



Selektivität, Langzeitstabilität und Deaktivierung von Au/TiO₂ 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/TiO₂ 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 H₂-Erzeugung für PE-Brennstoffzellen / Thermische Kopplung
 - Auswirkung der höheren Reaktionsraten bei erhöhten Temperaturen

Experimentelles

Synthese und Konditionierung:

- Modifizierte Deposition-Precipitation [1] von Au auf TiO₂ (Degussa P25, 3.37 Gew.-% Au)
- Konditionierungsverfahren: Kalzinieren bei 400°C (30min in 10% O₂/N₂, 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:

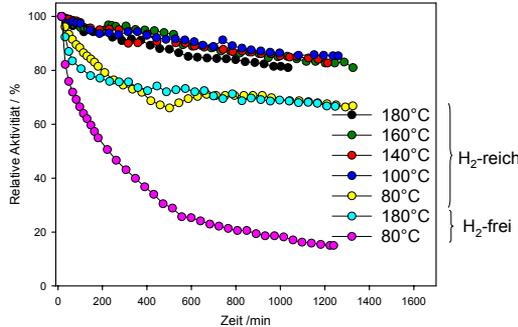
- H₂-reich: 1 kPa CO, 1 kPa O₂, 75 kPa H₂, Rest N₂
- H₂-frei: 1 kPa CO, 1 kPa O₂, Rest N₂

Ergebnisse

Stabilität und Aktivität

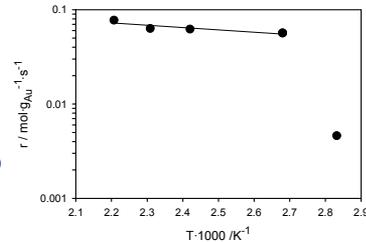
Stabilität in H₂-reicher und H₂-freier Gasmischung

- 100% bei t=17 min
- H₂-reich: Höhere Stabilität für T $\geq 100^\circ\text{C}$
- H₂-frei: Stärkere Deaktivierung bei 80°C
- Bei 80°C und 180°C stabiler in H₂-reichem Medium



Aktivität und Aktivierungsenergie in H₂-reicher Gasmischung

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



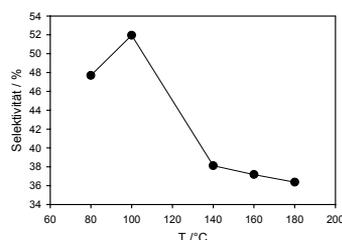
Vergleich E_A:

- H₂-frei 50-125°C (TiO₂:Degussa P25): (27±5)kJ/mol [2]
- H₂-reich 40-80°C (TiO₂: Sachtleben Anatas) (31.2±18.7)kJ/mol [3]

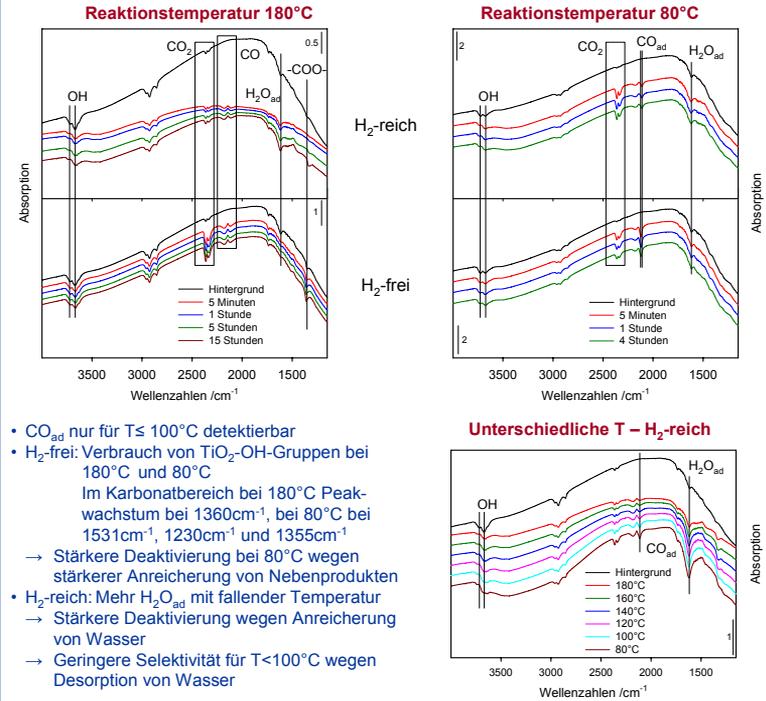
→ Verdampfendes H₂O für T $\geq 100^\circ\text{C}$ verringert Aktivierungsenergie deutlich

Selektivität

- Mittlere Selektivität über 1000 min Reaktion
- Deutlich höhere Selektivität für T $\leq 100^\circ\text{C}$
- Deutlich höhere H₂-Oxidationsraten für T $>100^\circ\text{C}$ (Desorption des entstandenen H₂O)

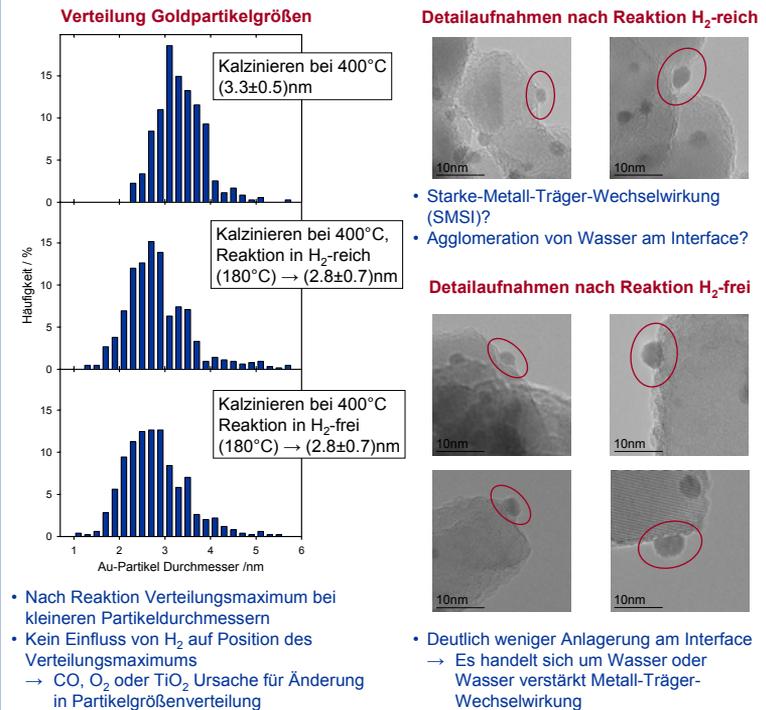


Oberflächenspezies während Reaktion (in-situ DRIFTS)



- CO_{ad} nur für T $\leq 100^\circ\text{C}$ detektierbar
- H₂-frei: Verbrauch von TiO₂-OH-Gruppen bei 180°C und 80°C
 Im Karbonatbereich bei 180°C Peakwachstum bei 1360cm⁻¹, bei 80°C bei 1531cm⁻¹, 1230cm⁻¹ und 1355cm⁻¹
 → Stärkere Deaktivierung bei 80°C wegen stärkerer Anreicherung von Nebenprodukten
- H₂-reich: Mehr H₂O_{ad} mit fallender Temperatur
 → Stärkere Deaktivierung wegen Anreicherung von Wasser
 → Geringere Selektivität für T $<100^\circ\text{C}$ wegen Desorption von Wasser

Die Goldpartikel - TEM



Zusammenfassung

- Geringe Deaktivierung bei 180°C in H₂-reicher Reaktionsatmosphäre
- Inhärente Aktivität steigt für T $> 100^\circ\text{C}$ kaum an
- Bei 180°C und 80°C stärkere Deaktivierung in H₂-freien Gasen
 → Verbrauch von Träger-OH-Gruppen
- Goldpartikel-Wachstum keine Ursache für Deaktivierung
- Agglomeration an Gold-Träger-Interface in H₂-reicher Reaktionsatmosphäre führt nicht zu verstärkter Deaktivierung
- Deaktivierung bei 80°C $>180^\circ\text{C}$: Stärkere Agglomeration deaktivierender Nebenprodukte
 → H₂-reich: Stärkere H₂O-Adsorption bei 80°C
 → H₂-frei: Stärkere Anhäufung von karbonatähnlichen Spezies bei 80°C
- Selektivität in H₂-reicher Reaktionsatmosphäre kleiner für T $>100^\circ\text{C}$ → Stärkere Desorption von H₂O

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)