

**Low Temperature CO Oxidation
on
Gold/Metal Oxide Interfaces**

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zurich
for the degree of Doctor of Natural Sciences



CatE

presented by

Jan-Dierk Grunwaldt
Diplomchemiker, Universität Hamburg
born September 3, 1968 in Kiel
German citizen

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Baiker, examiner
Prof. Dr. A. Wokaun, co-examiner

Abstract

In this thesis several factors controlling the activity of gold on metal oxides in the low temperature CO-oxidation have been uncovered with the help of model catalysts. In order to gain insight into the interplay between gold and the metal oxide support, two strategies have been developed. On the one hand powder model catalysts were prepared which exhibit high activity in the low temperature oxidation of CO, on the other hand surface science model systems were designed for the gold/metal oxide interface. For the investigation with surface analytical techniques, a UHV satellite system with a load lock, preparation chamber, analysis chamber and a high pressure chamber was set up and tested including a variety of physico analytical tools.

Catalytically active powder model catalysts were designed via “size controlled” gold colloids of about 2 nm mean particle size, prepared by reduction of HAuCl_4 with tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium chloride in alkaline solution. UV-vis spectrophotometry in combination with high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), revealed that the gold colloids are stable with respect to aggregation during purification by dialysis and pH change. Subsequent adsorption in acidic media on different metal oxides, such as TiO_2 and ZrO_2 , resulted in catalyst materials which were analysed in further detail with X-ray diffraction (XRD), HRTEM, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermal analysis. The gold particle size did not change significantly upon immobilization of the gold colloids on the metal oxide surface. Hence, highly dispersed gold catalysts with a narrow particle size distribution on both the zirconia and the titania catalyst were obtained.

After calcination at 673 K, both catalysts containing 1.7 wt% Au were shown to be highly active in low temperature CO oxidation. Although the gold particle size on titania and zirconia was comparable, the Au/TiO_2 catalyst

exhibited significantly higher activity than the Au/ZrO₂ catalyst. Interestingly, the uncalcined Au/TiO₂ catalyst showed similar catalytic activity at room temperature as the active catalyst. To the author's knowledge, this is the first time that a gold catalyst was prepared which is active for low temperature CO oxidation without calcination at elevated temperatures. Since a similarly prepared Au/ZrO₂ catalyst is not active under the same conditions, it can be concluded that not only the particle size but also the support plays a key role in CO-oxidation.

The adsorptive properties of the catalysts were further investigated with diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), XPS and ion scattering spectroscopy (ISS). It was found with DRIFTS that CO is bound reversibly on both calcined and uncalcined Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ catalysts. Mainly two adsorption states, one on metallic gold and one on positively polarized gold atoms, were found. After *in situ* calcination also chemisorbed CO₂ was identified. Under UHV-conditions at 120 K, no significant adsorption of CO was found with ISS and XPS, showing that CO adsorption is very weak.

To gain further insight into the adsorptive properties of the gold/oxide interface, surface science model systems have been developed. In a first step, gold was epitaxially grown by evaporation on muscovite mica and studied with atomic force microscopy (AFM), scanning tunneling microscopy (STM), XRD and XPS. The deposition parameters were studied in comparison to silver films, revealing that under optimized deposition parameters single crystalline and atomically flat films can be prepared which are good alternatives for single crystals.

In a second step, metal oxides were deposited on the Au(111)/mica film by wet chemical deposition and electron beam evaporation. In this way a variety of model systems for the gold/oxide interface could be prepared. Their structure, morphology and surface composition was intensively studied by means of XPS, ISS, AFM, XRD, scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy revealing that the structure could be tailored by different deposition parameters and methods as well as the post-treatment.

Finally, the adsorptive properties of these model systems were studied in further detail with thermal desorption spectroscopy (TDS), XPS and ISS,

revealing that strong CO adsorption does not occur on these systems. This finding is supported by results obtained for powder model systems, where it was concluded that CO adsorption is weak. However, with the model systems, it was found that oxygen desorbs at higher temperatures.

To bridge the "structure gap" between thin film models and the powdered model catalyst, gold colloids were adsorbed on the metal oxide/Au(111)/mica systems. This preparation procedure is analogous to the preparation of the active powder catalysts. The validity of the model could be elucidated by proving its activity in low temperature CO-oxidation at room temperature with DRIFTS (detection of gaseous CO₂). Also in this case no indication for strong CO adsorption was found in TDS, ISS and XPS.

The results obtained here indicate that CO adsorption is reversible on gold and the chemisorptive properties are comparable to those of stepped gold surfaces. The key step in the low temperature CO oxidation seems to be the activation of oxygen. Gold alone cannot adsorb oxygen to a significant extent at room temperature due to an activation barrier, but it can catalyze the reaction of adsorbed oxygen with CO. Oxygen is probably adsorbed via vacancy sites on the metal oxide and diffuses to the gold particles. This requires that the gold particles are small resulting in a large interface to the oxide.

Zusammenfassung

Anhand von Modellsystemen für Gold/Oxid Katalysatoren wurden in dieser Arbeit mehrere Faktoren aufgezeigt, die die Aktivität von Gold auf Metalloxiden in der Tieftemperatur CO-Oxidation entscheidend mitbestimmen. Um näheren Einblick in das Zusammenspiel von Gold und dem Metalloxid-Träger zu erhalten, wurden zwei Strategien entwickelt. Zum einen wurden Pulver als Modell-Katalysatoren präpariert, welche hohe Aktivität für die Tieftemperatur CO-Oxidation aufweisen, zum anderen wurden "surface science" Modellsysteme für die Gold/Metalloxid-Grenzfläche hergestellt. Für die Untersuchung mit oberflächenanalytischen Methoden wurde ein Ultrahochvakuum (UHV)-Satellitensystem mit Probenschleuse, Präparationskammer, Analysenkammer und Hochdruckkammer aufgebaut und getestet, das eine Reihe von physikalisch-chemischen Analysemethoden beinhaltet.

Katalytisch aktive, pulverförmige Modellkatalysatoren wurden über Goldkolloide mit kontrollierter Grösse hergestellt. Dazu wurden die Kolloide von 2 nm Grösse durch Reduktion von HAuCl_4 mittels Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid in alkalischer Lösung präpariert. UV-vis Spektrophotometrie zusammen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) zeigten, dass die Goldkolloide stabil bezüglich Aggregation während Reinigung durch Dialyse und bei pH-Wert Änderungen waren. Nachfolgende Adsorption in saurem Medium auf verschiedenen Oxiden, u.a. TiO_2 und ZrO_2 , ergab schliesslich die Modellkatalysatoren, welche weiter mit Röntgendiffraktometrie (XRD), HRTEM, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Thermoanalyse untersucht wurden. Die Goldpartikelgrösse änderte sich nur wenig während des Immobilisierungsprozesses von Goldkolloiden auf der Metalloxid-Oberfläche. Daher wurden hochdisperse

Goldkatalysatoren sowohl auf ZrO_2 als auch auf TiO_2 mit einer engen Teilchengrößenverteilung erhalten.

Nach Kalzinieren bei 673 K zeigen beide Katalysatoren (1.7 Gew% Au) hohe Aktivität in der Tieftemperatur CO-Oxidation. Obwohl die Goldpartikelgröße auf Titandioxid und Zirkondioxid vergleichbar war, zeigte der Au/ TiO_2 Katalysator eine deutlich höhere Aktivität als der Au/ ZrO_2 Katalysator. Interessanterweise wies der unkalzinierte Au/ TiO_2 Katalysator bei Raumtemperatur ähnlich hohe Aktivität wie der kalzinierte Katalysator auf. Nach Wissen des Autors ist dies das erste Mal, dass ein Goldkatalysator präpariert wurde, der in der Tieftemperatur CO-Oxidation ohne Kalzinieren bei höheren Temperaturen aktiv ist. Da ein ähnlich präparierter Au/ ZrO_2 Katalysator unter gleichen Bedingungen nicht aktiv war, wurde daraus geschlossen, dass nicht nur die Partikelgröße sondern auch der Support eine Schlüsselrolle spielt.

Die Adsorptionseigenschaften der Katalysatoren wurden weiter mit Infrarot-Spektroskopie (DRIFTS), XPS und Ionenstreu-spektroskopie (ISS) untersucht. Mit DRIFTS wurde gefunden, dass CO reversibel auf sowohl kalzinierten als auch unkalzinierten Au/ TiO_2 und Au/ ZrO_2 Katalysatoren adsorbiert. Hauptsächlich zwei Adsorptionszustände, einer auf metallischem Gold und einer auf positiv polarisierten Goldatomen, wurden identifiziert. Unter UHV-Bedingungen bei 120 K wurde mittels ISS and XPS keine signifikante CO Adsorption gefunden, was ebenfalls zeigt, dass die CO-Adsorption sehr schwach ist.

Um weitere Einsicht in die Adsorptionseigenschaften der Gold/Oxid-Grenzfläche zu erhalten, wurden "surface science" Modellsysteme entwickelt. In einem ersten Schritt wurde Gold epitaktisch auf Muskovit (Glimmer) aufgedampft. Das Wachstum wurde mittels Kraftmikroskopie (AFM), Tunnelmikroskopie (STM), XRD und XPS näher verfolgt. Die Aufdampfparameter wurden im Vergleich zu Silberfilmen untersucht, und es wurde gezeigt, dass bei optimierten Aufdampfparametern einkristalline und atomar flache Goldfilme präpariert werden können, die eine gute Alternative für Einkristalle darstellen.

Im zweiten Schritt wurden Metalloxide auf den Au(111)/Muskovit-Film durch nasschemische Methoden und Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht. Auf diese Weise wurden eine Reihe von Modellsystemen für die Gold/

Metalloxid-Grenzschicht erhalten. Die Struktur, Morphologie und Oberflächenzusammensetzung der Proben wurde mittels XPS, ISS, AFM, XRD, Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Raman Spektroskopie charakterisiert. Die Untersuchungen zeigten auf, dass definierte Strukturen durch geeignete Wahl der Methoden und Abscheidungsparameter sowie durch gezielte Nachbehandlung erhalten werden können.

Schliesslich wurden die Adsorptionseigenschaften der Modellsysteme eingehend mittels thermischer Desorptions-Spektroskopie (TDS), XPS und ISS untersucht. Die Messungen zeigen, dass CO-Adsorption auf diesen Systemen nicht zu beobachten ist. Dieser Sachverhalt wird durch Ergebnisse an Pulverkatalysatoren unterstützt, die zeigten dass die CO-Adsorption schwach ist. Anhand der Modellsysteme konnte jedoch gezeigt werden, dass Sauerstoff bei höheren Temperaturen desorbiert.

Um die Lücke der strukturellen Unterschiede zwischen den Dünnschicht-Modellen und den pulverförmigen Modell-Katalysatoren zu überbrücken, wurden schliesslich Goldkolloide auf den Metalloxid/Au(111)/Muskovit-Systemen adsorbiert. Die Herstellung erfolgte analog zu der Präparation von aktiven Pulverkatalysatoren. Die Tragfähigkeit der Modelle konnte gezeigt werden, indem die Aktivität in der Tieftemperatur CO-Oxidation in DRIFTS bei Raumtemperatur nachgewiesen wurde (Detektion von gasförmigem CO₂).

Die hier präsentierten Resultate zeigen auf, dass die CO Adsorption auf Gold reversibel ist und Chemisorptionseigenschaften ähnlich wie auf Goldoberflächen mit Stufen aufzufinden sind. Der entscheidende Schritt für die Tieftemperatur CO-Oxidation scheint die Aktivierung von Sauerstoff zu sein. Gold selbst kann aufgrund der hohen Aktivierungsenergie kein Sauerstoff adsorbieren, aber die Reaktion von adsorbierten Sauerstoff und CO katalysieren. Sauerstoff wird wahrscheinlich über Sauerstoffleerstellen im Metalloxid adsorbiert und diffundiert zu den Gold-Partikeln. Dies erfordert, dass Gold-Partikel klein sind, welches zu einer grossen Grenzfläche mit dem Oxid führt.