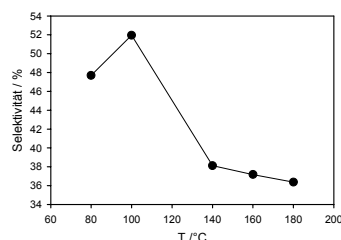
#### Vergleich E<sub>A</sub>:

- H<sub>2</sub>-frei 50-125°C (TiO<sub>2</sub>:Degussa P25): (27±5)kJ/mol [2]
- H<sub>2</sub>-reich 40-80°C (TiO<sub>2</sub>: Sachtleben Anatas) (31.2±18.7)kJ/mol [3]

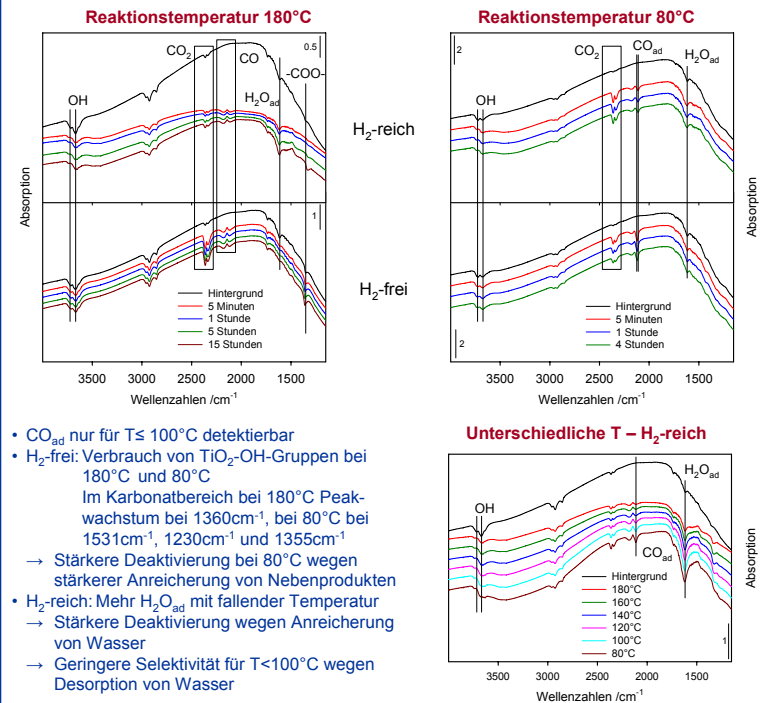
→ Verdampfendes H<sub>2</sub>O für T $\geq 100^\circ\text{C}$  verringert Aktivierungsenergie deutlich

### Selektivität

- Mittlere Selektivität über 1000 min Reaktion
- Deutlich höhere Selektivität für T $\leq 100^\circ\text{C}$
- Deutlich höhere H<sub>2</sub>-Oxidationsraten für T $>100^\circ\text{C}$  (Desorption des entstandenen H<sub>2</sub>O)

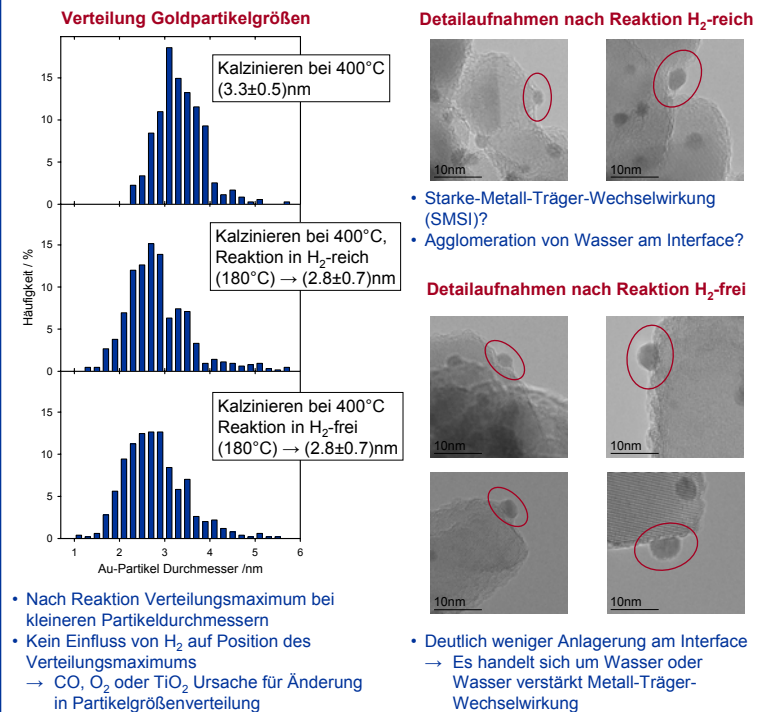


### Oberflächenspezies während Reaktion (in-situ DRIFTS)



- CO<sub>ad</sub> nur für T $\leq 100^\circ\text{C}$  detektierbar
- H<sub>2</sub>-frei: Verbrauch von TiO<sub>2</sub>-OH-Gruppen bei 180°C und 80°C
  - Im Karbonatbereich bei 180°C Peakwachstum bei 1360cm<sup>-1</sup>, bei 80°C bei 1531cm<sup>-1</sup>, 1230cm<sup>-1</sup> und 1355cm<sup>-1</sup>
  - Stärkere Deaktivierung bei 80°C wegen stärkerer Anreicherung von Nebenprodukten
- H<sub>2</sub>-reich: Mehr H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub> mit fallender Temperatur
  - Stärkere Deaktivierung wegen Anreicherung von Wasser
  - Geringere Selektivität für T $<100^\circ\text{C}$  wegen Desorption von Wasser

### Die Goldpartikel - TEM



- Nach Reaktion Verteilungsmaximum bei kleineren Partikeldurchmessern
- Kein Einfluss von H<sub>2</sub> auf Position des Verteilungsmaximums
  - CO, O<sub>2</sub> oder TiO<sub>2</sub> Ursache für Änderung in Partikelgrößenverteilung

- Starke Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI)?
- Agglomeration von Wasser am Interface?

- Deutlich weniger Anlagerung am Interface
  - Es handelt sich um Wasser oder Wasser verstärkt Metall-Träger-Wechselwirkung

## Zusammenfassung

- Geringe Deaktivierung bei 180°C in H<sub>2</sub>-reicher Reaktionsatmosphäre
- Inhärente Aktivität steigt für T $> 100^\circ\text{C}$  kaum an
- Bei 180°C und 80°C stärkere Deaktivierung in H<sub>2</sub>-freien Gasen
  - Verbrauch von Träger-OH-Gruppen
- Goldpartikel-Wachstum keine Ursache für Deaktivierung
- Agglomeration an Gold-Träger-Interface in H<sub>2</sub>-reicher Reaktionsatmosphäre führt nicht zu verstärkter Deaktivierung
- Deaktivierung bei 80°C $>180^\circ\text{C}$ : Stärkere Agglomeration deaktivierender Nebenprodukte
  - H<sub>2</sub>-reich: Stärkere H<sub>2</sub>O-Adsorption bei 80°C
  - H<sub>2</sub>-frei: Stärkere Anhäufung von karbonatähnlichen Spezies bei 80°C
- Selektivität in H<sub>2</sub>-reicher Reaktionsatmosphäre kleiner für T $>100^\circ\text{C}$  → Stärkere Desorption von H<sub>2</sub>O

### Literatur

- [1] B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, and R.J. Behm, *Cat.Lett.*, **89**, 109-114 (2003)
- [2] B. Schumacher, Dissertation, Universität Ulm (2005)
- [3] B. Schumacher, Diplomarbeit, Universität Ulm (2001)