

Zlato kao katalizator

KUI 21/2005.
Prispjelo 27. listopada 2004.
Prihvaćeno 12. siječnja 2005.

G. Šmit

Filozofski fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku
Lorenza Jägera 9, 31 000 Osijek
gsmit@ffos.hr

U prilogu je ukazano na velike mogućnosti uporabe zlata kao katalizatora. Kratak povijesni pregled prikazuje skromnu zastupljenost zlata u području katalize sve do fenomenalnog otkrića *M. Harute* sredinom 80-ih godina prošlog stoljeća o dispergiranom zlatu na nosaču kao vrlo aktivnom katalizatoru za oksidaciju ugljikova monoksida. U nastavku su opisane glavne metode pripreme tih katalizatora, kao i najvredniji rezultati dosadašnjih ispitivanja. Na kraju su navedeni najvažniji patentni i primjeri komercijalizirane uporabe zlata kao katalizatora.

Ključne riječi: *Kataliza, zlato, nosači, metode pripreme, patentni*

Uvod

Dugo se vremena mislilo da je zlato loš katalizator zbog svoje kemijske inertnosti, a posebno u reakcijama oksidacije i hidrogenacije jer potpuno popunjene *d*-orbitale one mogući kemisorpciju malih molekula.^{1,2}

Međutim, sredinom osamdesetih godina prošlog stoljeća dvije publikacije su ukazale na mogućnost uporabe zlata kao heterogenog katalizatora:³

a) pretpostavka i dokaz *G. J. Hutchingsa* da bi AuCl_3 mogao biti najbolji katalizator za hidrokloriranje etina i

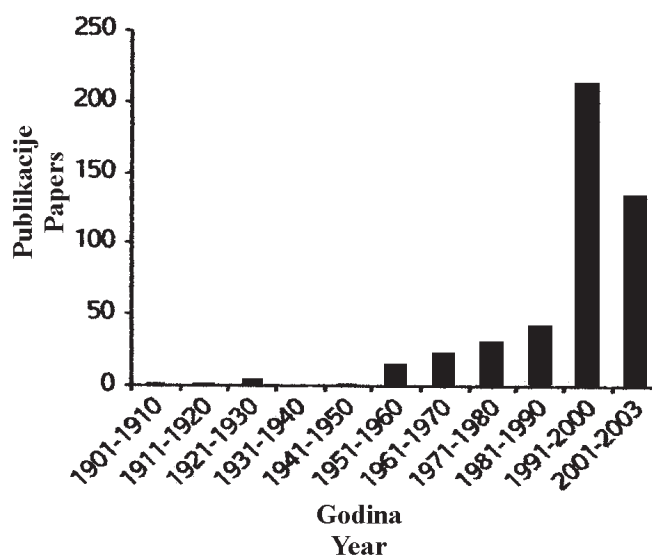
b) otkriće *M. Harute* da je zlato na nosaču vrlo aktivan katalizator za niskotemperaturnu oksidaciju ugljikova monoksida.

Naime, ako je zlato dobro dispergirano na oksidima *3d*-prijelaznih metala (posebice 8., 9. i 10. skupine), hidroksidima zemnoalkalijskih metala ili aktivnom ugljenu, tako da mu je promjer čestica manji od 10 nm, ono pokazuje veliku aktivnost za čitav niz reakcija (tablica 1).⁴ Tako je oksidacija ugljikova monoksida, koja je postala standardna reakcija za testiranje tih katalizatora, u tom slučaju moguća i pri temperaturi od 90 K.⁵

To otkriće izazvalo je pravu pomamu zanimanja znanstvenika za reakcije katalizirane zlatom, što je rezultiralo naglim povećanjem broja objavljenih publikacija tijekom devedesetih godina prošlog stoljeća (slika 1).³

Kratka povijest uporabe zlata kao katalizatora

Iako se zlato smatra relativno novim katalizatorom, ono je predmet istraživanja već dugi niz godina. Prva ispitivanja o utjecaju zlata na oksidaciju vodika zabilježena su 1906. godine, a prvi rad o zlatu kao katalizatoru pri oksidaciji ugljikovog monoksida objavljen je 1925. godine.⁶ Tijekom 50-ih i 60-ih godina prošlog stoljeća pojavio se manji broj radova čiji su rezultati spojeni 1971. godine, a u kojima se zlatu pripisuju katalitička svojstva uglavnom u reakcijama hidrogenacije.



Slika 1 – Broj publikacija o katalizi zlatom od 1901. do 2003.³

Fig. 1 – Number of publications on gold catalysis from 1901 to 2003³

Katalitička aktivnost zlata u obliku niti, praha ili spužve, odnosno zlata na nosačima (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2) pripravljenog pretežito metodom impregnacije, ispitivana je od ranih 70-ih do 1987. godine⁷ većinom u reakciji oksidacije ugljikova monoksida. Aktivnost tako priređenih katalizatora za oksidaciju ugljikova monoksida bila je mnogo slabija u odnosu na katalizatore iz platinске skupine metala.

Do tada općepoznatom metodom impregnacije nije bilo moguće prirediti Au-katalizatore s tako dobro dispergiranim česticama zlata kao što je to slučaj pri impregnaciji nosača platinom ili paladijem. Razlog tomu je mnogo niže talište zlata (1336 K) u odnosu na platinu (2042 K) i paladij (1823 K).⁸ Zato je trebalo pronaći nove metode pripreme katalizatora koje će omogućiti snažnu interakciju između čestica zlata i nosača i na taj način stabilizirati male čestice

T a b l i c a 1 – Djelotvorni nosači i reakcije katalizirane zlatom⁴T a b l e 1 – Effective support materials for gold and reactions catalyzed⁴

Reakcije Reactions	Nosači Supports	Opaske Notes
<i>Potpuna oksidacija</i> <i>Complete oxidation</i>		
CO	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , NiO	aktivan čak pri 203 K active even at 203 K
	Be(OH) ₂ , Mg(OH) ₂	aktivan čak pri 203 K active even at 203 K
	Mn ₂ O ₃	selektivan u H ₂ pri 353 K selective in H ₂ at 353 K
CH ₄	Co ₃ O ₄	aktivan kao i Pd as active as Pd
(CH ₃) ₃ N	NiFe ₂ O ₄	selektivan do N ₂ selective to N ₂
<i>Djelomična oksidacija</i> <i>Partial oxidation</i>		
CH ₃ CH=CH ₂ → CHOCH=CH ₂	Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂	povećana katalitička aktivnost uz nepromijenjenu selektivnost enhanced catalytic activity with selectivity unchanged
CH ₃ CH=CH ₂ → CH ₃ CH-CH ₂ \ / O	TiO ₂	vrlo selektivan u prisutnosti H ₂ highly selective in the presence of H ₂
C ₃ H ₈ → (CH ₃) ₂ CO	TiO ₂	selektivan u prisutnosti H ₂ selective in the presence of H ₂
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ → (CH ₃) ₃ COH	TiO ₂	selektivan u prisutnosti H ₂ selective in the presence of H ₂
C ₅ H ₁₁ OH → C ₄ H ₉ CHO	borosilikatno staklo borosilicate glass	NO ₂ → NO
<i>Hidrogenacija</i> <i>Hydrogenation</i>		
CO ₂ , CO → CH ₃ OH	ZnO, Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂	aktivan kao i Cu as active as Cu
H ₂ C=CH-CH=CH ₂ → H ₃ C-CH ₂ -CH=CH ₂	Al ₂ O ₃	vrlo selektivan highly selective
<i>Zaštita okoliša</i> <i>Environmental protection</i>		
NO + C ₃ H ₆ + O ₂ → N ₂	ZnO, TiO ₂ , Al ₂ O ₃	manje selektivni do N ₂ O less selective to N ₂ O
Razlaganje halogenih spojeva Decomposition of halogenated compounds	Al ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄	trajniiji od Pt longer life than Pt
Sinteza HCN iz kloroflourouglijika HCN synthesis from chlorofluorocarbons	LaF ₃	stabilniji od Pt more stable than Pt
Fotokatalitička proizvodnja H ₂ Photocatalytic H ₂ production	TiO ₂	za 70 % manje aktivan od Pt less active by 70 % than Pt
<i>Ostale</i> <i>Others</i>		
CH≡CH + HCl → CH ₂ =CHCl	HAuCl ₄ /C	najveća katalitička aktivnost highest catalytic activity

zlata, što bi rezultiralo vrlo aktivnim katalizatorom. Naime, mehaničke smjese koloidnog zlata i oksidnih prahova kao nosača nisu bile katalitički aktivne za oksidaciju ugljikova monoksida.⁹

Priprava katalizatora

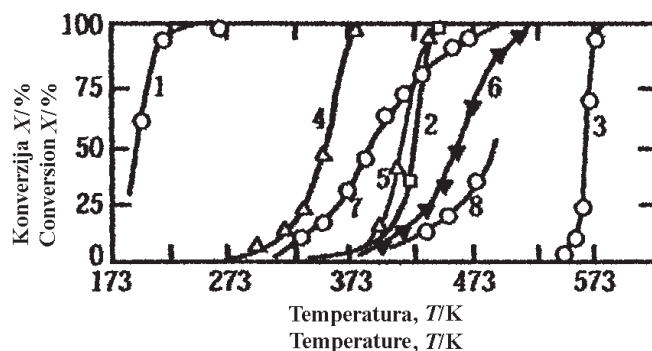
Metode priprave

Da bi zlato bilo katalitički aktivno, treba biti nanoseno na pogodni nosač specifične površine veće od $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ uz nastajanje čvrste međusobne veze. Pri tomu, promjer čestica zlata treba biti manji od 10 nm, a najveća aktivnost je ostvarena s česticama dimenzija od 2 do 3 nm. To je moguće postići sljedećim metodama priprave:^{4,10}

- unošenjem-precipitacijom: jednosatno uranjanje metalnog oksida u vodenu otopinu $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (pH 6 do 10); tablica 2 prikazuje djelotvornost te metode u odnosu na metodu impregnacije,¹¹
- koprecipitacijom: istodobno taloženje iz vodenih otopina $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ i nitrata nekog metala pomoću otopine Na_2CO_3 ili NH_4OH ,
- Iwasawinom metodom: reakcija fosfinskih kompleksa zlata sa svježe istaloženim nosačima ($\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$...),
- istodobnim taloženjem zlata i metalnog oksida u obliku filma na pogodnom supstratu "bombardiranjem" u atmosferi kisika (engl. co-sputtering),
- adsorpcijom organskog spoja zlata u plinovitom stanju i razlaganjem na metalnom oksidu (engl. chemical vapour deposition).

Kako odabir metode ovisi o vrsti nosača, moguće su i određene preinake navedenih primjera (tablica 3).¹¹

Kao prekursori zlata najčešće služe $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ i fosfinski kompleksi $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ i $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$, pri čemu se prednost daje prvom kompleksu.¹² U praksi se



Slika 2 – Konverzija CO na različitim katalizatorima u ovisnosti o temperaturi.¹³ (1 – $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\zeta_{\text{Au/Fe}} = 1 : 19$) pripremljen koprecipitacijom; 2 – $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($w_{\text{Pd}} = 0,5 \%$) pripremljen impregnacijom; 3 – prah zlata; 4 – Co_3O_4 ; 5 – NiO ; 6 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 7 – $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($w_{\text{Au}} = 5 \%$) pripremljen impregnacijom; 8 – $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($w_{\text{Au}} = 5 \%$) pripremljen impregnacijom.)

Fig. 2 – CO conversion over various catalysts as a function of temperature.¹³ (1 – $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\zeta_{\text{Au/Fe}} = 1 : 19$) prepared by co-precipitation; 2 – $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($w_{\text{Pd}} = 0.5 \%$) prepared by impregnation; 3 – gold fine powder; 4 – Co_3O_4 ; 5 – NiO ; 6 – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 7 – $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($w_{\text{Au}} = 5 \%$) prepared by impregnation; 8 – $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($w_{\text{Au}} = 5 \%$) prepared by impregnation.)

najčešće primjenjuju prve dvije metode priprave katalizatora, dakle a) i b), s time da se za metodu unošenje-precipitacija smatra da daje najaktivnije katalizatore, jer je isključena mogućnost da određena količina zlata bude zarobljena u nosaču kao što je to slučaj kod koprecipitacije. Također, važan je i pravilan odabir količine zlata, jer prevelik udjel može imati neželjen utjecaj na aktivnost katalizatora. U pravilu, katalizator s 20 at. % zlata na nosaču [npr. za Fe_2O_3 kao nosač: at. % $\text{Au} = 100 \text{ Au}/(\text{Au} + \text{Fe})$] ponaša se kao zlatni prah. Najaktivniji katalizator za oksidaciju ugljikova monoksida dobio je kada je hematit kao nosač imao 5 % zlata (slika 2).¹³ Jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na aktivnost katalizatora je pH medija¹⁴ tijekom

Tablica 2 – Oksidacija CO na katalizatorima Pt/TiO_2 i Au/TiO_2 pripremljenim različitim metodama.¹¹ ($T_{1/2}$: temperatura za $\chi = 50 \%$ konverziju, $\varphi = 1 \%$ CO u zraku pri protoku $Q = 2 \cdot 10^4 \text{ ml h}^{-1} \text{ g-cat}^{-1}$; E_a – energija aktivacije; Metode priprave: DP – nanašanja-precipitacija, IMP – impregnacija, PD – fotokemijsko nanošenje.)

Table 2 – CO oxidation over Pt/TiO_2 and Au/TiO_2 catalysts prepared by different methods.¹¹ ($T_{1/2}$ – temperature for $\chi = 50 \%$ conversion of $\varphi = 1 \%$ CO in air under volume flow rate of $Q = 2 \cdot 10^4 \text{ ml h}^{-1} \text{ g-cat}^{-1}$; E_a – activation energy; Preparation methods: DP – deposition-precipitation, IMP – impregnation, PD – photochemical deposition.)

Kovina Metal	Metode priprave Preparation methods	Maseni udjel metala w/% Metal mass fraction w/%	Promjer čestice Au d_p /nm Diameter of particle Au d_p /nm	$T_{1/2}/\text{K}$	Brzina reakcija pri 300 K po g katalizatora $r_{\text{CO}}/\text{mol s}^{-1} \text{ g-cat}^{-1}$ Reaction rate at 300 K per g of cat. $r_{\text{CO}}/\text{mol s}^{-1} \text{ g-cat}^{-1}$	TOF pri 300 K /s ⁻¹ TOF at 300 K /s ⁻¹	E_a /kJ mol ⁻¹
Pt	DP	1,0	$1,3 \pm 0,3$	334	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	49
	IMP	1,0	$1,4 \pm 0,3$	339	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	60
	PD	0,9	$2,4 \pm 0,6$	363	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	53
Au	DP	0,7	$3,1 \pm 0,7$	282	$6,9 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	19
	DP	1,8	$2,7 \pm 0,6$	253	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	18
	IMP	1,0	$10 \leq$	481	$1,7 \cdot 10^{-10}$	–	58
	PD	1,0	$4,6 \pm 1,5$	477	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	56

T a b l i c a 3 – Načini priprave nanočestica zlata kao katalizatora¹¹T a b l e 3 – Preparation techniques for nanoparticulate gold catalysts¹¹

Kategorije Categories	Načini priprave Preparation techniques	Nosači Support materials
Priprava miješanih prekursora zlata i metalne komponente nosača Preparation of mixed precursors of Au and the metal component of supports	koprecipitacija (hidroksidi ili karbonati) coprecipitation (hydroxides or carbonates)	Be(OH) ₂ , TiO ₂ *, Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , NiO, ZnO, In ₂ O ₃ , SnO ₂
	amorfna slitina (metali) amorphous alloy (metals)	ZrO ₂
	“co-sputtering” (oksidi) u prisutnosti O ₂ co-sputtering (oxides) in the presence of O ₂	Co ₃ O ₄
Snažno međudjelovanje prekursora zlata s nosačima Strong interaction of Au precursors with support materials	nanošenje-precipitacija (HAuCl ₄ u vodenoj otopini) deposition-precipitation (HAuCl ₄ in aqueous solution)	Mg(OH) ₂ *, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , NiO, ZnO, ZrO ₂ , CeO ₂ , Ti-SiO ₂
	umetanje u tekućoj fazi (organski kompleks zlata u organskim otapalima) liquid phase grafting (organogold complex in organic solvents)	TiO ₂ , MnO _x , Fe ₂ O ₃
	umetanje u plinskoj fazi (organski kompleks zlata) gas phase grafting (organogold complex)	sve vrste, uključujući SiO ₂ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , i aktivni ugljen all kinds, including SiO ₂ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , and activated carbon
Miješanje koloidnog zlata s nosačima Mixing colloidal Au with support materials	miješanje koloida colloid mixing	TiO ₂ , aktivni ugljen TiO ₂ , activated carbon
Modelni katalizatori – jedan kristalit kao nosač Model catalysts using single crystal supports	nanošenje u vakuumu (pri niskoj temperaturi) vacuum deposition (at low temperature)	defekti su mjesta za depoziciju, MgO, SiO ₂ , TiO ₂ defects are the sites for deposition, MgO, SiO ₂ , TiO ₂

* Dodavanje magnezijeva citrata za vrijeme ili nakon koprecipitacije, odnosno nanošenje-precipitacije, važno je za taloženje zlata kao nano-čestica

* The addition of Mg citrate during or after coprecipitation or deposition-precipitation is important for depositing Au as nanoparticles

taloženja koji mora biti veći od 6. Iz dosadašnjih istraživanja je poznato da su čestice zlata manje od 5 nm ako su istaložene u mediju s pH 6 do 10, a ako je pH < 6, onda imaju promjer veći od 10 nm. Opaženo je da je najveća adsorpcija zlata na nosaču upravo pri pH 6. Nanošenjem u lužnatom mediju AuCl₄⁻ anion se transformira u Au(OH)₃Cl⁻ koji se nakon toga taloži kao Au(OH)₃. Da bi tako priređeni katalizator bio aktivan za oksidaciju ugljikova monoksida, vladalo je mišljenje da se mora kalcinirati u zraku pri temperaturama većim od 473 K. Pri tomu dolazi do transformacije Au(OH)₃ u Au₂O₃ i konačno Au₂O₃ u metalno zlato. Kalciniranjem su moguće i transformacije nosača (osobito ako se radi o oksidu željeza), a takve zajedničke promjene u istom temperaturnom području u pravilu rezultiraju aktivnijim katalizatorom. Čestice zlata grijanjem pri temperaturama većim od 473 K mijenjaju svoj kuglasti oblik u polukuglasti koji omogućava čvršće vezivanje za nosač preko nastale ravne plohe (slika 3).⁹ Naknadnom redukcijom moguće je i daljnje smanjivanje čestica zlata, mada aktivnost katalizatora ne pokazuje uvijek i proporcionalnu ovisnost o promjeru čestica.

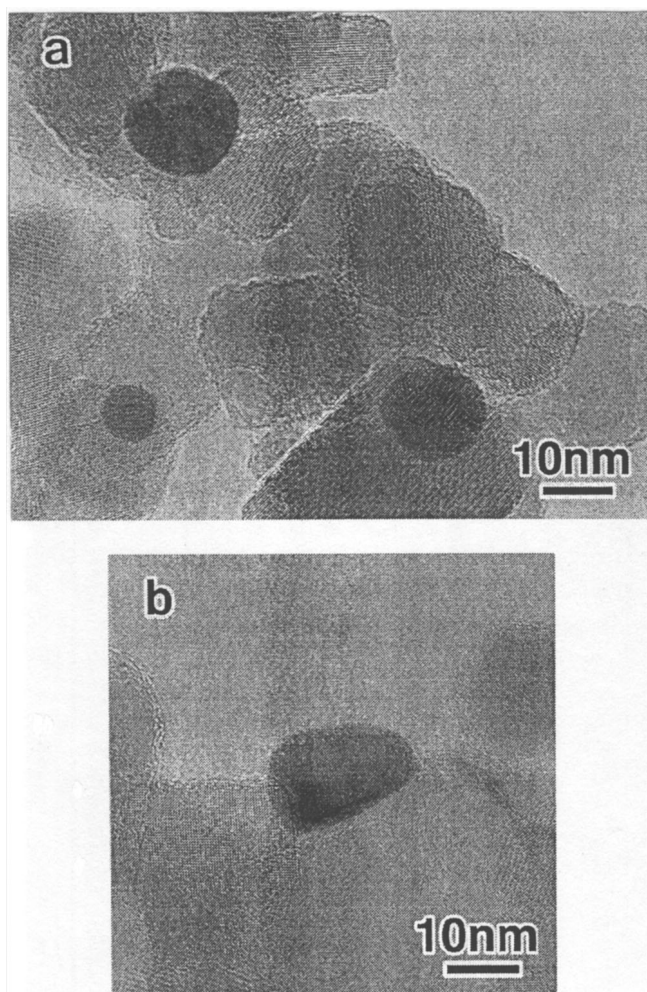
Unatoč vrlo intenzivnom istraživanju ovih katalizatora u posljednjih desetak godina, zamijećena su velika razmimoilaženja znanstvenika u objašnjavanju dobivenih rezultata,

pa zato i u prijedlozima mehanizama za pojedine kemijske reakcije.

Predtretman katalizatora

Katalizatori sa zlatom kao aktivnom komponentom na pogodnom nosaču često se prije ispitivanja aktivnosti i karakterizacije podvrgavaju različitim uvjetima predtretmana s ciljem povećavanja aktivnosti i stabilnosti. Međutim, najkvalitetniji katalizatori pripremljeni su različitim predtretmanima. Tako su zabilježeni najbolji rezultati u oksidaciji vodika i ugljikova monoksida nakon kalciniranja Au/Co₃O₄, Au/α-Fe₂O₃, Au/NiO i Au/CuO u zraku¹⁵ ili kisiku¹⁶ pri temperaturama od 473 do 673 K. Ali isto tako, izrazita aktivnost u niskotemperaturnoj oksidaciji ugljikova monoksida ostvarena je i nakon reducirajućih tretmana Au/TiO₂ vodikom pri 773 K¹⁷ ili Au/MnO_x katalizatora ugljikovim monoksidom pri 323 i 398 K.¹⁸ Potpuno suprotno tim rezultatima, objavljeno je i nekoliko radova u kojima se predtretmanu ne pripisuje velika važnost, tako da se on u određenim slučajevima i izbjegava.^{19–22}

Ispitivanja koja su uslijedila o utjecaju nosača i zlata bacila su više svjetla na te razlike vezane za učinak predtretmana na aktivnost katalizatora.



Slika 3 – HRTEM fotografije mehaničke smjese koloidnog zlata i praha TiO_2 kalcinirane u zraku pri različitim temperaturama: (a) 473 K, (b) 873 K⁹

Fig. 3 – HRTEM photographs of a mechanical mixture of Au colloids with TiO_2 powder calcinated in air at different temperatures: (a) 473 K, (b) 873 K⁹

Aktivnost i selektivnost katalizatora

Utjecaj nosača

Razlike u aktivnostima Au-katalizatora opažene nakon različitih predtretmana dijelom su objašnjene djelovanjem nosača, a dijelom oksidacijskim stanjem zlatne komponente. Ali razmimoilaženja u stavovima i ovdje su očita. Tako *Haruta*,²³ ispitujući utjecaj nosača na aktivnost katalizatora u oksidaciji ugljikova monoksida, zaključuje da je ona gotovo neovisna o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 i Co_3O_4 kao nosačima. S druge strane, *Galvagno* i sur.²⁴ testirajući djelovanje nosača u istoj reakciji, primijetili su da aktivnost katalizatora ovisi samo o količini ferihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) u nosaču budući da ferihidrit pozitivno utječe na aktivaciju kisika. Time se može objasniti negativan utjecaj kalciniranja na aktivnost tih katalizatora, jer se tim postupkom aktivniji ferihidrit transformira u manje aktivni hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Često se kao nosač zlata primjenjuje i smjesa dva metalna oksida da bi se povećala aktivnost i stabilnost katalizatora.

Međutim, i u ovom slučaju se navode različiti rezultati. Dok se dodavanjem različitih metalnih oksida pa tako i CuO_x u $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ povećava aktivnost katalizatora pri oksidaciji ugljikova monoksida,²⁵ dodatak CuO u Au/ZnO ²⁶ nije dao pozitivne rezultate.

Utjecaj zlata

Razlike u objašnjenju aktivnih mjesta na zlatnoj komponenti, kao i na samom djelovanju zlata u pojedinim reakcijama, još su veće nego u analizi nosača. *Haruta* je pobornik teorije da je samo metalno zlato odlučujuće za aktivnost katalizatora, s čime se slažu i *Bollinger* i *Vannice*. Međutim, u nekim radovima veća aktivnost se pripisuje kationima, Au(I) i Au(III) ^{21,27} čime se i objašnjava negativan utjecaj kalciniranja u predtretmanu zbog redukcije tih oblika u elementarno zlato.

Međutim, možda su za veliku aktivnost katalizatora tog tipa potrebni i metalni i oksidirani oblik zlata. Naime, proučavanja elektrokatalitičke oksidacije ugljikova monoksida ukazuju na to da su atomi zlata s malim koordinacijskim brojem elektropozitivniji pa samim tim i podložniji oksidaciji od atoma s velikim koordinacijskim brojem.²⁸ Zato postoji velika mogućnost da se rubni atomi zlata u malim česticama lako oksidiraju u ione, što znači istodobno pojavljivanje i metalnog i oksidiranog zlata na nosaču.

Kada se tome doda i postojanje djelomično oksidiranog i reduciranog zlata ($\text{Au}^{\delta+}$ i $\text{Au}^{\delta-}$)²⁹⁻³¹ kao aktivnih mjesta na tim katalizatorima, postaje jasno da predstoji dug put do donošenja općeprihvaćenih generalizacija.

Utjecaj obodnice (perimetra)

Mnogi autori su uvjerenja da je obodnica (perimeter), tj. rubno područje čestice zlata na nosaču mjesto na kojem dolazi do vrlo učinkovite oksidacije ugljikova monoksida, ali i drugih reakcija. Više je razloga za takav zaključak:

- velike čestice čistog zlata neaktivne¹⁷ su ili slabo aktivne,³²
- velike čestice zlata na nosačima Al_2O_3 , SiO_2 ili drugim oksidima i naknadno reducirane u vodiku također su slabo aktivne,¹⁵
- većina oksida, osim Fe_2O_3 , koji se rabe kao nosači imaju slabu ili nikakvu aktivnost,³³
- aktivni katalizator može se prirediti i nanošenjem TiO_2 na zlatni prah,¹⁷ ali i zlata na kristale TiO_2 .³⁴

Takav zaključak je i moguće objašnjenje zašto se brzina reakcije u pravilu povećava sa smanjenjem veličine čestica zlata, tj. povećanjem ukupne duljine obodnice.²³ *Park* i *Lee*²¹ navode upravo otežano stvaranje obodnice na Al_2O_3 kao nosaču razlogom puno slabijoj aktivnosti, opaženoj pri oksidaciji ugljikova monoksida, u odnosu na $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ i Au/TiO_2 .

Utjecaj vlage

U posljednje vrijeme težište ispitivanja je prebačeno na utjecaj vlage na djelotvornost tih katalizatora. S tim u vezi velika se pozornost posvećuje pripravi i predtretmanu katalizatora, ali još više utjecaju vlage u reakcijskim uvjetima, što je vrlo bitno za njihovu praktičnu primjenu.

Prvi slučaj pozitivnog djelovanja vlage na aktivnost zlata kao katalizatora naveo je *Haruta* u svom radu.¹⁵ Otkrio je da $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ katalizira oksidaciju ugljikova monoksida u potpunosti pri 303 K uz relativnu vlažnost od 76 %, što je kasnije objašnjeno utjecajem površinskih -OH skupina na smanjenu aglomeraciju čestica zlata pri povišenim temperaturama.¹⁰

Park i *Lee*²¹ su prateći utjecaj vlage na aktivnost svojih katalizatora (Au/TiO_2 , $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$) također opazili veću aktivnost katalizatora s povećanjem vlažnosti. Rezultat su objasnili utjecajem vode na sprječavanje redukcije oksidirano zlatom kojem pripisuju veću aktivnost od metalnog.

Ispitujući deaktivaciju $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u reakciji oksidacije ugljikova monoksida, *Costello* i sur.³⁵ su objavili mogućnost reaktivacije katalizatora vodikom ili vodenom parom. Na osnovi tih rezultata pretpostavili su da aktivni centri nisu samo na metalnom zlatu već i na kationima zlata povezanim s hidroksilnim skupinama.

Najnovija istraživanja²⁸ pokazala su da se reakcija oksidacije ugljikova monoksida uz $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ uopće ne odvija ako su reaktanti suhi, a da je potpuna konverzija moguća i pri 273 K ako se voda nalazi samo u tragovima.

Međutim, i u tom slučaju ima drugačijih rezultata i mišljenja. Dok *Iwasawa*³⁶ navodi da dodatak veće količine vodene pare (1,1 kPa) nema utjecaja na aktivnost $\text{Au}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ katalizatora, zapaženo je i negativno djelovanje vodene pare na aktivnost Au/TiO_2 ¹⁷ i $\text{Au}/\text{Ti}(\text{OH})_4$ ³⁷ katalizatora, što se objašnjava zauzimanjem anionskih praznina na nosaču vodom i na taj način onemogućenom adsorpcijom kisika u reakcijama oksidacije. Djelomična reaktivacija katalizatora Au/TiO_2 moguća je njegovim zagrijavanjem do 303 K, a potpuna reaktivacija kalciniranjem i redukcijom vodikom pri 473 K. Testovi su izvedeni pri oksidaciji ugljikova monoksida.

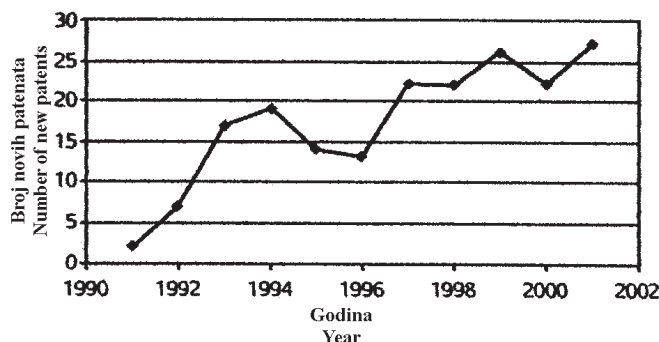
Interesantna su i istraživanja o utjecaju vodene pare na aktivnost $\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ u reakciji oksidacije ugljikova monoksida.³⁸ Pri visokim temperaturama vodena para pozitivno utječe na aktivnost, dok pri niskim temperaturama negativno.

Perspektiva uporabe zlata kao katalizatora

Da bi zlato postalo uobičajeni katalizator, u praktičnoj primjeni moraju se razviti pouzdane metode njegove pripreme, s time da mehanička i katalitička stabilnost moraju biti dugotrajne. Kao što je vidljivo iz vrlo velike raznolikosti rezultata i objašnjenja svojstava tih katalizatora, potrebno je naći odgovore na mnoga pitanja da bi se razvile standardne metode njihove pripreme. Pri tome će se morati uzeti u obzir i zanimljivi rezultati proučavanja na razini klastera (grozdova) o važnosti simetrije, broja atoma i slojeva atoma zlata u klasterima, čime se bavi površinska fizika.^{39–42}

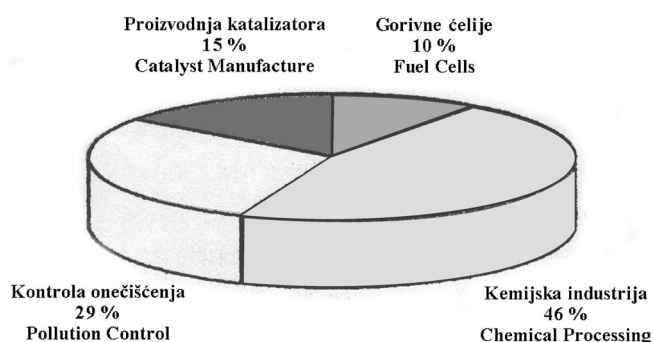
Unatoč svemu, u proteklom desetljeću učinjen je ogroman skok u afirmaciji zlata kao katalizatora, što je vidljivo po broju patenata koji se na tome temelje (slike 4 i 5).⁴³

Niskotemperaturna (do 373 K) katalitička oksidacija ugljikova monoksida, kao najispitivnija reakcija, ima cijeli niz



Slika 4 – Broj patenata zasnovanih na katalizi zlatom od 1991. do 2001.⁴³

Fig. 4 – Number of patents based on catalysis by gold from 1991 to 2001⁴³



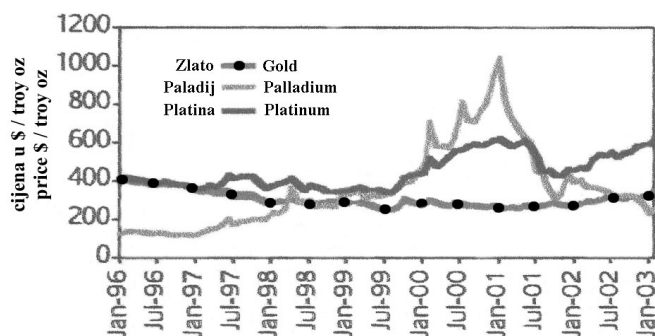
Slika 5 – Raspodjela patenata zasnovanih na katalizi zlatom (1991.–2001.) po područjima uporabe⁴³

Fig. 5 – Distribution of patents based on catalysis by gold (1991–2001) by use areas⁴³

praktičnih primjena:^{4,8} zaštitna maska za rudare i vatrogasce, reprodukcija ugljikova dioksida u CO_2 -laserima, selektivna detekcija ugljikova monoksida u plinskim senzoriima, proizvodnja dušika i kisika velike čistoće iz zraka. Prototip pročištača zraka od ugljikova monoksida konstruirala je kompanija Mintek za uporabu u bolnicama, hotelima, restoranima i uredima.⁴³

Jedna je od mogućnosti uporabe zlata, i to kao katalizatora s trostrukim djelovanjem (engl. three-way catalysts), u automobilskim konverterima.⁴⁴ Više je razloga za takvu pretpostavku. Osim što se pokazalo djelotvornim za oksidaciju ugljikova monoksida i ugljikovodika (metana, propana, propena) te redukciju dušikovih oksida, cijena zlata je znatno niža od cijene platine, rodija i osobito paladija koji se danas primjenjuju u tu svrhu (slika 6).⁴⁵ Najpoznatiji patent je u Toyoti, gdje ipak priznaju da imaju još dosta posla u rješavanju inženjerskih problema.⁴⁵

Mogućnost oksidacije ugljikova monoksida u sredini bogatoj vodikom također je područje s velikim očekivanjima budući da je to proces koji se primjenjuje u gorivim ćelijama, a patente su već zaštitili *M. Haruta* i tvrtka *Mitsubishi*.⁴³ Reakcija vodika i kisika u tim sustavima također se može katalizirati zlatom.⁴⁶ Rezultati koji su objavljeni ukazuju na to



Slika 6 – Cijene plemenitih metala od 1996. do 2002.⁴⁵ (1 troy oz = 31,1 g)

Fig. 6 – Precious metals prices from 1996 to 2002⁴⁵ (1 troy oz = 31.1 g)

da je $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ znatno aktivniji od komercijalnog katalizatora PROX ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Ako se zna da većina gorivnih ćelija ne onečišćuje okoliš i da su trenutno jedina prava zamjena za baterije i akumulatore, onda je jasan i utjecaj zlata kao katalizatora u tom procesu.

Osim ovih procesa u kojima se upotrebljava zlato, a o kojima je trenutno najviše objavljenih radova i patenata, postoji čitav niz drugih reakcija u kojima se zlato pokazalo kao vrlo aktivan heterogeni katalizator.^{47,48} Tu svakako treba izdvojiti zlato na aktivnom ugljenu (Au/C) kao katalizator za sintezu vinil-klorida iz klorovodika i etina te za oksidaciju aminoalkohola u aminokiseline. Au/ZnO moguće je iskoristiti kao selektivni katalizator za sintezu metanola iz vodika i ugljikova monoksida ili dioksida, jer uporabom drugih metala kao katalizatora dobiva se uglavnom metan. Najnovije patente objavili su Arco Chemical Technology za izravnu proizvodnju vodikova peroksida pomoću Au/TiO_2 ili Au/ZrO_2 i Eastman Chemical Company za uporabu slitine Au/Ir kao katalizatora u proizvodnji karboksilnih kiselina i estera iz nižih alifatskih alkohola.⁴³

Kada se ovome doda i mogućnost primjene zlata kod homogenih organometalnih katalizatora^{47,48} (kompleksi zlata mogu katalizirati izomerizaciju heksana i dobivanje aromatskih ugljikovodika, a jedan od vrsnih patenata ima tvrtka BASF za adiciju alkohola na alkinne pomoću kationskih $\text{Au}(\text{I})$ -kompleksa⁴³), može se slobodno reći da je započela era uporabe zlata kao vrlo važnog katalizatora u cijelom nizu konvencionalnih i nekonvencionalnih procesa.

Zaključak

Iako je uporaba zlata kao katalizatora tek na početku, očito je da posjeduje ogroman potencijal za nove katalitičke procese što će iziskivati i značajnu suradnju istraživača i praktičara. Naime, velika ovisnost aktivnosti i selektivnosti tih katalizatora o njihovoj strukturi i vanjskim utjecajima otvara čitav niz pitanja za temeljna istraživanja sve do razine atoma. S druge strane, dispergirano zlato se pokazalo aktivnim katalizatorom za čitav niz reakcija već na sobnoj temperaturi, što ukazuje na povoljnu osnovu za buduću primjenu u industrijskim procesima i zaštiti okoliša.

Kratice

Abbreviations

- HRTEM – transmisijska elektronska mikroskopija visoke razlučivosti
– high resolution transmission electron microscopy
- PROX – prioritarna oksidacija
– preferential oxidation
- TEM – transmisijska elektronska mikroskopija
– transmission electron microscopy
- TOF – broj molekula koje reagiraju po aktivnom centru u jedinici vremena
– turnover frequency

Popis simbola

List of symbols

- d_p – promjer čestica, nm
– particle diameter, nm
- E_a – molarna energija aktivacije, kJ mol^{-1}
– molar activation energy, kJ mol^{-1}
- Q – obujmeni protok, mL h^{-1}
– volume flow rate, mL h^{-1}
- S_g – specifična površina, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
– specific surface area, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
- r_{co} – brzina reakcije mol s^{-1}
– reaction rate mol s^{-1}
- T – temperatura, K
– temperature, K
- χ – konverzija, %
– conversion, %
- w – maseni udjel, %
– mass fraction, %
- ζ – maseni omjer, m_1/m_2
– mass ratio, m_1/m_2

Literatura

References

1. I. E. Wachs, *Gold Bull.* **16** (1983) 98.
2. J. Schwank, *Gold Bull.* **16** (1983) 103.
3. G. J. Hutchings, *Gold Bull.* **37** (2004) 3.
4. M. Haruta, *Catal. Today* **36** (1997) 153.
5. D. T. Thompson, *Gold Bull.* **34** (2001) 56.
6. G. C. Bond, *Catal. Today* **72** (2002) 5.
7. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405.
8. M. Haruta, *Catal. Surv. Jpn.* **1** (1997) 61.
9. S. Tsubota, T. Nakamura, K. Tanaka, M. Haruta, *Catal. Lett.* **56** (1998) 131.
10. A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, H. Liu, Y. Iwasawa, *Appl. Catal. A: General* **182** (1999) 9.
11. M. Haruta, *Gold Bull.* **37** (2004) 27.
12. Y. Yuan, A. P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **170** (1997) 191.
13. D. Thompson, *Gold Bull.* **31** (1998) 111.
14. S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO_2 and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO, u G. Poncelot et al. (ur.), *Preparation of Catalysts*, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1995, str. 227–235.

15. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **115** (1989) 301.
16. S. K. Tanielyan, R. L. Augustine, *Appl. Catal. A: General* **85** (1992) 73.
17. M. A. Bollinger, M. A. Vannice, *Appl. Catal. B: Environ.* **8** (1996) 417.
18. S. D. Gardner, G. B. Hoflund, B. T. Upchurch, D. R. Schryer, E. J. Kielin, *J. Schryer, J. Catal.* **129** (1991) 114.
19. G. B. Hoflund, S. D. Gardner, D. R. Schryer, B. T. Upchurch, E. J. Kielin, *Appl. Catal. B: Environ.* **6** (1995) 117.
20. A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Catal.* **137** (1992) 306.
21. E. D. Park, J. S. Lee, *J. Catal.* **186** (1999) 1.
22. S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, A. M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.* **47** (1997) 273.
23. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **144** (1993) 175.
24. F. E. Wagner, S. Galvagno, C. Milone, A. M. Visco, L. Stievano, S. Calogero, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 3403.
25. R. J. H. Grisel, B. E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* **64** (2001) 69.
26. G. J. Hutchings, M. R. H. Siddiqui, A. Burrows, C. J. Kiely, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 187.
27. A. M. Visco, A. Donato, C. Milone, S. Galvagno, *React. Kinet. Catal. Lett.* **61** (1997) 219.
28. G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bull.* **33** (2000) 41.
29. Z. Hao, L. An, H. Wang, T. Hu, *React. Kinet. Catal. Lett.* **70** (2000) 153.
30. Z. Hao, L. An, H. Wang, *Sci. China Ser. B – Chem.* **44** (2001) 596.
31. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.* **188** (1999) 176.
32. Y. Iizuka, T. Tode, T. Takao, K. Yatsu, T. Takeuchi, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Catal.* **187** (1999) 50.
33. N. M. Gupta, A. K. Tripathi, *J. Catal.* **187** (1999) 343.
34. S. C. Parker, A. W. Grant, V. A. Bondzie, C. T. Campbell, *Surf. Sci.* **441** (1999) 10.
35. C. K. Costello, M. C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, *Appl. Catal. A: General* **232** (2002) 159.
36. H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, Y. Iwasawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 2851.
37. H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **185** (1999) 252.
38. D. A. H. Cunningham, W. Vogel, M. Haruta, *Catal. Lett.* **63** (1999) 43.
39. D. A. H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Catal.* **177** (1998) 1.
40. A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 9573.
41. M. Valden, S. Pak, X. Lai, D. W. Goodman, *Catal. Lett.* **56** (1998) 7.
42. M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **64** (2000) 101.
43. C. W. Corti, R. J. Holliday, D. T. Thompson, *Gold Bull.* **35** (2002) 111.
44. J. R. Mellor, A. N. Palazov, B. S. Grigorova, J. F. Greyling, K. Reddy, M. P. Letsoalo, J. H. Marsh, *Catal. Today* **72** (2002) 145.
45. C. W. Corti, R. J. Holliday, *Gold Bull.* **37** (2004) 20.
46. R. Grisel, K.-J. Weststrate, A. Gluhoi, B. E. Nieuwenhuys, *Gold Bull.* **35** (2002) 39.
47. D. Thompson, *Gold Bull.* **32** (1999) 12.
48. D. T. Thompson, *Gold Bull.* **34** (2001) 134.

SUMMARY

Gold as a Catalyst

G. Šmit

This article describes possibilities of using gold as a catalyst. Because of its chemically inert character, gold was not considered as an active catalyst until the mid-eighties in the last century. Then, *M. Haruta* revealed in his article that gold is a very active catalyst for CO oxidation if it is dispersed at some suitable support (oxides of 3d-transition metals, hydroxides of alkaline earth metals or activated carbon) with diameters of its particles smaller than 10 nm. What followed was an explosion of publications about gold catalysis (Fig. 1).

Before the great discovery was made by *M. Haruta*, gold catalysts were usually prepared by impregnation which did not provide samples with a dispersion as high as those for Pt-group metals because of a much lower melting point of gold (1336 K). Therefore, new methods of preparation had to be found that would make a strong connection between supports and particles of gold.

Very active gold catalyst will be prepared if it is dispersed at supports with specific surface areas larger than $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The best catalysts were prepared with diameters of gold particles from 2–3 nm. It is possible to achieve this using the following methods:

- deposition-precipitation: immersing a metal oxide into an aqueous solution of $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (pH 6–10) and aging for about one hour,
- co-precipitation: simultaneous precipitation of aqueous solutions of $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ and metal nitrate by Na_2CO_3 or NH_4OH ,
- Iwasawa's method: reaction of Au-phosphine complexes with freshly precipitated supports of $(\text{Ti}(\text{OH})_4, \text{Mn}(\text{OH})_2, \text{Co}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Mg}(\text{OH})_2, \dots)$,
- co-sputtering: simultaneous sputter-deposition of gold and metal oxide on a suitable substrate to form a film in an atmosphere containing oxygen,
- chemical vapour deposition: adsorption and decomposition of an organogold compound in a form of vapour onto a metal oxide.

Methods a) and b) are most frequently used. $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ or phosphine complexes $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ and $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ are usually used as gold precursors. Gold loading should not be more than 20 at.% [at. % Au = $100 \text{ Au}/(\text{Au} + \text{Fe})$], and during precipitation pH must be greater than 6. During deposition in alkaline solutions, AuCl_4^- transforms to $\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ which precipitates as $\text{Au}(\text{OH})_3$. Calcination at temperatures above 473 K causes transformations of $\text{Au}(\text{OH})_3$ to Au_2O_3 and Au_2O_3 to metallic gold.

Before characterization or activity test, gold catalysts are usually pretreated in different ways to achieve bigger activity and stability. But, the catalysts with best performance were prepared through different pretreatments (oxidation, reduction, no pretreatment). The investigations have tried to explain the roles of supports and gold particles. Those results made the divergences even bigger. Some results have shown that these supports had no importance, whereas the others have shown that supports had a crucial role. As for the gold component, some scientists believe that metallic gold is the most active, whereas the others consider oxidized forms of gold more active. Many investigators think that perimeter of gold particles is a place that takes the main role for the most of reactions, so the main aim during preparation should be smaller gold particles. The role of humidity is very important because of practical use of those catalysts. However, the results about it are also divergent.

Despite these differences and a restraining from making any generalizations, we can conclude that during the last decade a great introduction of gold as a heterogeneous and homogeneous catalyst for many reactions has been made (Fig. 4 and 5). The most significant patents and prototypes, like air purification from CO (Mintek), three-way catalyst (Toyota), fuel cells (Mitsubishi), addition of alcohols to alkynes (BASF), show that an era of gold as a very important catalyst for conventional and unconventional processes has started.

Faculty of Philosophy, J. J. Strossmayer University of Osijek,
Lorenza Jäger 9, 31000 Osijek, Croatia

Received October 27, 2005
Accepted January 12, 2005