

Neuartige Au/TiO₂ Katalysatoren für die CO Oxidation auf der Basis nanostrukturierter, mesoporöser TiO₂ Träger

Y. Denkwitz, J. Geserick*, R. Roßmanith**, C. K. Weiss**, U. Hörmann***,

U. Kaiser***, K. Landfester**, N. Hüsing*, R.J. Behm

Institut für Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm, 89069 Ulm

* Institut für Anorganische Chemie I, Universität Ulm, 89069 Ulm

** Institut für Organische Chemie III, Universität Ulm, 89069 Ulm

***Zentrale Einrichtung Elektronenmikroskopie, Universität Ulm, 89069 Ulm

Au/TiO₂ Katalysatoren für die CO-Oxidation bei niedrigen Temperaturen zeigen eine relativ starke Deaktivierung, welche auf das Sintern der Au-Partikel [1] bzw. auf die Bildung von Oberflächenkarbonaten [2] zurückgeführt wird. Eine Möglichkeit, die für technische Anwendungen unakzeptable Deaktivierung zu reduzieren, besteht in der Verwendung von mesoporösem TiO₂ als Trägermaterial [3]. Durch Stabilisierung der Au-Nanopartikel in den Mesoporen kann zumindest prinzipiell neben einer hohen Dispersion, und damit einer hohen Aktivität, auch eine verbesserte Sinterstabilität erreicht werden. In diesem Beitrag wird über die Entwicklung neuer mesoporöser Au/TiO₂ Katalysatoren mit hierarchischer Strukturierung berichtet, die weitere Möglichkeiten zur Optimierung der katalytischen Eigenschaften bieten. Durch Kombination von Sol-Gel-Verfahren und der Miniemulsionstechnik werden nanostrukturierte mesoporöse Träger mit einstellbarer, einheitlicher Partikelgröße im Bereich von 90 – 200 nm sowie definierter innerer Struktur und monodisperser Porengröße synthetisiert und *in-situ*, in einem Ein-Topf-Verfahren, mit Au beladen. Diese *in-situ* Beladung garantiert eine homogene Verteilung der Au-Nanopartikel im TiO₂ Partikel, im Gegensatz zur oft diffusionslimitierten geringen Beladung innerer Poren bei Imprägnierungs- oder „Deposition-Precipitation“-Verfahren. Die einheitliche Größe und Porenstruktur der TiO₂ Partikel resultiert in wohldefinierten und gezielt einstellbaren Transporteigenschaften. Die chemischen Eigenschaften können schließlich durch gezielte Dotierung der Porenoberfläche kontrolliert modifiziert werden. Das katalytische Verhalten dieser Katalysatoren wurde anhand der CO-Oxidation untersucht.

Experimentelles und Ergebnisse

Für die Synthese der verschiedenen TiO₂-Träger wurde Bis(2-hydroxyethyl)titanat (EGMT) als Ti-Precursor verwendet. Zunächst wurde mesoporöses TiO₂ über einen

Selbstorganisationsprozess von EGMT und Tensid (Brij56, SDS) als strukturgebendem Agens im stark sauren Milieu synthetisiert, wobei die unbehandelte Probe bereits teilweise kristallin ist. Die Modifikation des TiO₂ kann über den pH-Wert (Rutil: pH=0, Anatas: pH > 2) eingestellt werden. Monodisperse TiO₂-Partikel wurden über die Miniemulsionstechnik, mit dem Blockcopolymer PE/B-b-PEO als stabilisierendem Tensid, erhalten. Die eingesetzten Tenside wurden über Kalzinierung oder mittels O₂-Plasma-Behandlung entfernt.

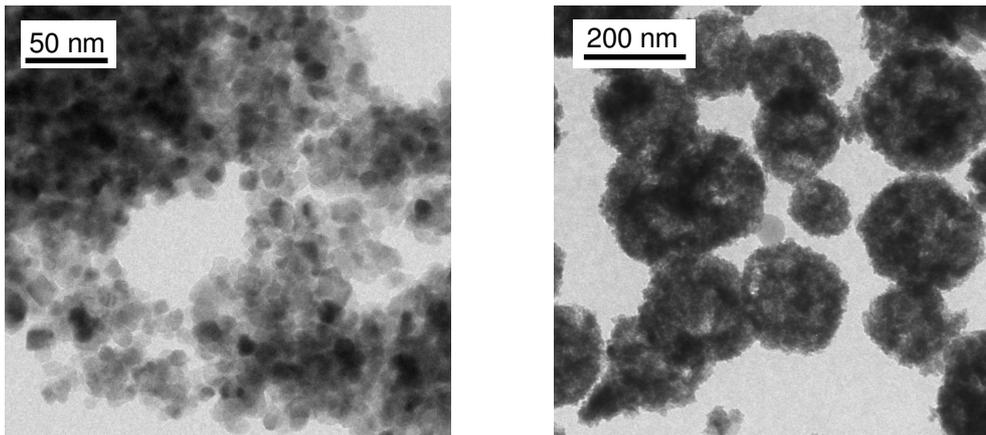


Abb. 1: TEM-Aufnahmen von TiO₂ Trägern (links) synthetisiert mit EGMT und Brij56 sowie (rechts) erhalten mittels der Miniemulsionstechnik nach Kalzinierung bei 400°C.

Abbildung 1 zeigt TEM-Aufnahmen zweier kalzinierter TiO₂-Träger, welche einkristalline Anataskristallite bilden und als lose Gerüststruktur aggregieren, wobei mittels der Miniemulsionstechnik 90-200 nm große Partikel gebildet werden. Der Porendurchmesser (1-10 nm), die spezifische Oberfläche (50-500 m²g⁻¹) und die TiO₂-Partikelgröße der erhaltenen Materialien kann je nach Herstellungsverfahren durch Parameter wie strukturgebendes Tensid, Konzentration an Blockcopolymer sowie Reaktions- und Kalzinierungstemperatur gesteuert werden. Die so erhaltenen Katalysatoren wurden mittels ICP-AES, XRD, XPS und TEM charakterisiert.

Die katalytischen Eigenschaften dieser Katalysatoren in der CO-Oxidation sowie der Zusammenhang zwischen Struktur, Aktivität und Reaktions-/Deaktivierungsverhalten werden anhand von kinetischen und *in-situ* IR-spektroskopischen Daten diskutiert.

Literatur

- [1] W. Yan, B. Chen, S.M. Mahurin, V. Schwarz, D.R. Mullins, A. R. Lupini, S.J. Pennycook, S. Dai, S.H. Overbury, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10676.
- [2] B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne und R.J. Behm, *Cat. Lett.*, 89 (2003) 109
- [3] J.J. Pietron, R.M. Stroud, D.R. Rolison, *Nano Lett.* 2 (2002) 545.

Danksagung

Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramm SPP1181.