

# **Elektronische Struktur, Magnetismus und chemische Reaktivität von Pt<sub>13</sub>-Nanoclustern im KL-Zeolith**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Christopher Jensen**  
aus Bad Saulgau

Hauptberichter:	Prof. Dr. Emil Roduner
Mitberichter:	Prof. Dr. Michael Hunger
Tag der mündlichen Prüfung:	11.04.2013

**Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart**

**2013**



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst habe. Außer den angegebenen Literaturstellen wurden keine weiteren Hilfsmittel verwendet.

A handwritten signature in black ink that reads "Christopher Jensen". The signature is written in a cursive style with a large, sweeping flourish at the end of the name.

Stuttgart, 22.01.2013

Christopher Jensen

Hauptberichter:	Prof. Dr. Emil Roduner
Mitberichter:	Prof. Dr. Michael Hunger
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Joris van Slageren

Tag der mündlichen Prüfung: 11.04.2013



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Zeolithe .....	9
2.1.1	Zeolith L .....	10
2.1.2	Metallcluster in Zeolithen .....	12
2.2	cw-ESR-Spektroskopie .....	13
2.3	Puls-ESR-Spektroskopie .....	16
2.3.1	HYSCORE .....	17
2.4	Elektronische Struktur.....	18
2.5	SQUID und Magnetismus .....	21
2.5.1	Diamagnetismus .....	22
2.5.2	Paramagnetismus .....	22
2.5.3	Curie- und Curie-Weiss-Paramagnetismus.....	22
2.5.4	Pauli- und Van Vleck-Paramagnetismus.....	23
2.5.5	Superparamagnetismus .....	24
2.5.6	Ferro- und Antiferromagnetismus .....	24
2.5.7	Ferrimagnetismus .....	25
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>27</b>
3.1	Methoden der Probenpräparation .....	27
3.1.1	Vorbehandlung.....	27
3.1.2	Ionenaustausch.....	28
3.1.3	Elementaranalyse .....	28
3.1.4	Calcinierung mit O <sub>2</sub> .....	28
3.1.5	Reduktion mit H <sub>2</sub> .....	28
3.1.6	H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> -Isotopenaustausch .....	30

## INHALTSVERZEICHNIS

3.1.7	H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> -Desorption.....	30
3.1.8	H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Adsorption.....	30
3.2	cw-X-Band-ESR.....	31
3.2.1	Mikrowellenleistung.....	31
3.2.2	ESR-Simulation.....	32
3.2.3	FC/ZFC-Experiment.....	32
3.3	Puls-X-Band-ESR.....	33
3.4	Puls-Q-Band-ESR.....	34
3.5	SQUID-Messung.....	34
3.6	EXAFS/XANES-Messung.....	35
3.7	HRTEM-Aufnahme.....	35
<b>4</b>	<b>Charakterisierung</b>	<b>37</b>
4.1	KL/NaY-Zeolith.....	37
4.2	Pt-Ionen.....	41
4.3	Pt <sub>13</sub> -Cluster.....	43
4.3.1	ESR-Spektroskopie.....	43
4.3.2	Lokalisierung der Pt <sub>13</sub> -Cluster im KL-Zeolith.....	50
4.3.3	HRTEM und EXAFS.....	52
<b>5</b>	<b>H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Experimente</b>	<b>55</b>
5.1	Zustandsschema.....	55
5.2	Desorption.....	57
5.2.1	Verhalten der Pt <sub>13</sub> -Cluster.....	57
5.2.2	Charakterisierung des Zustands I.....	62
5.2.3	Desorptionsenergie der Pt <sub>13</sub> D <sub>x</sub> -Cluster.....	66
5.3	Simulation.....	69
5.4	Isotopenaustausch.....	72
5.5	Readsorption.....	76
5.5.1	Quantitatives Verfahren.....	77
5.5.2	Verhalten der Pt <sub>13</sub> -Cluster im KL(SC)-Zeolith.....	82
5.5.3	Bedeckungskapazität der Pt <sub>13</sub> -Cluster.....	85
<b>6</b>	<b>Chemische Reaktivität</b>	<b>91</b>
6.1	Adsorption mit O <sub>2</sub> .....	91
6.2	Reaktion mit C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	96
<b>7</b>	<b>Puls-Experimente</b>	<b>99</b>

7.1	HYSCORE .....	99
7.2	X-Band-ESR .....	105
7.3	Q-Band-ESR .....	108
7.4	$T_1$ -Relaxation .....	110
<b>8</b>	<b>Magnetismus</b>	<b>115</b>
8.1	ESR-Magnetisierungsmessungen .....	115
8.2	SQUID-Magnetisierungsmessungen .....	117
8.2.1	$M(T)$ -Messungen .....	119
8.2.2	$M(H)$ -Messungen .....	124
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>129</b>
<b>10</b>	<b>Summary</b>	<b>135</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>145</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>147</b>



# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die industrialisierte Welt wäre heute ohne Katalysatoren nicht mehr denkbar. Mehr als 80% aller erzeugten Chemieprodukte kommen im Laufe ihrer Synthese mindestens einmal mit Katalysatoren in Berührung. Die für fortgeschrittene Technologiegesellschaften unausweichliche stoffliche Produktionsvielfalt wird technisch, wirtschaftlich und ökologisch künftig nur darstellbar sein, wenn mit Hilfe spezifischer Katalysatoren Wertprodukte aufgebaut, Überflussprodukte abgebaut und Schadstoffe vermieden werden. Der Katalysatormarkt umfasst derzeit weltweit etwa 12 Mrd. US-\$ pro Jahr [1]. Der Wert der Produkte, die mithilfe von Katalysatoren erzeugt werden, ist aber um ein Vielfaches höher. Ihre ökonomische Bedeutung ist somit weitaus größer als ihr Handelswert. Zur Schlüsseltechnologie für die gesamte Volkswirtschaft wird die Katalyse aufgrund ihrer beträchtlichen Hebelwirkung für praktisch alle Industriezweige. So besitzt sie unter anderem erhebliche Bedeutung in den Bereichen Mobilität und Energieumwandlung, Gesundheit und Ernährung sowie für die Materialwissenschaft bis hin zum Umweltschutz. Es gibt kein anderes technisches Prinzip, welches die ökonomische und ökologische Wertschöpfung so sehr miteinander verbindet wie die Katalyse. Sie ist die ökologische Wissenschaft mit der größten Wirtschaftskraft [1].

Seit einem halben Jahrhundert nimmt die Bedeutung der Katalysatoren auf Alumosilicatbasis ununterbrochen zu. Der Einsatz der Zeolithe X und Y beim katalytischen Cracken von schweren Erdöldestillaten Anfang der 60er Jahre stellt sicherlich eine der wichtigsten Errungenschaften dar. Zeolithe besitzen als mikroporöse Festkörper charakteristische Kanäle und Käfige mit Durchmessern von bis zu 1 nm und eignen sich daher hervorragend zur Herstellung kleiner Metallcluster und Katalyse chemischer Reaktionen. Kleine Metallcluster weisen im Gegensatz zu makroskopischen Festkörperpartikeln oft eine erhöhte katalytische Aktivität auf und sind daher für die

## 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Chemie von besonderem Interesse. Häufig sind die wissenschaftlichen Kenntnisse über die elementaren Schritte heterogen katalysierter Reaktionen aber noch unvollkommen. Zentral für die Untersuchung und Interpretation chemischer und physikalischer Eigenschaften von Clustern ist ein grundlegendes Verständnis ihrer molekularen und elektronischen Struktur [2].

Erste Untersuchungen an kleinen Metallclustern in den Zeolithen Faujasit und Linde Typ L entstanden in der Arbeitsgruppe Roduner bereits in der Doktorarbeit von Schmauke [3]. Die Arbeit befasst sich hauptsächlich mit der Präparation platinbeladener Zeolithkatalysatoren durch Standardmethoden sowie deren Charakterisierung insbesondere mithilfe der Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektroskopie. Diese eignet sich gut für die Untersuchung kleiner, paramagnetischer Pt-Cluster. Es erfolgten Experimente zum Einfluss der einzelnen Parameter der  $O_2$ -Calcination und der  $H_2$ -Reduktion (Gasdurchfluss im Strömungsreaktor, Heizrate und Endtemperatur) sowie der Platinkonzentration auf die Bildung, Größe und Struktur der Platincluster in den Zeolithen. Schmaukes Untersuchungen zeigten, dass sich dem ESR-Multiplett der Pt-Spezies im KL-Zeolith ein magisches  $Pt_{13}$ -Cluster mit 12 äquivalenten Pt-Kernen auf der Oberfläche eines Ikosaeders und einem Pt-Atom in dessen Zentrum zuordnen lässt. Des Weiteren wurden in der Arbeit auch bimetallische Eisen-Platin-Systeme erforscht. Diese weisen gegenüber monometallischen Pt/KL-Katalysatoren eine erhöhte Resistenz gegenüber der Vergiftung durch Schwefelverbindungen auf, was speziell für die petrochemische Industrie von zentraler Bedeutung ist.

Darauf aufbauend folgte in der Arbeitsgruppe Roduner die Doktorarbeit von Liu über Pt-Cluster im NaY-Zeolith [4]. Zusätzlich zur Untersuchung und Charakterisierung der Pt-Cluster mithilfe von ESR-Methoden und EXAFS wurden für ein konkreteres Bild der Cluster *ab initio* DFT-Rechnungen zu den wasserstoffbedeckten  $Pt_{13}H_x$ -Clustern durchgeführt. Im Rahmen der Arbeit wurden erstmals auch Experimente zur  $H_2$ -Desorption der  $Pt_{13}H_x$ -Cluster vollzogen. Diese dienen dem besseren Verständnis des Einflusses der H-Bedeckung auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Pt-Cluster. Der Magnetismus der  $Pt_{13}H_x$ -Cluster wurde mittels SQUID-Messungen untersucht. Des Weiteren erfolgten Versuche zur chemischen Reaktivität der  $Pt_{13}H_x$ -Cluster im NaY-Zeolith unter anderem mit  $O_2$ -, CO- und NO-Gas.

In Fortsetzung der Diplomarbeit soll im Rahmen dieser Doktorarbeit das Verhalten der Pt-Cluster im KL-Zeolith weiter untersucht und konsequent quantifiziert werden.

Der augenfälligste Unterschied zwischen den Systemen  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x / \text{KL}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x / \text{NaY}$  war die deutlich größere Anisotropie im ESR-Spektrum des KL-geträgerten Pt-Clusters. Im Vordergrund des Interesses steht daher unter anderem die vertiefte Interpretation der  $g$ -Anisotropie und der Pt-Hyperfeinkopplung im ESR-Spektrum der Pt-Cluster in Abhängigkeit von ihrer Wasserstoffbedeckung. Das Verständnis der Änderung der  $g$ -Anisotropie in Funktion der H-Bedeckung erlaubt Rückschlüsse auf die elektronische Struktur und die magnetischen Eigenschaften der Pt-Cluster. Hierfür soll ein Verfahren zur quantitativen  $\text{H}_2$ -Readsorption entwickelt und zusätzlich die H-Bedeckungskapazität der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster bestimmt werden. Die ESR-Spektren sollen jeweils unter Einbezug der Anisotropie simuliert werden. Des Weiteren sollen die magnetischen Eigenschaften der quantitativ mit  $\text{H}_2$ -Gas readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster im KL-Zeolith mittels SQUID-Magnetisierungsmessungen untersucht werden. Zum Ausschluss eines Beitrags des Eisens im Zeolith zur Magnetisierung soll ein eigens für die SQUID-Messungen hergestellter eisenfreier KL-Zeolith der Firma Süd-Chemie verwendet werden. Weitere Experimente sollen der Untersuchung der chemischen Reaktivität der quantitativ readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster mit  $\text{O}_2$ -Gas dienen. Besondere Aufmerksamkeit soll auch dem Vergleich beider Systeme im Hinblick auf Trägereffekte gewidmet werden. Allgemein sollen im Rahmen dieser Arbeit Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Systemen Pt/KL und Pt/NaY herausgearbeitet und aufgezeigt werden.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Zeolithe

Zeolithe gehören zur Gruppe der Gerüstsilicate. Sie sind aus eckenverknüpften  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4^-$ -Tetraedern aufgebaut. Diese sind zu einem porenreichen, von langen Kanälen durchzogenen, anionischen Raumnetzwerk verbunden. Zeolithe sind nach IUPAC-Definition aufgrund ihrer im molekularen Maßstab liegenden Porengröße ( $d_p$  = Porendurchmesser) mikroporöse Materialien.

Mikroporen:  $2.0 \text{ nm} \geq d_p$

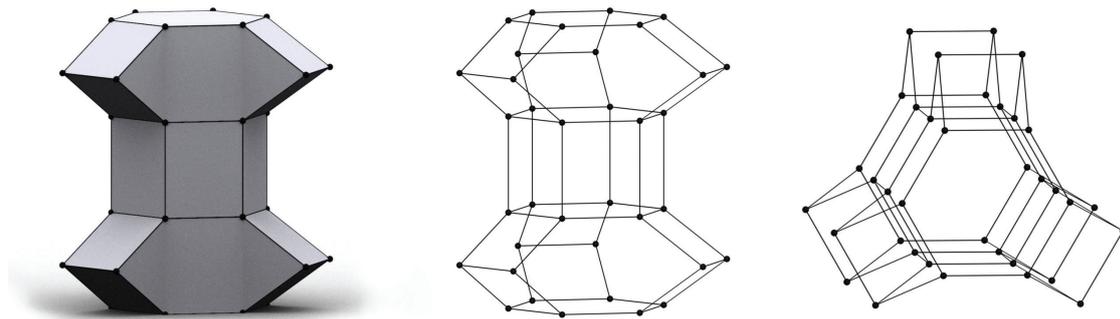
Mesoporen:  $2.0 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$

Makroporen:  $50 \text{ nm} < d_p$

Im Inneren der Poren und Kanäle befinden sich Wassermoleküle sowie Kationen (Alkali-, Erdalkali- bzw. andere Ionen). Die Zeolithe (=Siedesteine) tragen ihren Namen daher, weil sie beim Erhitzen das „zeolithisch“ gebundene Wasser ohne Zerfall des Alumosilicatgerüsts abgeben und deshalb wie siedende Steine aussehen. In der Natur kommen etwa 40 verschiedene Zeolith-Typen vor. Darüber hinaus kennt man noch etwa 100 künstlich gewonnene Zeolith-Formen der allgemeinen Formel  $(\text{M}^+, \text{M}_{0.5}^{2+})_x [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^+, \text{M}^{2+}$  = Alkali-, Erdalkali-Ion) [5]. Sie unterscheiden sich im Si/Al-Verhältnis, das von 1 in Zeolith A bis  $\infty$  in Silicalit  $\text{SiO}_2$  reicht. Verwendung finden Zeolithe unter anderem als Adsorptionsmittel, Ionenaustauscher, Molekularsiebe oder Katalysatoren.

### 2.1.1 Zeolith L

In diesem Abschnitt soll der in dieser Arbeit zum Einsatz gekommene KL-Zeolith eingehend behandelt werden. Die Strukturformel von Zeolith L basiert auf der kristallographischen Einheitszelle der Abmessungen  $a=b=18.40 \text{ \AA}$  und  $c=7.52 \text{ \AA}$  und wird wie folgt angegeben:  $K_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 21H_2O$ . Das bevorzugte Si/Al-Verhältnis des L-Zeoliths beträgt etwa 3.0. Die allgemeine Kristallstruktur des Zeoliths L wird als Linde Typ L (LTL) bezeichnet. Von der International Zeolite Association (IZA) wird für jede eigenständige Zeolith-Struktur ein aus drei Großbuchstaben bestehender Code vergeben. Die Kristallstruktur basiert auf dem aus 18  $[(Si,Al)O_4]$ -Tetraedern aufgebauten  $\epsilon$ -Käfig. Im L-Zeolith sind die  $\epsilon$ -Käfige wie in Abbildung 2.1 dargestellt über hexagonale Prismen miteinander verbunden, wobei die Anordnung der  $\epsilon$ -Käfige spiegelsymmetrisch ist. Die Verbindung der  $\epsilon$ -Käfige mit den hexagonalen Prismen geschieht über Sauerstoffatome [6].

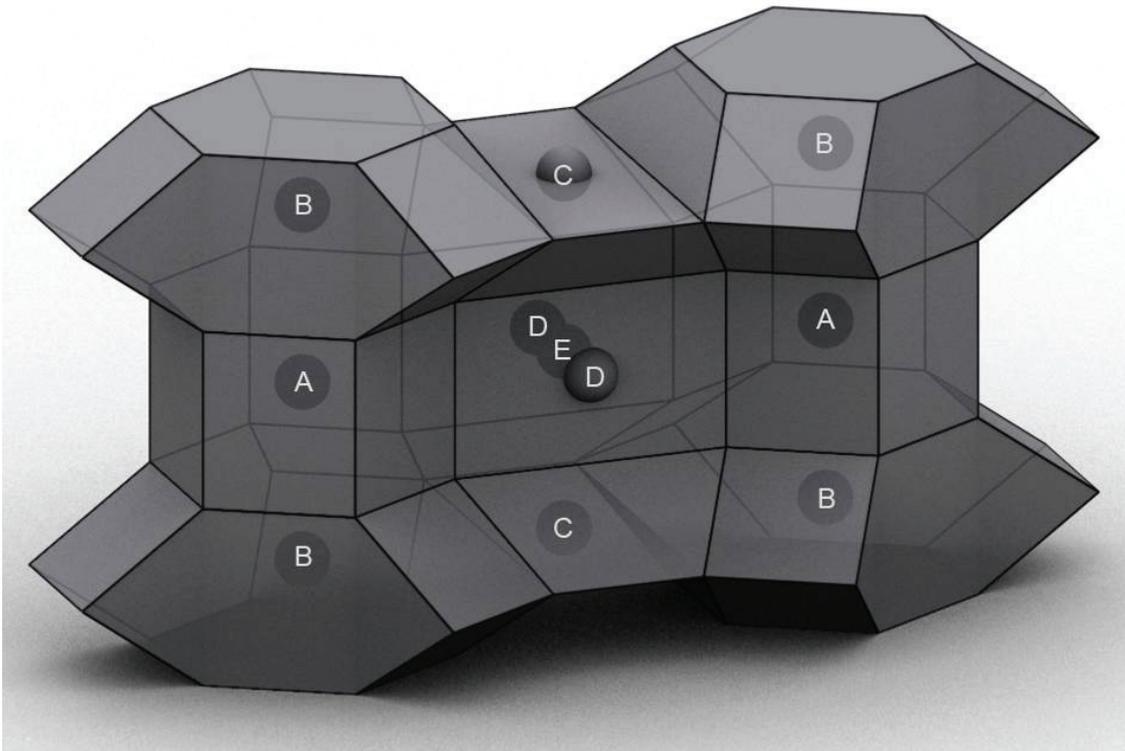


**Abbildung 2.1:** Spiegelsymmetrische Anordnung zweier  $\epsilon$ -Käfige, die über ein hexagonales Prisma mittels Sauerstoffatomen miteinander verbunden sind. Die  $\epsilon$ -Käfige sind aus 18  $[(Si,Al)O_4]$ -Tetraedern aufgebaut.

Abbildung 2.2 zeigt die im Zeolith L definierten Kationenpositionen A bis E anhand zweier Säulen symmetrischer  $\epsilon$ -Käfig-hexagonales Prisma- $\epsilon$ -Käfig-Einheiten [6].

- A: befindet sich im Zentrum der hexagonalen Prismen
- B: befindet sich im Zentrum der  $\epsilon$ -Käfige
- C: befindet sich zwischen benachbarten  $\epsilon$ -Käfigen
- D: befindet sich an den Wänden der Kanäle
- E: befindet sich im Zentrum zwischen den Positionen A, C und D

Im hydratisierten Zustand sind in Zeolith L nur die Kationenpositionen A, B, C und D besetzt. Die in den Kanälen sitzenden Kationen der Position D sind mit zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen koordiniert und als einzige Kationen bereits bei Raumtemperatur ohne weiteres gegen andere Kationen austauschbar. Im Laufe einer Dehydratisierung ziehen sich die Kationen der Position D aller Wahrscheinlichkeit nach aus den Kanälen in die Kationenposition E im Zentrum zwischen den Positionen A, C und D zurück [6].

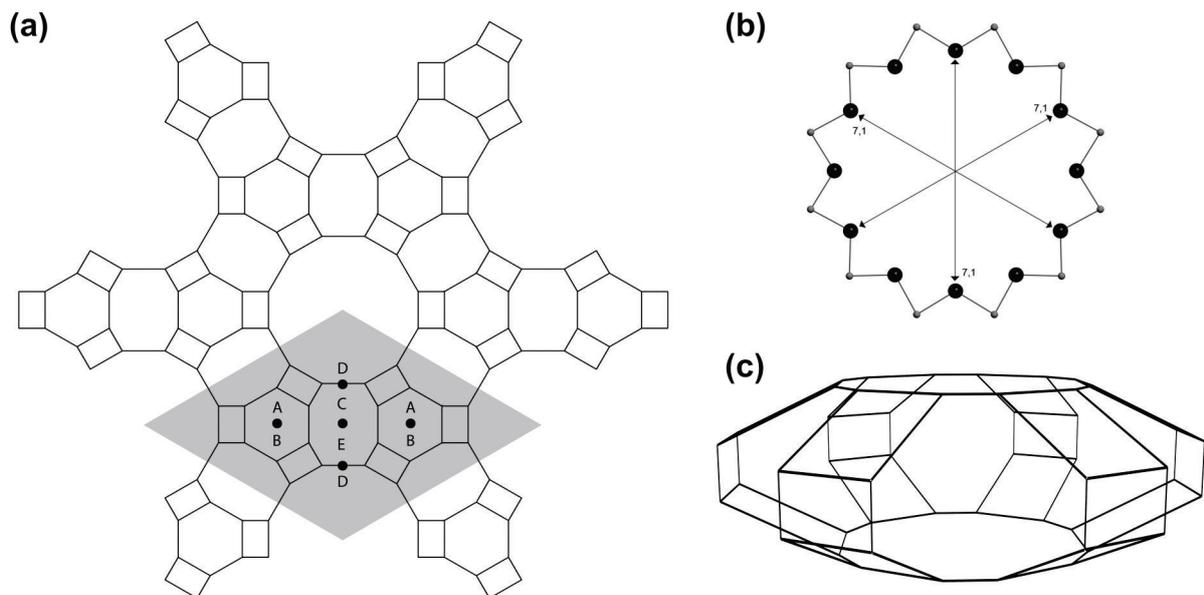


**Abbildung 2.2:** Zwei Säulen symmetrischer  $\epsilon$ -Käfig-hexagonales Prisma- $\epsilon$ -Käfig-Einheiten, welche über Sauerstoff-Einfachbindungen miteinander verbunden sind. Darstellung der für Zeolith L definierten Kationenpositionen A bis E. A: im Zentrum der hexagonalen Prismen; B: im Zentrum der  $\epsilon$ -Käfige; C: zwischen benachbarten  $\epsilon$ -Käfigen; D: an den Wänden der Kanäle; E: im Zentrum zwischen den Positionen A, C und D.

Die hexagonal symmetrische Struktur von Zeolith L entsteht, wie Abbildung 2.3 (a) zu entnehmen ist, aus sechs über Sauerstoff-Einfachbindungen miteinander verbundenen Säulen. Hierdurch entstehen planare 12-Ringe, welche die charakteristischen Kanäle des L-Zeoliths bilden. Die in grau markierte kristallographische Einheitszelle ( $a=b=18.40 \text{ \AA}$ ) zeigt die für den Zeolith LTL definierten Kationenpositionen A bis E.

## 2 GRUNDLAGEN

Abbildung 2.3 (b) zeigt die Si-O- bzw. Al-O-12-Ringe mit einem Durchmesser von 7.1 Å. Abbildung 2.3 (c) zeigt den elliptischen Kanalkäfig, welcher durch die Verknüpfung von sechs Säulen symmetrischer  $\epsilon$ -Käfig-hexagonales Prisma- $\epsilon$ -Käfig-Einheiten entsteht (siehe auch Abbildung 2.2) [6]. Jede Einheitszelle umfasst ein Kanalkäfig. Die korrekt dimensionierte Darstellung des elliptischen Kanalkäfigs basiert auf folgenden Abmessungen: Durchmesser an der breitesten Stelle  $\approx 13$  Å, Höhe  $\approx 4.5$  Å und 12-Ring-Fenster  $\approx 7.1$  Å [7].



**Abbildung 2.3:** (a) Entstehung der hexagonal symmetrischen Struktur von Zeolith L aus sechs über Sauerstoff-Einfachbindungen miteinander verbundenen  $\epsilon$ -Käfig-hexagonales Prisma- $\epsilon$ -Käfig-Einheiten. Die in grau markierte kristallographische Einheitszelle ( $a=b=18.40$  Å) zeigt die für Zeolith LTL definierten Kationenpositionen A bis E. (b) Si-O- bzw. Al-O-12-Ringe mit einem Durchmesser von 7.1 Å, die die charakteristischen Kanäle des L-Zeoliths bilden. (c) Korrekt dimensionierter elliptischer Kanalkäfig, welcher durch die Verknüpfung von sechs Säulen symmetrischer  $\epsilon$ -Käfig-hexagonales Prisma- $\epsilon$ -Käfig-Einheiten entsteht (siehe auch Abbildung 2.2). Durchmesser an der breitesten Stelle  $\approx 13$  Å, Höhe  $\approx 4.5$  Å und 12-Ring-Fenster  $\approx 7.1$  Å.

### 2.1.2 Metallcluster in Zeolithen

Metallcluster umfassen einen Bereich von einigen wenigen bis hin zu einer Vielzahl an Atomen. Sie stellen somit einen kontinuierlichen Übergang vom Atom zum Festkörper dar. Die Größe der Cluster wird häufig durch die sogenannten magischen Zahlen bestimmt [2]. Elektronische und räumliche Effekte führen zur bevorzugten Bil-

ding. Abhängig von ihrer Größe weisen Metallcluster häufig unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften als makroskopische Festkörper des gleichen Materials auf. Die veränderten physikalischen und chemischen Eigenschaften werden im Wesentlichen auf zwei Ursachen zurückgeführt. Für viele Eigenschaften ist das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen entscheidend, wobei Oberflächenatome unterschiedliches Verhalten zu Volumenatomen zeigen. Zusätzlich kommt es bei sehr kleinen Clustern häufig noch zu Quanteneffekten. Kleine Cluster besitzen noch nahezu diskrete Energieniveaus und können daher in mancher Hinsicht wie Atome, manchmal auch als Superatome bezeichnet, betrachtet werden [8]. Die elektronischen Energieniveaus liegen teilweise schon recht nahe beieinander, aber für eine Bänderstruktur wie im Festkörper ist die Anzahl der Atome noch zu gering. Der Einbau eines zusätzlichen Atoms hat daher noch große Auswirkungen.

Kleine Metallcluster weisen im Gegensatz zu makroskopischen Festkörperpartikeln oft eine erhöhte katalytische Aktivität auf, weshalb sie für die Chemie von besonderem Interesse sind. Zeolithe besitzen als mikroporöse Festkörper charakteristische Kanäle und Käfige mit Durchmessern von bis zu 1 nm und eignen sich daher hervorragend zur Herstellung kleiner Cluster und Katalyse chemischer Reaktionen. Da für die Edukte und Produkte dieselben Restriktionen gelten, kann hierdurch eine hohe Selektivität erzielt werden. Ein weiterer Vorteil der Zeolithe ist die Möglichkeit nicht nur als Träger zu fungieren, sondern die Übergangsmetallcluster mit weiteren katalytisch aktiven Zentren wie Brønsted- oder Lewissäurezentren zu kombinieren. Somit sind Zeolithe auch als bifunktionelle Katalysatoren bei chemischen Reaktionen einsetzbar.

## 2.2 cw-ESR-Spektroskopie

Die Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektroskopie eignet sich zur Untersuchung von Molekülen mit ungepaarten Elektronen, wie zum Beispiel Radikalen und Übergangsmetallkomplexen. Diese besitzen einen Elektronenspin und ein damit verbundenes magnetisches Moment, welches mit einem angelegten, äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung treten kann.

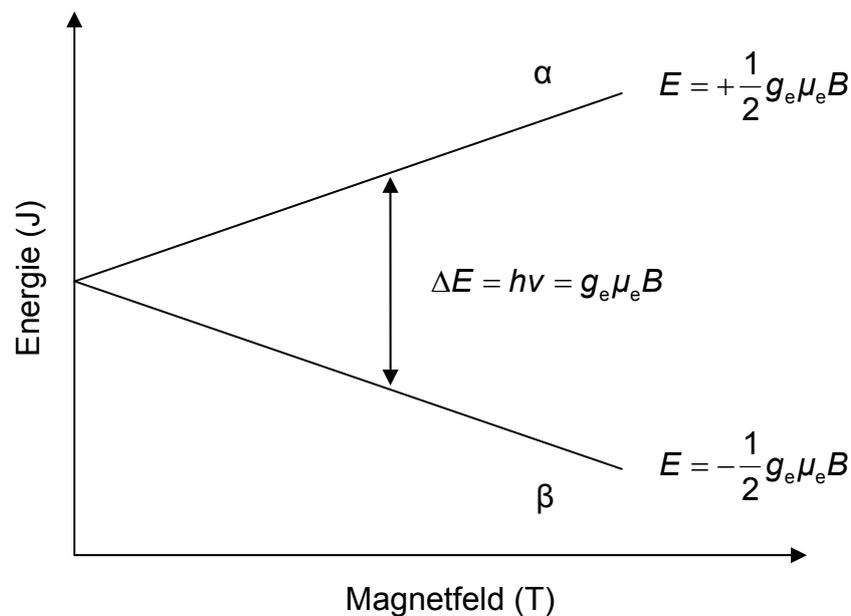
Die Energieeigenwerte der auch unter dem Namen Zeeman bekannten Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Elektrons und dem äußeren Magnetfeld  $B$  ergeben sich als Lösung aus der Schrödinger-Gleichung zu:

## 2 GRUNDLAGEN

$$E_{m_s} = g_e \mu_e B m_s \quad \text{mit } m_s = \pm 1/2 \quad (2.1)$$

als magnetischer Spinquantenzahl, dem  $g$ -Faktor des freien Elektrons  $g_e$  und dem Bohrschen Magneton  $\mu_e$ .

Wie Abbildung 2.4 zu entnehmen ist, entspricht dies zwei Einstellmöglichkeiten des Spins bzw. des magnetischen Moments des Elektrons in einem äußeren Magnetfeld  $B$ . Im ESR-Experiment werden Übergänge zwischen den beiden Zeeman-Zuständen induziert, indem senkrecht zur Vorzugsrichtung des Magnetfelds  $B$  ein magnetisches Wechselfeld eingestrahlt wird. Nach Abbildung 2.4 erfolgt nun eine Absorption der elektromagnetischen Strahlung und damit ein Übergang  $\beta \rightarrow \alpha$  eines Spins, sobald für die eingestrahlte Energie die Resonanzbedingung erfüllt ist.



**Abbildung 2.4:** Aufspaltung der Energieniveaus (Zeeman-Zustände) eines Elektronenspins bzw. resultierenden magnetischen Moments in einem externen Magnetfeld. Bei Erfüllung der Resonanzbedingung findet ein Übergang eines Spins  $\beta \rightarrow \alpha$  statt.

Die einfachste Messgröße, die die ESR liefert, ist der  $g$ -Faktor des paramagnetischen Elektrons. Dieser ist ein Maß für das effektive magnetische Moment, das mit dem Eigen- und Bahndrehimpuls des Elektrons verknüpft ist. Der  $g$ -Wert des freien Elektrons beträgt  $g_e = 2.002319$ . Abweichungen des  $g$ -Faktors vom Wert des freien Elektrons werden durch den relativistischen Effekt der Spin-Bahn-Kopplung verur-

sacht. Der  $g$ -Wert der meisten freien organischen Radikale liegt daher nahe bei dem des freien Elektrons, da Kohlenstoff eine niedrige Ordnungszahl besitzt. Bei Elementen der höheren Perioden treten teils beträchtliche Abweichungen von  $g_e$  auf. Des Weiteren beinhaltet der  $g$ -Faktor auch die „chemische Verschiebung“ durch lokale Ströme, welche durch das angelegte Magnetfeld am Ort des magnetischen Moments induziert werden [9].

Gewöhnlich bewegt sich ein Elektron nicht nur im angelegten Feld  $B$ , sondern zusätzlich noch in lokalen Magnetfeldern, welche durch magnetische Momente von Atomkernen hervorgerufen werden. Die Energieeigenwerte der sogenannten Hyperfeinstruktur (HFS)-Wechselwirkung ergeben sich für den allgemeinen Fall als Lösung aus der Schrödinger-Gleichung zu:

$$E_{m_s, m_l} = g_e \mu_e B m_s - g_K \mu_K B m_l + a m_s m_l \quad (2.2)$$

mit dem Kern- $g$ -Faktor  $g_K$ , dem Kernmagneton  $\mu_K$ , den magnetischen Elektronen- und Kernspinzahlen  $m_s$  und  $m_l$  sowie der Hyperfeinkopplungskonstanten  $a$ .

Die Auswahlregeln für ESR-Übergänge lauten

$$\Delta m_s = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta m_l = 0. \quad (2.3)$$

Die Anzahl der ESR-Linien  $N$  für die HFS äquivalenter sowie nichtäquivalenter Kerne lässt sich nach folgender Formel errechnen

$$N = \prod_i (2n_i I_i + 1) \quad (2.4)$$

wobei  $n_i$  die Anzahl der äquivalenten Kerne des Typs  $i$  mit Kernspin  $I_i$  ist. Die Intensitätsverteilungen äquivalenter Kerne mit Kernspin  $I = 1/2$  kann über das Pascalsche Dreieck bestimmt werden. Auch Kerne mit  $I > 1/2$  liefern charakteristische Intensitätsverteilungen. Die Intensität der Signale in ESR-Spektren ist, wenn man Sättigungseffekte vermeidet proportional zur Anzahl der in der Messprobe vorhandenen ungepaarten Spins. Dabei trägt zum Signal wie bei der Kern-Resonanz nur der Besetzungsunterschied zwischen den Einstellungen parallel und antiparallel zum Magnetfeld  $B$  bei.

Noch mehr Information erhält man aus einer quantitativen Auswertung der HFS-Aufspaltung. Die HFS-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern hat im allgemeinen Fall einen anisotropen und isotropen Anteil. Der anisotrope Anteil kann als magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Kerns und dem des Elektrons verstanden werden und gilt zum Beispiel für Elektronen in p-Orbitalen. Betrag und Vorzeichen dieser Wechselwirkung hängen von der Orientierung des Moleküls zum angelegten Magnetfeld ab. ESR-Spektren von Einkristallen aber auch von gefrorenen Lösungen und Pulvern enthalten sowohl isotrope als auch anisotrope Anteile der HFS-Wechselwirkung. In flüssigen Lösungen rotieren die Moleküle meist so schnell, dass die anisotropen Anteile im Zeitmittel zu Null ausgemittelt werden. Deshalb sind die ESR-Linien paramagnetischer Moleküle bei Messung in flüssiger Lösung meist viel schärfer als bei Messung im Festkörper. Die isotrope HFS-Wechselwirkung, auch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung genannt, ist die magnetische Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Elektronen am Ort des Kerns und dem Kernmoment. Sie ist von der Orientierung des Radikals oder Moleküls unabhängig und tritt deshalb auch bei Molekülen auf, die sich, wie das in Lösung der Fall ist, schnell und ungeordnet bewegen. Die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung hat nur für Elektronen in solchen Orbitalen einen Wert, die am Ort des Kerns keinen Knoten der Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben, also in erster Linie für die um den Kern kugelsymmetrisch verteilten s-Elektronen [9].

### 2.3 Puls-ESR-Spektroskopie

Hauptproblematik der cw-ESR-Spektroskopie ist, dass die Auflösung sowohl der ESR- als auch der Doppelresonanz-Spektren oft nicht ausreicht, als dass man alle Parameter des Spin-Hamiltonians daraus ermitteln könnte. Somit kann häufig nur ein Bruchteil der eigentlich verfügbaren Informationen gewonnen werden. Ein wesentlicher Vorteil der Magnetresonanzspektroskopie ist, dass der Spin-Hamiltonian durch Anlegen äußerer Störungen in starkem Maße variiert werden kann. So kann zum Beispiel der Betrag des statischen Magnetfelds  $B_0$  und die Orientierung der Probe in Bezug auf die Feldrichtung verändert werden. Vor allem aber ist es relativ einfach möglich, die Einschaltdauer, Amplitude, Phase und Frequenz des eingestrahlten elektromagnetischen Wechselfelds der jeweiligen Problematik anzupassen. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit den Einfluss bestimmter Wechselwirkungen auf das

Signal zu unterdrücken. Dadurch steigt die Auflösung für die anderen Wechselwirkungen und es können Details beobachtet werden, die mit cw-Methoden unzugänglich sind. Diese Methodik wird als gepulste Magnetresonanz bezeichnet [10]. Ihre Vorteile liegen zusammenfassend in einer Erhöhung der Empfindlichkeit, Verbesserung der Auflösung sowie in einer Vereinfachung der Spektren [11].

Gängige 1D-Puls-Sequenzen sind unter anderem Inversion recovery, Hahn Echo oder Stimulated Echo. Geläufige 2D-Puls-Sequenzen sind zum Beispiel ESEEM und HYSCORE [12]. Nähere Informationen der zum Einsatz gekommenen Puls-Sequenzen sind Kapitel 3.3 und 3.4 zu entnehmen.

### 2.3.1 HYSCORE

Das HYSCORE (Hyperfine Sublevel Correlation)-Experiment entspricht einer 4-Puls-2D-ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation)-Messung [12]. Die Puls-Sequenz des HYSCORE-Korrelationsexperiments wurde von Höfer im Laufe seiner Doktorarbeit in der Mehring-Gruppe am 2. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart eingeführt. Die 4-Puls-Sequenz  $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \tau - \text{Echo}$  basiert auf der auch stimulierte Echo genannten  $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2 - \tau - \text{Echo}$  3-Puls-Sequenz zusätzlich zu einem während der Zeitspanne  $T$  eingefügten  $\pi$ -Puls. Das Echo wird hier als Funktion von  $t_1$  und  $t_2$  aufgenommen [13]. Durch Inkrementierung von  $t_1$  und zusätzliche Inkrementierung von  $t_2$  für jeden Wert von  $t_1$  erhält man zwei-dimensionale Zeitbereichsdaten. Führt man nun eine Fourier-Transformation (FT) zunächst entlang  $t_1$  und dann eine zweite FT entlang  $t_2$  durch, so erhält man ein zweidimensionales Spektrum. Beim HYSCORE-Experiment ist die Anwendung von Phasenzyklen zur Unterdrückung ungewollter Echos sehr wichtig. Leider können die stimulierten Echos der  $\pi/2$ -Pulse durch Phasenzyklen nicht beseitigt werden, so dass die gemessenen Daten nahezu immer aus dem HYSCORE-Signal und einem verbleibenden stimulierten Echo-Signal bestehen. Eine Unterscheidung der auf der Diagonalen erscheinenden stimulierten Echo-Signale von den auf der Antidiagonalen liegenden HYSCORE-Signalen ist aber gut möglich [10].

Der  $\pi$ -Puls korreliert die Kernübergangsfrequenzen  $\nu_\alpha$  und  $\nu_\beta$  der beiden unterschiedlichen Elektronenspin ( $M_S$ ) Mannigfaltigkeiten eines  $S = 1/2, I = 1/2$  Spin-Systems und führt zu Kreuzpeaks im 2D-Spektrum bei  $(\nu_\alpha, \nu_\beta)$  und  $(\nu_\beta, \nu_\alpha)$ . In

## 2 GRUNDLAGEN

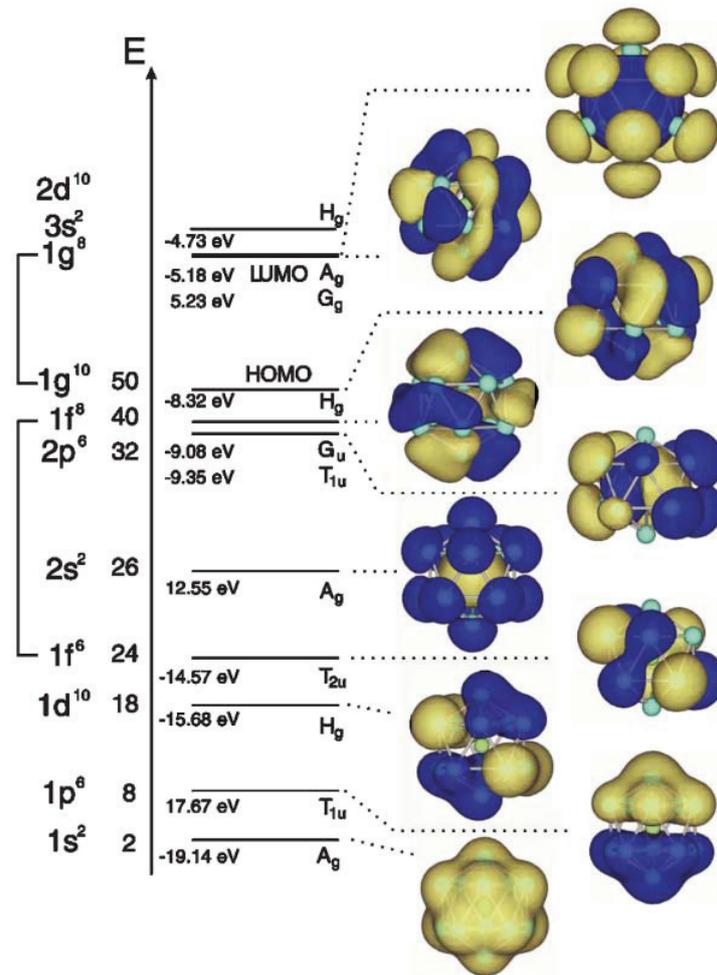
HYSCORE-Spektren werden die dipolaren Hyperfein-Wechselwirkungen zusätzlich zur Länge der Kreuzpeaks auch durch eine Verschiebung der Kreuzpeaks  $\Delta v_s$  von der  $\nu_1 = -\nu_2$  Frequenzachse bei  $(\nu_1, \nu_1)$  zu den Positionen  $(\nu_\alpha + \Delta v_\alpha, \nu_\beta + \Delta v_\beta)$  und  $(\nu_\beta + \Delta v_\beta, \nu_\alpha + \Delta v_\alpha)$  erfasst [14]. HYSCORE-Aufnahmen bieten daher die Möglichkeit zur klaren Unterscheidung zwischen einer Verteilung isotroper Kopplungen und einer Verbreiterung aufgrund dipolarer Kopplungen. Für schwache Hyperfein-Wechselwirkungen und im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung lässt sich die dipolare Kopplung  $T$  mittels  $\Delta v_s$  nach folgender Gleichung berechnen [14]:

$$T = \frac{4}{3} (2\nu_1 \Delta v_s)^{1/2} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e g_K \mu_e \mu_K}{h} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (2.5)$$

$\mu_0$  ist die magnetische Feldkonstante (Vakuumpermeabilität),  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $g_e$  der  $g$ -Faktor des freien Elektrons,  $g_K$  der Kern  $g$ -Faktor,  $\mu_e$  das Bohrsche Magneton,  $\mu_K$  das Kernmagneton und  $r$  der Abstand zwischen Elektronen- und Kernspin.

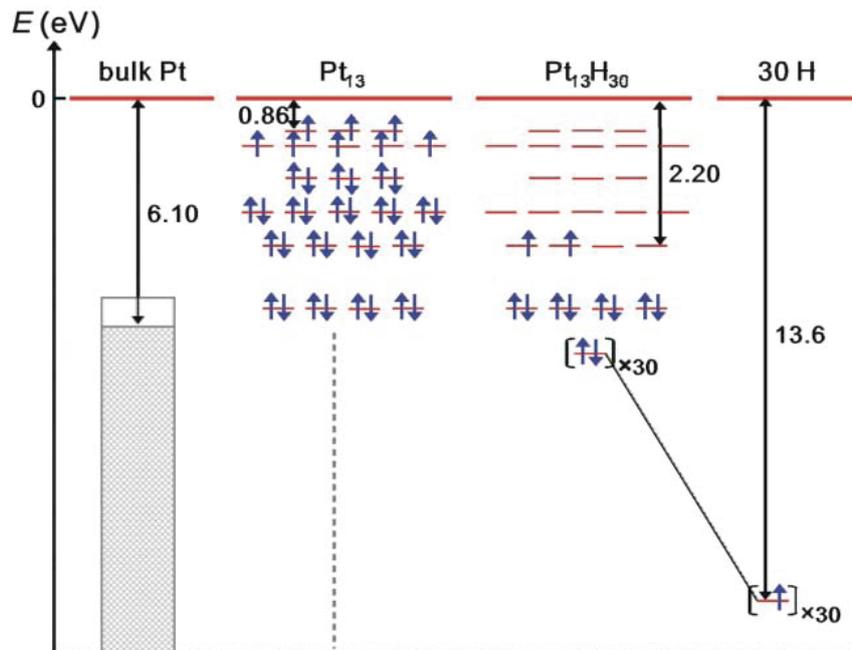
### 2.4 Elektronische Struktur

Kleine Metall-Cluster können in Analogie zu Atomen als sogenannte „pseudo-Atome“ oder „Superatome“ betrachtet werden. Ein Beispiel für ein sogenanntes „Superatom“ ist  $\text{AlPb}_{12}^+$ , in welchem die 12 Pb-Atome das zentrale Al-Atom ikosaedrisch umgeben. DFT-Rechnungen von Neukermans *et al.* [15] für das  $\text{AlPb}_{12}^+$ -Cluster zeigten eine große Ähnlichkeit zwischen den delokalisierten Molekülorbitalen des Clusters und den vertrauten Atomorbitalen des Wasserstoffatoms (siehe Abbildung 2.5). Die 50 Valenzelektronen besetzen Molekülorbitale, welche über das  $\text{AlPb}_{12}^+$ -Cluster delokalisiert sind. Die Betrachtung der energieärmsten Orbitale in Abbildung 2.5 lässt deutlich die vertraute Gestalt der s-, p- und d-Orbitale des H-Atoms erkennen, und das obwohl die entsprechenden Orbitale des  $\text{AlPb}_{12}^+$ -Clusters sogar etwas verbeult erscheinen aufgrund der 12 Pb-Kerne auf deren ikosaedrischen Oberfläche.



**Abbildung 2.5:** Berechnete elektronische Orbitale des ikosaedrischen  $\text{AlPb}_{12}^+$ -Clusters mit dem dreidimensionalen Modell des „Teilchens im Kasten“. Die 50 Valenzelektronen besetzen die über das Cluster delokalisierten Molekülorbitale. Der große HOMO-LUMO-Abstand von etwa 3 eV deutet auf die Halbleiter-Eigenschaften dieser Spezies hin. Die DFT-Rechnungen zeigen auch eine große Ähnlichkeit zwischen den delokalisierten Molekülorbitalen des  $\text{AlPb}_{12}^+$ -Clusters und den vertrauten Atomorbitalen des H-Atoms [15].

Watari und Ohnishi studierten die elektronische Struktur von  $\text{Pt}_{13}$ -Clustern in Abhängigkeit ihrer Wasserstoffbedeckung mithilfe von DFT-Rechnungen [16]. Diese führten zum Ergebnis, dass die Cluster eine Schalen-Struktur besitzen. Die elektronische Struktur und Magnetisierung der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster ist von deren Wasserstoffbedeckung abhängig, da jedes chemisorbierte H-Atom eines der Elektronen aus den Clusterorbitalen bindet. Abbildung 2.6 gibt einen schematischen Überblick über die elektronischen Zusammenhänge.



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung des d-Bands in metallischem *bulk-Pt* und der Energieniveaudiagramme samt elektronischer Besetzung in den Clustern  $Pt_{13}$  und  $Pt_{13}H_{30}$  (niedrigere Energieniveaus sind nicht mitaufgetragen). Jedes chemisorbierte H-Atom bindet ein Elektron aus den Orbitalen des  $Pt_{13}$ -Clusters und ändert damit dessen elektronische Struktur und magnetischen Eigenschaften [17].

Metallisches *bulk-Pt* besitzt die Elektronenkonfiguration  $5d^9 6s^1$  und folglich ein unvollständig gefülltes d-Band sowie eine Fermi-Energie von 6.10 eV. Aufgrund der kürzeren interatomaren Pt-Abstände und damit einhergehend der besseren Orbitalüberlappung steigt im  $Pt_{13}$ -Cluster das Fermi-Niveau energetisch deutlich an. Das Energieniveaudiagramm resultierend aus den DFT-Rechnungen zeigt nahezu entartete HOMO-LUMO-Orbitale mit acht ungepaarten Elektronen im HOMO [18]. Das energetische Niveau des atomaren Wasserstoffs liegt bei deutlich niedrigerer Energie und führt zu einem beträchtlichen Elektronentransfer unter Bildung von hydridischen  $Pt_{13}H_x$ -Clustern [19]. Jedes chemisorbierte H-Atom bindet ein ungepaartes Elektron aus dem HOMO des  $Pt_{13}$ -Clusters, so dass die resultierende Magnetisierung für ein  $Pt_{13}H_8$ -Cluster Null sein sollte. Im weiteren Verlauf der Chemisorption werden nun sukzessive die Elektronen der energetisch tieferliegenden Clusterorbitale beansprucht. Diese Vorstellung hätte eine oszillierende Magnetisierung der  $Pt_{13}$ -Cluster in Abhängigkeit der H-Chemisorption auf der Clusteroberfläche zur Folge [17].

Solche Untersuchungen geben Einblick in die elektronische und magnetische Struktur der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster und sind fundamental für das Verständnis wie Magnetismus in nicht magnetischen Elementen entsteht [17]. Kleine Cluster können als sogenannte „pseudo-Atome“ oder „Superatome“ betrachtet werden, mit dem wichtigen Unterschied, dass das Bahnmoment des Clusters wesentlich größer sein sollte als das des Atoms, da es mit dem Quadrat des Radius skaliert [20]. Es ist daher durchaus wahrscheinlich, dass das größere Bahnmoment erhebliche Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften der Cluster hat.

## 2.5 SQUID und Magnetismus

Die Messung magnetischer Felder wird heutzutage oftmals mithilfe eines SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) durchgeführt. Ein SQUID misst das magnetische Feld einer Probe jedoch nicht direkt. Vielmehr bewegt sich die Probe bei dieser empfindlichen Methode durch eine Anordnung supraleitender Spulen, welche mit dem SQUID-Sensor verbunden sind. Bei diesem Vorgang induziert das magnetische Moment der Probe einen elektrischen Strom in den supraleitenden Spulen. Da es sich bei dem gesamten Messaufbau um ein geschlossenes supraleitendes System handelt, verursacht jede Änderung der magnetischen Flussdichte in den supraleitenden Detektionsspulen einen anhaltenden Strom im System, welcher proportional zur Änderung in der magnetischen Flussdichte ist. Beim SQUID handelt es sich um einen höchst linearen Strom/Spannungsumwandler. Änderungen der Stromstärke in den Detektionsspulen führen zu entsprechenden Variationen in der vom SQUID ausgegebenen Spannung, welche proportional zum magnetischen Moment der gemessenen Probe ist [21]. Für gewöhnlich werden mit einem SQUID zwei prinzipielle Magnetisierungsmessungen durchgeführt: Messung der Magnetisierung als Funktion des angelegten Magnetfelds  $M(H)$  oder als Funktion der Temperatur  $M(T)$ .

Tiefgehende Informationen zur Funktionsweise eines SQUID sowie grundlegender magnetischer Zusammenhänge und einer Übersicht zu den Einheitensystemen cgs (centimeter, gram, second) und SI (Système Internationale d'Unités) finden sich in der Referenz [21].

In den folgenden Unterkapiteln soll kurz das Verhalten von Materie im magnetischen Feld und damit einhergehend die unterschiedlichen Ausprägungsformen des

## 2 GRUNDLAGEN

Magnetismus in Materie erläutert werden. Bei vielen Stoffen findet man eine Proportionalität zwischen der Magnetisierung  $M$  und der magnetischen Feldstärke  $H$ :

$$M = \chi \cdot H \quad (2.6)$$

Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  ist eine Größe, die angibt, wie Materie auf die Einwirkung eines äußeren Magnetfelds reagiert [22].

### 2.5.1 Diamagnetismus

Die Ursache des Diamagnetismus ist die Induktion von Kreisströmen durch ein äußeres Magnetfeld. Nach der Lenzschen Regel muss der Induktionsstrom so gerichtet sein, dass er seiner Ursache entgegenwirkt, dass er also ein Magnetfeld erzeugt, welches dem verursachenden Feld entgegengerichtet ist.  $M$  ist also  $H$  entgegengerichtet, was bedeutet, dass die diamagnetische Suszeptibilität  $\chi_D$  stets negativ ist. Der Diamagnetismus ist weder temperaturabhängig noch an das Vorhandensein oder Fehlen eines magnetischen Moments eines Atoms oder Moleküls gebunden und tritt daher stets auf [22].

### 2.5.2 Paramagnetismus

Paramagnetismus tritt nur in Stoffen auf, die ungepaarte Elektronen besitzen und deren Atome oder Moleküle ein magnetisches Moment haben. Er kann also nicht vorliegen, wenn der Gesamtbahndrehimpuls  $L$  und der Gesamtspin  $S$  null sind.  $M$  hat im paramagnetischen Fall die gleiche Richtung wie  $H$  und folglich muss  $\chi$  positiv sein. Paramagnete besitzen üblicherweise zwei grundlegende Eigenschaften [21]:

- Die  $M(H)$ -Messung beschreibt eine Ursprungsgerade
- Die  $M(H)$ -Messung ist reversibel (keine Hysterese)

### 2.5.3 Curie- und Curie-Weiss-Paramagnetismus

Atome oder Moleküle mit ungepaarten Elektronen werden durch den Curie-Paramagnetismus beschrieben. Die Abhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität

$\chi_m$  von der absoluten Temperatur  $T$  und der Curie-Konstanten  $C_m$  ( $(\text{cm}^3 \text{K})/\text{mol}$ ) ist durch das Curiesche Gesetz gegeben [21]:

$$\chi_m(T) = \frac{C_m}{T} \quad \text{mit} \quad C_m = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} \quad (2.7)$$

$N$  ist hier die Avogadro-Konstante,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $\mu_{\text{eff}}$  das effektive magnetische Moment, welches über folgende Beziehung einfach in die gängige Einheit  $\mu_e$  (Bohrsches Magneton) umgerechnet werden kann [21].

$$\mu_{\text{eff}} = 2.82 C_m^{1/2} \quad (2.8)$$

Curie-Weiss-Paramagnete besitzen zusätzlich zur Wechselwirkung mit dem angelegten magnetischen Feld noch eine Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten benachbarter Atome. Diese magnetischen Kooperativ-Effekte führen zur Abweichung vom idealen Curie-Verhalten. Die Curie-Weiss-Suszeptibilität  $\chi_{\text{CW}}$  ist durch folgende Gleichung gegeben [22]:

$$\chi_{\text{CW}} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.9)$$

Die Curie-Weiss-Temperatur  $\Theta$  steht in Beziehung zur Stärke der Wechselwirkungen zwischen magnetischen Momenten und ihr Vorzeichen entscheidet darüber, ob benachbarte magnetische Momente in dieselbe oder einander entgegengesetzte Richtung zeigen. Nach Gleichung 2.9 begünstigt  $\Theta > 0$  die Wechselwirkung zur Ausrichtung benachbarter magnetischer Momente in dieselbe Richtung (ferromagnetische Wechselwirkung) und  $\Theta < 0$  in die einander entgegengesetzte Richtung (antiferromagnetische Wechselwirkung).

### 2.5.4 Pauli- und Van Vleck-Paramagnetismus

Der Pauli-Paramagnetismus wird in Metallen beobachtet. Jedes Elektron hat ein magnetisches Moment und man sollte daher einen Curie-ähnlichen Beitrag zur Suszeptibilität erwarten. Es haben jedoch nur die angeregten Leitungselektronen auf-

## 2 GRUNDLAGEN

grund des Pauli-Prinzips die Freiheit ihren Spin im Magnetfeld auszurichten und deren Anzahl ist proportional zu  $T / T_F$  ( $T_F$  ist die Fermitemperatur) [23].

$$\chi_P \sim \frac{C}{T_F} \quad (2.10)$$

Die Pauli-Suszeptibilität  $\chi_P$  ist nahezu temperaturunabhängig und hat in den meisten Fällen einen sehr kleinen Wert.

Der Van Vleck-Paramagnetismus basiert auf magnetischen Momenten in angeregten Zuständen. Der Gesamtdrehimpuls eines Atoms in seinem Grundzustand ist Null. Dies muss aber nicht für seine angeregten Zustände gelten. Bei einer endlichen Temperatur sind immer einige Atome in einem angeregten Zustand, daher kommt dieser Beitrag bei allen Stoffen vor. Der Van Vleck-Paramagnetismus ist nahezu temperaturunabhängig und hat für gewöhnlich einen kleinen Wert [23].

### 2.5.5 Superparamagnetismus

Die magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Festkörper sind abhängig von ihrer Korngröße. Bei Verkleinerung der Korngröße nimmt die Anzahl der magnetischen Weiss-Bezirke pro Korn ab. Unterhalb einer kritischen Größe ist es energetisch ungünstig mehrere dieser Bereiche auszubilden. Es existiert dann nur noch ein Weiss-Bezirk pro Korn, das heißt alle atomaren magnetischen Momente eines Korns sind parallel zueinander angeordnet. Unterhalb einer weiteren kritischen Größe ist bei endlichen Temperaturen eine stabile Ausrichtung des magnetischen Gesamtmoments nicht mehr möglich, da die zur Ummagnetisierung benötigte Energie kleiner als die thermische Energie wird. Der Festkörper als Ganzes verhält sich nun paramagnetisch mit der Besonderheit, dass die magnetischen Momente nicht einzeln, sondern in Blöcken auf angelegte Magnetfelder reagieren. Diese besondere Form des Paramagnetismus wird als Superparamagnetismus bezeichnet [23].

### 2.5.6 Ferro- und Antiferromagnetismus

Bei ferromagnetischer Kopplung sind die magnetischen Momente ungepaarter Elektronen innerhalb kleiner Bereiche (Weissche Bezirke) jeweils parallel ausgerichtet,

so dass eine starke Magnetisierung resultiert. Oberhalb der Curie-Temperatur bricht die ferromagnetische Kopplung zusammen und das magnetische Verhalten kann durch den Curie-Weiss-Paramagnetismus nach Gleichung 2.9 beschrieben werden, wobei  $\Theta > 0$  gilt [22].

Bei antiferromagnetischer Kopplung sind die magnetischen Momente benachbarter ungepaarter Elektronen paarweise antiparallel ausgerichtet, so dass bei tiefen Temperaturen keine oder eine extrem kleine Magnetisierung resultiert. Oberhalb der Néel-Temperatur bricht die antiferromagnetische Kopplung zusammen und das magnetische Verhalten kann durch den Curie-Weiss-Paramagnetismus nach Gleichung 2.9 beschrieben werden, wobei  $\Theta < 0$  gilt [22].

### **2.5.7 Ferrimagnetismus**

Der Ferrimagnetismus unterscheidet sich vom Antiferromagnetismus dadurch, dass die miteinander koppelnden, antiparallel ausgerichteten Spins unterschiedliche Grösse haben. Dadurch kommt es nicht wie beim Antiferromagnetismus zu einer völligen Kompensation der magnetischen Momente. Andererseits ist bei den Ferrimagnetika durch die teilweise Kompensation der magnetischen Momente die Magnetisierung deutlich geringer als bei den Ferromagnetika. Wie bei ihnen steigt die Suszeptibilität mit zunehmender Stärke des angelegten Magnetfelds, und es kommt zu einer Sättigungsmagnetisierung, die allerdings nicht die beim Ferromagnetismus auftretenden Werte erreicht [22].



## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Methoden der Probenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein KL-Zeolith der Firma Chemie Uetikon und im Hinblick auf Magnetisierungsmessungen ein eisenfreier KL-Zeolith der Firma Süd-Chemie verwendet. Die KL-Zeolithe werden im Folgenden bei Bedarf durch die Abkürzungen CU oder SC jeweils kenntlich gemacht.

#### 3.1.1 Vorbehandlung

Zur Entfernung eventuell noch vorhandener Fremdionen wurden 5 g KL-Zeolith in 125 ml einer 1 M wässrigen KCl-Lösung suspendiert und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension abfiltriert und mit reichlich zweifach destilliertem Wasser zur Entfernung der  $\text{Cl}^-$ -Ionen gewaschen. Der Filterkuchen wurde daraufhin im Ofen bei etwa 353 K über Nacht getrocknet. Dieser Ionenaustausch wurde insgesamt dreimal durchgeführt [3].

Um Verluste an KL und Pt/KL-Zeolith (Kristallgröße 1–2  $\mu\text{m}$ ) während der Filtration zu vermeiden, wurde für alle Filtrationen ein Filterpapier für feinste Niederschläge der Firma Macherey-Nagel mit einem mittleren Rückhaltevermögen von 1–2  $\mu\text{m}$  verwendet.

Um möglicherweise vorhandene organische Verunreinigungen zu verbrennen, wurde der KL-Zeolith unter Luft bei einer Heizrate von  $1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  auf eine Endtemperatur von 773 K, die für etwa 14 Stunden beibehalten wurde, erhitzt [3].

### 3 EXPERIMENTELLER TEIL

#### 3.1.2 Ionenaustausch

Zur Herstellung eines 6 Gew.% Pt/KL-Zeoliths wurde 1 g Zeolith in 500 ml bidestilliertem H<sub>2</sub>O suspendiert. Bei einer Temperatur von 343 K wurden unter Rühren 109.1 ml einer wässrigen Lösung von 0.0030 mol·l<sup>-1</sup> [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (Firma Aldrich) langsam hinzugegeben und für mindestens 72 Stunden weiter gerührt. In dieser Zeit findet die Ionenaustauschreaktion von K<sup>+</sup>-Ionen im Zeolith gegen die in der Lösung enthaltenen Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>-Komplexe statt. Durch das große Volumen an H<sub>2</sub>O wird die theoretisch mögliche Nebenreaktion der Imprägnierung verhindert. Anschließend wurde der Zeolith abfiltriert und zur Entfernung der Cl<sup>-</sup>-Ionen ausgiebig mit zweifach destilliertem Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wurde daraufhin im Ofen bei etwa 353 K über Nacht getrocknet [3].

#### 3.1.3 Elementaranalyse

Zur Bestimmung der enthaltenen chemischen Elemente in einer Probe wurden die verwendeten Zeolithe regelmäßig mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma mit einem Gerät der Firma Varian am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart analysiert. Die erhaltenen Resultate werden in der Arbeit an relevanten Stellen erwähnt.

#### 3.1.4 Calcinierung mit O<sub>2</sub>

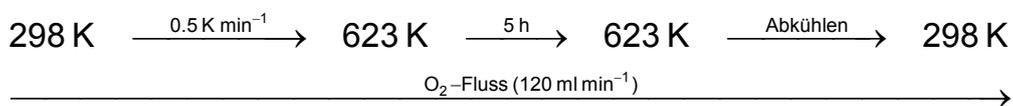
Die Calcinierung der Pt/KL-Probe mit O<sub>2</sub> (120 ml·min<sup>-1</sup>) wurde im Durchflussreaktor bei einer Heizrate von 0.5 K·min<sup>-1</sup> von 298 K auf 623 K vorgenommen. Die Endtemperatur von 623 K wurde für 5 Stunden beibehalten. Aus Sicherheitsgründen wurde der Reaktor zur Entfernung des O<sub>2</sub> nach Abkühlung der Probe für weitere 30 Minuten mit N<sub>2</sub> (120 ml·min<sup>-1</sup>) gespült.

#### 3.1.5 Reduktion mit H<sub>2</sub>

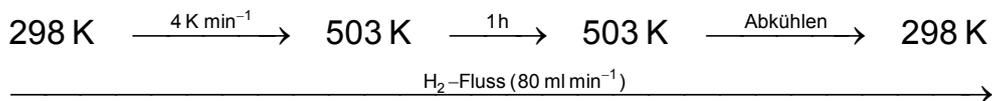
Die Reduktion der Pt/KL-Probe mit H<sub>2</sub> (80 ml·min<sup>-1</sup>) wurde ebenfalls im Durchflussreaktor bei einer Heizrate von 4 K·min<sup>-1</sup> von 298 K auf 503 K vorgenommen. Die Temperatur von 503 K wurde für 1 Stunde gehalten. Nach Abkühlung der Probe auf

298 K wurde zur Entfernung des  $H_2$  für 15 Minuten mit  $N_2$  gespült und die Probe anschließend in einer mit  $N_2$  betriebenen Glovebox in ein ESR-Röhrchen (äußerer Durchmesser 4 mm, innerer Durchmesser 3 mm, Wandstärke je 0.5 mm) überführt und für die ESR-Messung an einem Hochvakuumumpstand evakuiert. Abbildung 3.1 zeigt in Übersicht das verwendete Temperaturprogramm und die eingesetzten Volumengasströme für die Calcinierung und die Reduktion. Das schrittweise Vorgehen zur Herstellung eines Pt/KL-Zeoliths ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

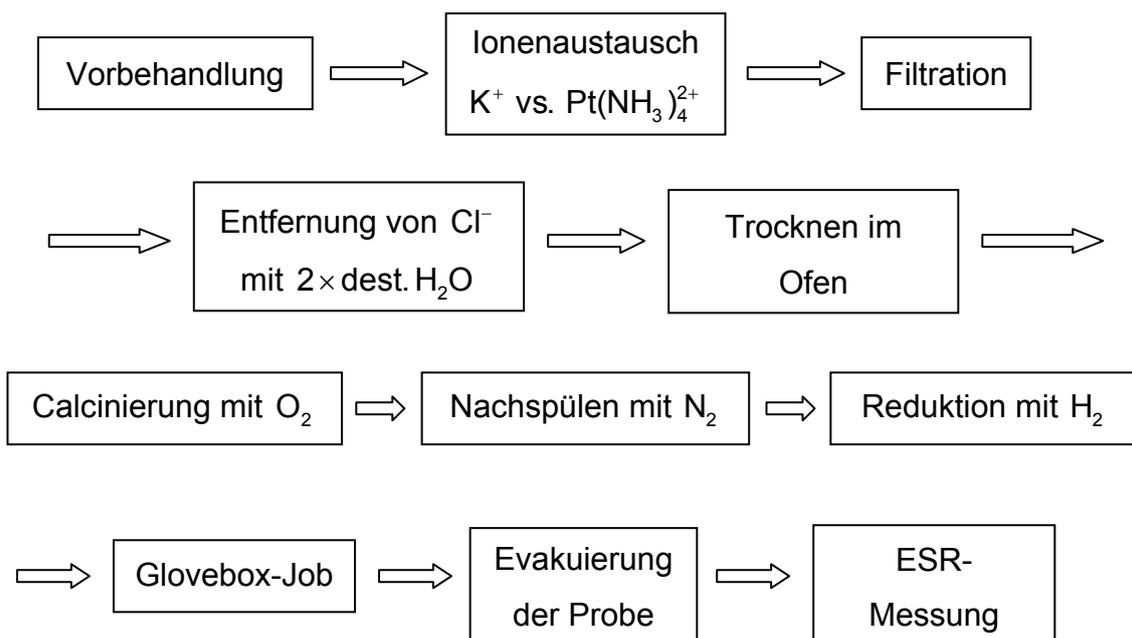
### Calcinierung :



### Reduktion :



**Abbildung 3.1:** Detaillierte Übersicht über das Temperaturprogramm und die Volumengasströme der Calcinierung und der Reduktion.



**Abbildung 3.2:** Schematische Vorgehensweise zur Herstellung eines Pt/KL-Zeoliths.

#### 3.1.6 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopenaustausch

Zur Durchführung eines H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopenaustauschs wurde über einen Pumpstand H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Gas unter Berücksichtigung von Druck und Volumen bei Raumtemperatur mit dem evakuierten und mit 150–170 mg einer Pt/KL-Probe beladenen ESR-Röhrchen equilibriert. Im verschlossenen Röhrchen konnten nun die Isotope H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> für die gewünschte Zeit bei Raumtemperatur gegeneinander austauschen. Anschließend wurde das Röhrchen evakuiert und die ausgetauschte Pt/KL-Probe im ESR-Spektrometer bei einer Temperatur von etwa 4.5 K gemessen.

#### 3.1.7 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption

Zur Desorption von H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> wurde das mit 150–170 mg Pt/KL-Probe beladene ESR-Röhrchen am Hochvakuumzustand evakuiert und gleichzeitig mit einem kleinen Ofen auf die vorgesehene Endtemperatur erhitzt. Durch ein Temperaturprogramm gesteuert konnte die Heizrate und die Haltezeit der Endtemperatur entsprechend eingestellt werden. Anschließend kühlte die Probe kurz ab und wurde für alle aufeinanderfolgenden Desorptionsschritte unter Beibehaltung aller Einstellungen im ESR-Spektrometer bei einer Temperatur von etwa 4.5 K gemessen.

#### 3.1.8 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Adsorption

Bei der manuell durchgeführten quantitativen Adsorption von H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gas kam ein für diese Zwecke konzipierter und gebauter Vakuumpumpstand zum Einsatz. Dieser erlaubt die Beladung der im ESR-Röhrchen enthaltenen 150–170 mg Pt/KL-Zeolith mit definierten Mengen an H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Gas. Das Gas wurde bei Raumtemperatur unter Kontrolle von Druck und Volumen für eine bestimmte Zeit portioniert auf der mikroporösen Pt/KL-Zeolithschüttung adsorbiert. Die jeweils adsorbierte Stoffmenge konnte über die Differenz der Stoffmengen vor und nach der Adsorption berechnet werden. Dabei entspricht der Druck  $p_1$  im Volumen  $V_1 = 47.103$  ml (Pumpstand) der Stoffmenge vor der Adsorption und der Gleichgewichtsdruck  $p_2$  im Volumen  $V_2 \approx 65 - 70$  ml (Pumpstand + ESR-Röhrchen) der Stoffmenge nach der Adsorption. Die genauen Parameter sind den Experimenten zur Adsorption in Kapitel 5.5 und 6 zu entnehmen. Nach erfolgter Adsorption wurde das

ESR-Röhrchen evakuiert und der Verlauf der Adsorption anhand der Signalintensität im ESR-Spektrum verfolgt. Alle Proben wurden unter Beibehaltung sämtlicher Messparameter im ESR-Spektrometer bei etwa 4.5 K gemessen.

## 3.2 cw-X-Band-ESR

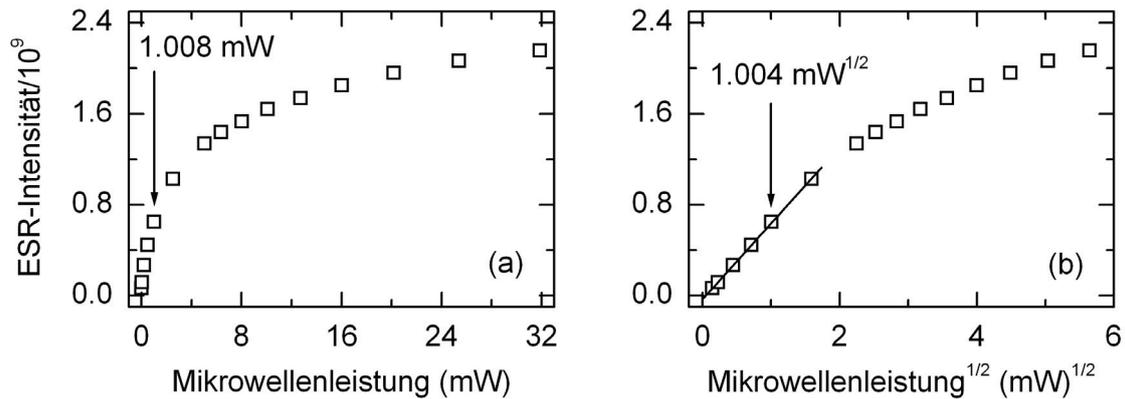
Die continuous wave (cw)-X-Band-ESR-Spektren wurden mit einem Bruker EMX-Spektrometer bei einer Temperatur von 4.5 K aufgenommen. Die Frequenz der eingestrahlten Mikrowelle lag bei etwa 9.47 GHz und die Mikrowellenleistung betrug etwa 1 mW. Die Modulationsfrequenz betrug 100 kHz und die Modulationsamplitude hatte einen Wert von 4 G. Die Temperatur wurde bei allen ESR-Messungen mit einem Gerät der Firma Oxford geregelt und kontrolliert. Die Ermittlung der Spinanzahl aus dem ESR-Signal erfolgte durch Doppelintegration und dem Vergleich mit einer Referenzprobe (Ultramarin-Standard,  $2.67 \cdot 10^{14}$  Spins  $\cdot$  cm<sup>-1</sup>).

Zur Verifikation der am hauseigenen Bruker EMX-Spektrometer aufgenommenen cw-X-Band-ESR-Spektren wurden auch Pt/KL-Proben mit Wasserstoff- und Deuteriumbedeckung an einem Bruker ElexSys-E680X-Spektrometer im cw-X-Band-Modus am Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg bei einer Temperatur von 20 K gemessen.

### 3.2.1 Mikrowellenleistung

Um den optimalen Bereich der cw-X-Band-ESR-Messungen zu finden und damit eine Sättigung des ESR-Signals zu vermeiden wurden Experimente mit einer 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Probe zur Abhängigkeit des ESR-Signals von der Mikrowellenleistung durchgeführt. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von etwa 4.5 K vorgenommen. Abbildung 3.3 zeigt die ESR-Signalintensität sowohl in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung als auch in Abhängigkeit der Quadratwurzel der Mikrowellenleistung. Wie Abbildung 3.3 (a) zu entnehmen ist wurde eine Mikrowellenleistung von 1.008 mW für die ESR-Messungen ausgewählt. Bei dieser Leistung der eingestrahlten Mikrowelle liegt die ESR-Signalintensität bei  $T \approx 4.5$  K im linearen Bereich (siehe Abbildung 3.3 (b)).

### 3 EXPERIMENTELLER TEIL



**Abbildung 3.3:** ESR-Signalintensität einer 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung (a) und der Quadratwurzel der Mikrowellenleistung (b) bei  $T \approx 4.5$  K.

#### 3.2.2 ESR-Simulation

Für die Simulation der cw-X-Band-ESR-Spektren wurde ein ursprünglich von B. Rhode geschriebenes und dann von Heinzer und Roduner erweitertes Programm benutzt. Dieses verwendet die Hochfeldnäherung ( $S \cdot A \cdot I \ll \beta_e \cdot B_0 \cdot g \cdot S$ ), so dass die Wirkung des Kernmagnetfeldes auf die Ausrichtung des Elektronenspins vernachlässigbar ist und das Elektron-Zeeman-Problem unabhängig gelöst werden kann. Nach einem für den allgemeinen Fall von willkürlich zueinander orientierten  $g$ - und Hyperfeintensoren  $A$  entwickelten Algorithmus berechnet das Programm Lösungen für die Kernspinenergieniveaus in ihrem effektiven Feld. Die Störungstheorie wird nicht verwendet. Die Methode beruht darauf, dass jeder Kern unabhängig von anderen Kernen behandelt wird. Dieses Verfahren erlaubt eine höhere Flexibilität bei der Berücksichtigung von annähernd äquivalenten Kernen. Andererseits besteht ein Nachteil darin, dass Effekte höherer als erster Ordnung nicht mehr richtig berücksichtigt werden. In der Folge kommt es fälschlicherweise zur Simulation von zu wenig anisotropen Linienformen. Bei der Verwendung des Simulationsprogramms im Rahmen dieser Arbeit kann der Effekt unter Umständen für Differenzen zwischen experimentellen und simulierten Spektren mitverantwortlich sein [3].

#### 3.2.3 FC/ZFC-Experiment

Das Doppelintegral der ersten Ableitung eines ESR-Signals ist proportional zur Magnetisierung. Zero-field-cooled (ZFC)- und field-cooled (FC)-Messungen kamen zur

Untersuchung der Magnetisierung einer Pt/KL(CU)-Probe zum Einsatz. Beim ZFC-Experiment wurde die Probe bei ausgeschaltetem Magnetfeld auf etwa 4.5 K abgekühlt. Anschließend wurde das Magnetfeld eingeschaltet und die Probe im ESR-Spektrometer gemessen. Unter Beibehaltung aller Einstellungen am ESR-Spektrometer wurden die Messungen in verschiedenen Temperaturintervallen bis auf 100 K durchgeführt. Beim FC-Experiment wurde die Probe bei eingeschaltetem Magnetfeld auf etwa 4.5 K abgekühlt und im Folgenden wie beim ZFC-Experiment beschrieben weiter verfahren.

### 3.3 Puls-X-Band-ESR

Alle Puls-X-Band-ESR-Experimente wurden bei einer Temperatur von 20 K an einem Bruker ElexSys-E680X-Spektrometer unter Anleitung von Prof. Dr. Rüdiger-A. Eichel am Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg durchgeführt. Die Frequenz der eingestrahlten Mikrowelle lag bei etwa 9.67 GHz.

Für die Aufnahme der HYSORE-Spektren in Kapitel 7.1 wurde das Magnetfeld auf die Stelle der maximalen ESR-Absorption gefahren. Die Spektren wurden mithilfe einer üblichen 4-Puls-Sequenz  $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \tau$  -Echo und einem achtstufigen Phasenzklus zwecks der Beseitigung ungewollter Echos durchgeführt. Als Pulslängen wurden  $t_{\pi/2} = t_{\pi} = 16$  ns verwendet und für die Zeitspanne zwischen zwei Pulsen  $\tau = 150$  ns. Das Echo wird in diesem Fall als Funktion von  $t_1$  und  $t_2$  aufgenommen, welche unabhängig voneinander in Stufen von 8 ns inkrementiert wurden und bei einem Ausgangswert von 100 ns starteten. Die HYSORE-Spektren in Kapitel 7.1 sind als Höhenlinienprofil dargestellt. Weitergehende Informationen speziell zur mathematischen Auswertung der Ausgangsdaten hin zum frequenzabhängigen HYSORE-Spektrum sind der Referenz Jensen *et al.* [24] zu entnehmen.

Die gepulsten X-Band-ESR-Spektren in Kapitel 7.2 wurden mithilfe der auch Hahn-Echo genannten 2-Puls-Sequenz  $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$  -Echo aufgenommen. Als Pulslängen wurden  $t_{\pi/2} = 16$  ns und  $t_{\pi} = 32$  ns verwendet und für den Abstand zwischen beiden Pulsen wurde eine Zeit  $\tau = 140$  ns gewählt. Die Echo-Amplitude wird hier als Funktion der Zeit  $\tau$  gemessen.

#### 3.4 Puls-Q-Band-ESR

Alle gepulsten Q-Band-ESR-Spektren wurden mit einem am hiesigen Institut selbstgebautes ESE-Spektrometer [25] in einem Temperaturbereich von 6 bis 20 K unter Mithilfe von Alexander Kromer durchgeführt. Die eingestrahlte Mikrowellenfrequenz lag bei etwa 35 GHz.

Die Puls-Q-Band-ESR-Spektren wurden mithilfe der auch Hahn-Echo genannten 2-Puls-Sequenz  $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$ -Echo gemessen. Die zum Einsatz gekommenen Pulslängen  $t_{\pi/2} = 20 - 60$  ns und  $t_{\pi} = 40 - 120$  ns werden bei den Messungen in Kapitel 7.3 entsprechend kenntlich gemacht. Für den Abstand zwischen beiden Pulsen wurde immer eine Zeit  $\tau = 200$  ns gewählt. Alle Messungen wurden jeweils in einem Magnetfeldbereich von 7000 G bis 16000 G aufgenommen.

Die Experimente zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  wurden mithilfe der 3-Puls-Sequenz  $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t - \pi/2 - \tau$ -Echo durchgeführt. Die auch unter dem Namen stimuliertes Echo bekannte Puls-Sequenz ist empfindlich für die Bestimmung der Relaxationszeit  $T_1$  während der Zeitdauer  $t$ . Die Echo-Amplitude wird üblicherweise als Funktion der Zeit  $t$  bei konstantem  $\tau$  gemessen. Als Pulslänge wurde  $t_{\pi/2} = 20$  ns verwendet und für den Abstand zwischen zwei Pulsen eine Zeit  $\tau = 200$  ns gewählt. Die Messungen wurden alle in einem Zeitfenster von 200 ns bis 60000 ns in 60 ns-Schritten aufgenommen.

#### 3.5 SQUID-Messung

Die SQUID-Magnetisierungsmessungen wurden mit dem Gerät Quantum Design MPMXL7 am 1. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart unter Anleitung von Prof. Dr. Joris van Slageren durchgeführt. Die Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wurden bei einem externen Magnetfeld von 2500 G und in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K durchgeführt. Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung wurde in einem Magnetfeldbereich von 0 bis  $7 \cdot 10^4$  G bei 1.8, 10 und 300 K gemessen. Die Auswertung zur Magnetisierung der Pt-Cluster in Kapitel 8 erfolgte im cgs-Einheitensystem. Die Messwerte des magnetischen Moments werden vom SQUID in der cgs-Einheit emu (electromagnetic unit) ausgegeben. Die Magnetisierung kann hieraus mittels Division durch die Masse der jeweiligen Probe ( $\approx 60$  mg)

errechnet werden. Der Pt-Beitrag zur Magnetisierung der 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolithproben wurde durch Subtraktion der anteiligen Zeolith-Magnetisierung errechnet.

## 3.6 EXAFS/XANES-Messung

Die EXAFS/XANES-Messungen wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB (beamline X1) von Jun.-Prof. Dr. Matthias Bauer durchgeführt. Die Zeolithproben Pt/KL(CU) wurden in einer Glovebox ( $\text{H}_2\text{O}$  <0.1 ppm und  $\text{O}_2$  <0.1 ppm) für die EXAFS-Messungen vorbereitet. Die Messungen der Pt  $L_{III}$  Kante bei 11564 eV wurden mithilfe eines Si(111) Doppelkristall-Monochromators durchgeführt. Weitere Details speziell zur mathematischen Auswertung der Messdaten sowie zu den aufgenommenen EXAFS- und XANES-Spektren sind der Referenz Jensen *et al.* [26] zu entnehmen.

## 3.7 HRTEM-Aufnahme

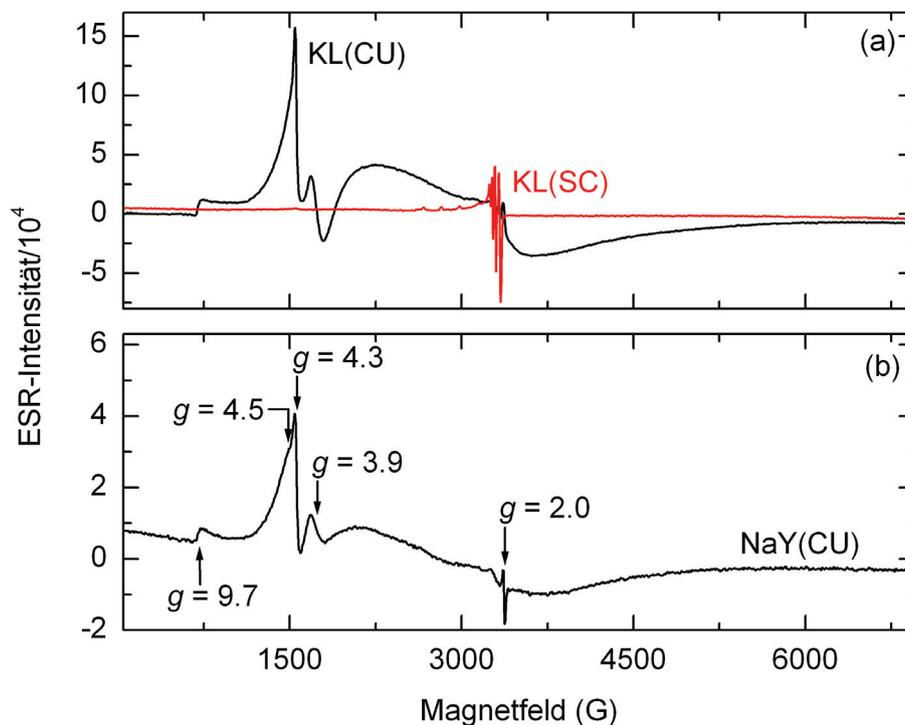
Die HRTEM-Aufnahmen wurden mit einem JEOL JEM-4000FX Transmissionselektronenmikroskop (400 kV) am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme Stuttgart von Herrn Dr. Fritz Phillipp aufgenommen. Die Verteilung der Pt-Partikelgrößen für das zugehörige Histogramm wurde aus den Intensitätsprofilen einer Reihe von fünf Aufnahmen mithilfe der Software Digital Micrograph™ ausgewertet. Die Pt/KL(CU)-Zeolithproben wurden in einer Schale gemörsert und in Ethanol suspendiert. Anschließend wurde die Suspension für etwa 30 Minuten in einem Ultraschallbad dispergiert. Wenige Tropfen der Suspension wurden nun für die HRTEM-Aufnahme auf dem von einem Kupfergitter getragerten Kohlenstoffnetz aufgebracht. Nach Abdampfen des Ethanols konnte mit der Messung begonnen werden.



## 4 Charakterisierung

### 4.1 KL/NaY-Zeolith

Dieser Abschnitt dient der Charakterisierung der im Laufe dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen Zeolithe. Die ESR-Spektroskopie ist eine sehr empfindliche Methode und daher führen schon teils geringe Mengen paramagnetischer Substanzen im Zeolith zu ESR-Resonanzen. Aufgrund dessen ist es sinnvoll die vom Zeolith stammenden ESR-Signale zu Beginn der Auswertung eindeutig zu identifizieren.



**Abbildung 4.1:** ESR-Spektren der mit O<sub>2</sub>-Gas calcinierten und mit H<sub>2</sub>-Gas reduzierten Zeolithe: KL(CU) und KL(SC) in (a) sowie NaY(CU) in (b). Alle ESR-Spektren wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K gemessen.

#### 4 CHARAKTERISIERUNG

Abbildung 4.1 zeigt die mit  $O_2$ -Gas calcinierten und mit  $H_2$ -Gas reduzierten ESR-Spektren der KL-Zeolithe (CU) und (SC) in (a) und des NaY(CU)-Zeoliths in (b). Die Calcination und Reduktion der Zeolithe erfolgte entsprechend der Anleitung in den Kapiteln 3.1.4 und 3.1.5. Die ESR-Signale im KL/NaY(CU)-Zeolith bei  $g = 4.3$  mit einer Schulter bei  $g = 4.5$  (siehe auch Kapitel 5.4) sowie eventuell bei  $g = 2.0$  resultieren von den in kommerziellen Zeolithen üblichen Eisen-Verunreinigungen. Die übereinstimmend akzeptierte Zuordnung der Signale ist folgende: Das ESR-Signal bei  $g = 4.3$  (mit einer Schulter bei  $g = 9.7$ ) stammt von  $Fe^{3+}$ -Ionen, welche im Zeolithgerüst anstelle von  $Si^{4+}$  oder  $Al^{3+}$  sitzen. Das Signal bei  $g = 2.0$  kommt von  $Fe^{3+}$ -Ionen, welche wie  $K^+$  in den Kationenpositionen als Gegenionen zum negativ geladenen Si/Al-Gerüst sitzen [27]. Das Signal bei  $g = 3.9$  stammt vermutlich auch von Eisen-Verunreinigungen im Zeolith. Nach erfolgtem Ionenaustausch von  $K^+$  gegen  $Pt(NH_3)_4^{2+}$  und anschließender  $O_2$ -Calcination und  $H_2$ -Reduktion ist das ESR-Signal bei  $g = 3.9$  im ESR-Experiment nicht mehr zu detektieren (siehe Abbildung 4.4). Der Eisengehalt im KL(CU)-Zeolith beträgt laut Elementaranalyse 0.03 Gew.%. Wie Abbildung 4.1 (a) eindeutig zeigt, ist im ESR-Experiment des KL(SC)-Zeoliths kein Eisen nachweisbar. Details zur Synthese und Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und NMR des eigens für SQUID-Magnetisierungsmessungen (siehe Kapitel 8) hergestellten eisenfreien KL(SC)-Zeoliths durch die Firma Süd-Chemie sind der Referenz Roduner *et al.* [28] zu entnehmen.

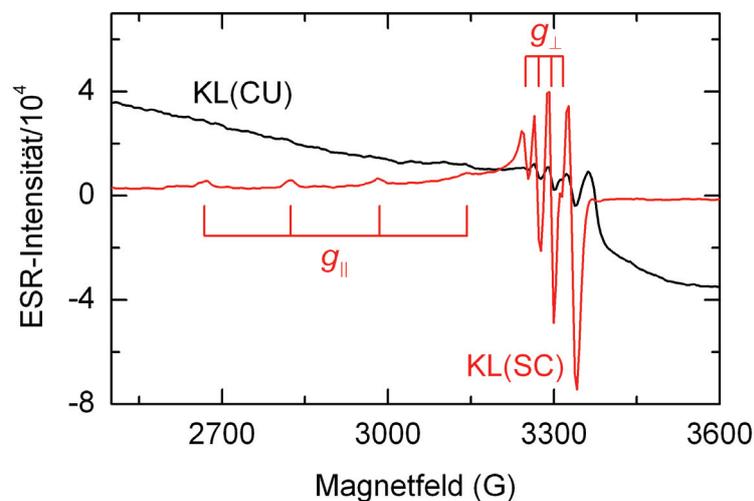
Ein Vergleich der ESR-Spektren der Abbildung 4.1 zeigt, dass die  $Fe^{3+}$ -Ionen im Zeolith beträchtliche Auswirkungen auf den Verlauf der Basislinie haben. Die Kenntnis des Basislinienverlaufs in ESR-Spektren ist aus mehreren Gründen von Bedeutung, einerseits für die Integration von ESR-Signalen und daraus folgend für die genaue Berechnung der Radikalkonzentrationen sowie zur exakten Bestimmung der  $g$ -Faktoren, andererseits für eine konkrete Zuordnung der später zu beobachtenden Effekte beim Vergleich der Zeolithsysteme Pt/KL(CU), Pt/KL(SC) und Pt/NaY(CU). Ist beispielsweise eine Beobachtung im Laufe eines Experiments eindeutig den zeolithgeträgerten Pt-Clustern zuzuordnen oder liegt die Ursache des Effekts eventuell nur im stark unterschiedlichen Basislinienverlauf der jeweiligen Zeolithe begründet. Des Weiteren ist die Aufnahme einer Leermessung des Hohlraumresonators aufgrund der hohen Empfindlichkeit der ESR-Spektroskopie für paramagnetische Substanzen in regelmäßigen Abständen empfehlenswert.

Beim Vergleich der ESR-Spektren des KL(CU)- und NaY(CU)-Zeoliths ist die deutliche Diskrepanz in den Signalintensitäten auffällig. Die einfachste Erklärung für diese Beobachtung wäre eine geringere  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration im NaY(CU)-Zeolith. Die beiden Zeolithe stammen zwar vom gleichen Anbieter und wurden daher vermutlich aus denselben Edukten synthetisiert, jedoch kommen aufgrund des verschiedenen Si/Al-Verhältnisses (siehe unten) abweichende Einwaagen der möglicherweise auch unterschiedlich eisenverunreinigten Edukte zum Einsatz. Im Hinblick auf die ungleichen ESR-Signalintensitäten der mit  $\text{H}_2$ -Gas reduzierten Pt-Cluster in den Zeolithen KL(CU) und NaY(CU) bei gleicher Pt-Beladung (siehe Kapitel 5.2) ist folgende Erklärung jedoch wahrscheinlicher. Die Ursachen für diesen Effekt sind in den Eigenschaften der Zeolithe und deren Auswirkungen auf die Pt-Cluster zu finden und diese haben auch im Folgenden auf die Interpretation von Trägereffekten großen Einfluss. Obiger Effekt lässt sich zum Großteil aber schon allein aufgrund der jeweiligen Struktur beider Zeolithe erklären. So besitzt der NaY-Zeolith mit knapp 50% das größte Leervolumen aller Zeolithe. Der KL-Zeolith hat hierzu ein vergleichsweise geringes Leervolumen von  $\approx 30\%$  [6]. Weiterhin verfügt der NaY-Zeolith über eine große kubische Einheitszelle  $\text{Na}_{58}[(\text{AlO}_2)_{58}(\text{SiO}_2)_{134}] \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$  der Abmessungen  $a=b=c=24.74 \text{ \AA}$ , welche acht große Superkäfige mit einem Durchmesser von je ca.  $13 \text{ \AA}$  beinhaltet. Die Superkäfige sind aus zehn über hexagonale Prismen miteinander verknüpften Sodalithkäfigen aufgebaut, die jeweils über vier Si-O- bzw. Al-O-12-Ring-Fenster mit einem Durchmesser von ca.  $7.4 \text{ \AA}$  verfügen. Der hexagonal symmetrische KL-Zeolith hat hiergegen eine kompakte kristallographische Einheitszelle der Abmessungen  $a=b=18.40 \text{ \AA}$  und  $c=7.52 \text{ \AA}$  [6]. Dies hat auch weitreichende Folgen auf die mithilfe von BET-Messungen bestimmte Oberfläche der Zeolithe KL und NaY. So besitzt der NaY(CU)-Zeolith eine um den Faktor 3.2 größere Oberfläche von  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ , der KL(CU)-Zeolith hingegen nur eine Oberfläche von  $220 \text{ m}^2/\text{g}$ . Aus diesen Gründen besitzt der Zeolith NaY mit  $12.7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$  im Vergleich zum KL-Zeolith mit  $16.3 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$  eine viel geringere Dichte [6] und daher führt dieselbe Einwaage an Zeolith zu stark unterschiedlichen Höhen der Schüttungen im ESR-Röhrchen. Somit steht allgemein im Falle des NaY(CU)-Zeoliths deutlich weniger Substanz für das ESR-Experiment im Hohlraumresonator zur Verfügung.

Abbildung 4.2 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der ESR-Spektren der KL(CU)- und KL(SC)-Zeolithe der Abbildung 4.1 (a) im Magnetfeldbereich von 2500–3600 G.

#### 4 CHARAKTERISIERUNG

Das ESR-Signal mit  $g_{\perp} = 2.065$ ,  $g_{\parallel} = 2.336$  und  $A_{\perp} = 21.6$  G,  $A_{\parallel} = 156$  G des KL(SC)-Zeoliths kann durch Vergleich der ESR-Parameter mit der Referenz [29] Kupfer-Verunreinigungen im Zeolith zugeordnet werden. Die Referenz [29] enthält Angaben zu ESR-Parametern von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, welche in der Kationenposition I' in den hexagonalen Prismen des Y-Zeoliths sitzen. Diese dienen der Verknüpfung der zehn Sodalithkäfige unter Bildung des Superkäfigs. Das ESR-Signal des KL(SC)-Zeoliths in Abbildung 4.2 wird daher  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in der Kationenposition A im Zentrum der hexagonalen Prismen (siehe Kapitel 2.1.1) des Zeoliths L zugeordnet.



**Abbildung 4.2:** Vergrößerter Ausschnitt der ESR-Spektren der KL(CU)/(SC)-Zeolithe der Abbildung 4.1 (a) im Magnetfeldbereich von 2500–3600 G.

Die Zeolithe L und Y besitzen neben den hexagonalen Prismen auch noch die Si-O- bzw. Al-O-12-Ring-Fenster mit einem Durchmesser von  $\approx 7$  Å als weiteres gemeinsames Strukturelement. Wie Abbildung 4.2 ebenfalls darstellt, enthält auch der KL(CU)-Zeolith Spuren von Kupfer-Verunreinigungen. Mittels Elementaranalyse kann kein Kupfer im KL(SC)/(CU)-Zeolith nachgewiesen werden, da die Kupfer-Konzentration offensichtlich unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Die Untersuchung mithilfe der Elementaranalyse ergibt für die einzelnen Zeolithe die weiteren Resultate:

KL(CU): Si/Al = 3.0 und K/Al = 0.98

KL(SC): Si/Al = 2.8 und K/Al = 0.98

NaY(CU): Si/Al = 2.3 [4]

## 4.2 Pt-Ionen

Die Pt-beladenen KL-Zeolithe (CU) und (SC) wurden beide durch den im Kapitel 3.1.2 beschriebenen wässrigen Ionenaustausch hergestellt. Hierbei tauschen die sich in der wässrigen Lösung befindlichen  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Komplexe gegen die in der Kationenposition D im Kanal des L-Zeoliths sitzenden  $\text{K}^+$ -Ionen aus. Nach dem Waschvorgang mit bidestilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  zur Ausschwemmung der  $\text{K}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen wird der ausgetauschte Zeolith im Trockenschrank getrocknet. Die folgende Calcination im  $\text{O}_2$ -Fluss dient der Entfernung des  $\text{H}_2\text{O}$  und der Zerstörung der Aminliganden der  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Komplexe. Abhängig von den Ausmaßen der jeweiligen Zeolithstruktur besteht die Möglichkeit der Migration der  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen aus den großen Käfig- oder Kanalstrukturen in angrenzende kleinere Strukturelemente wie hexagonale Prismen oder auch in die Sodalithkäfige wie beispielsweise im Y-Zeolith.

Die Zerstörung der Aminliganden (siehe Gleichung 4.1) kann bei erhöhter Temperatur zur sogenannten Autoreduktion der  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen (siehe Gleichung 4.2) und damit schon im Laufe der Calcination zur Agglomeration größerer Pt-Partikel führen (siehe Gleichung 4.6) [30].

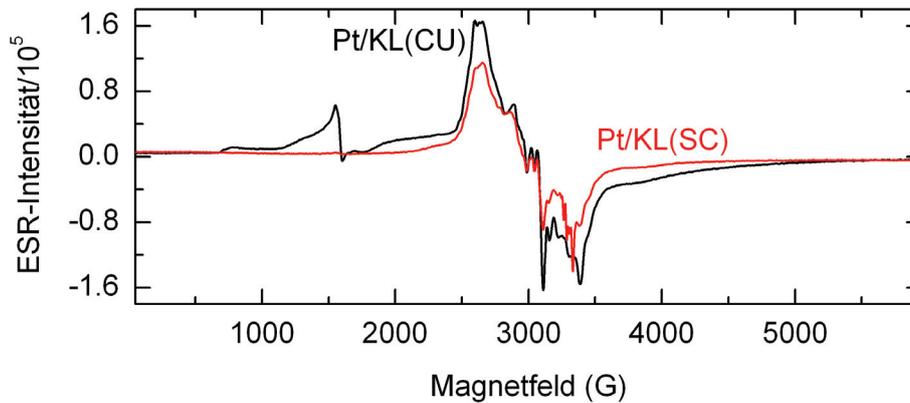


Die unerwünschte Autoreduktion lässt sich im Labormaßstab durch eine geringe Heizrate von 0.5 K/min auf die gewünschte Endtemperatur und einem hohen  $\text{O}_2$ -Durchfluss während der Calcination (siehe Kapitel 3.1.4) minimieren. Im industriellen Maßstab hingegen ist eine Durchführung unter diesen Bedingungen kaum realisierbar und so wird das Auftreten der Autoreduktion als unvermeidbar in Kauf genommen [30]. Die Calcination der Pt-Zeolithe bei einer Endtemperatur von  $>573$  K führt überwiegend zu diamagnetischen und damit ESR-inaktiven  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen [31].

Abbildung 4.3 zeigt die ESR-Spektren des mit  $\text{O}_2$ -Gas calcinierten 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeoliths und des 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeoliths. Die ESR-Signale im Magnetfeldbereich von etwa 2500–3500 G können durch Vergleich der  $g$ -Faktoren und der Aufspaltungsmuster mit Referenz [32] den paramagnetischen  $\text{Pt}^+$ - und  $\text{Pt}^{3+}$ -Ionen

#### 4 CHARAKTERISIERUNG

nen zugeordnet werden. Die  $g$ -Faktoren sind deutlich größer als  $g_e$  des freien Elektrons, wie das für Übergangsmetallionen mit ungepaarten Elektronen in einer mehr als halbvollen  $d$ -Schale zu erwarten ist [33].



**Abbildung 4.3:** ESR-Spektren der mit  $O_2$ -Gas calcinierten 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)- und 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolithe. Die ESR-Signale im Magnetfeldbereich von etwa 2500–3500 G stammen von den paramagnetischen  $Pt^+$ - und  $Pt^{3+}$ -Ionen. Beide ESR-Spektren wurden bei gleichen Einstellungen und  $T = 4.5$  K gemessen.

Die beiden Pt-Spezies  $Pt^+$  und  $Pt^{3+}$  sind aufgrund ihrer nicht klassischen Oxidationszustände von Pt eher ungewöhnlich. Durch doppelte Integration und dem Vergleich mit einem Standard lässt sich die Radikalkonzentration bestimmen. Die Berechnung führt zu dem Ergebnis, dass im Falle des Pt/KL(SC)-Zeoliths etwa 90% der Pt-Ionen in der klassischen Oxidationsstufe +2 und etwa 10% als  $Pt^+$ - und  $Pt^{3+}$ -Ionen vorliegen. Nach Akdogan *et al.* [32] hat das Si/Al-Verhältnis der Zeolithe entscheidende Auswirkung auf die Bildung und Stabilisierung solch nicht-klassischer Oxidationszustände. Mit zunehmender Aluminiumkonzentration und damit sinkendem Si/Al-Verhältnis wird die Entstehung der Oxidationsstufen +1 und +3 begünstigt. So wurden im NaX-Zeolith (Si/Al = 1.23) sowohl die Ionen  $Pt^+$  als auch  $Pt^{3+}$ , im NaY-Zeolith (Si/Al = 2.31) nur die  $Pt^+$ -Ionen und im NaUSY-Zeolith (Si/Al = 3) weder die  $Pt^+$ - noch die  $Pt^{3+}$ -Ionen nachgewiesen [32]. Die Zeolithe NaUSY und KL(CU)/(SC) haben jeweils ein Verhältnis von Si/Al  $\approx 3$  und damit die gleiche Polarität. Daran ist erkennbar, dass neben dem Si/Al-Verhältnis offensichtlich auch die Struktur der Zeolithe Einfluss auf die Bildung und Stabilisierung solch nicht-klassischer Pt-Oxidationszustände haben muss.

### 4.3 Pt<sub>13</sub>-Cluster

Dieser Abschnitt beinhaltet die umfassende Charakterisierung der im Zuge der H<sub>2</sub>-Reduktion (siehe Kapitel 3.1.5) gebildeten Pt-Cluster. Im Anschluss an die soeben diskutierte Calcination mit O<sub>2</sub>-Gas erfolgt die H<sub>2</sub>-Reduktion. Zu Beginn werden die Pt<sup>2+</sup>-Ionen zu Pt<sup>0</sup> zum Beispiel wie kommend reduziert



mit H<sup>+</sup>(Z) als Brønsted-Säurezentrum. Der weitere Verlauf der H<sub>2</sub>-Reduktion dient wie folgt der Bildung der Pt-Cluster und der dissoziativen H<sub>2</sub>-Chemisorption auf der Clusteroberfläche:

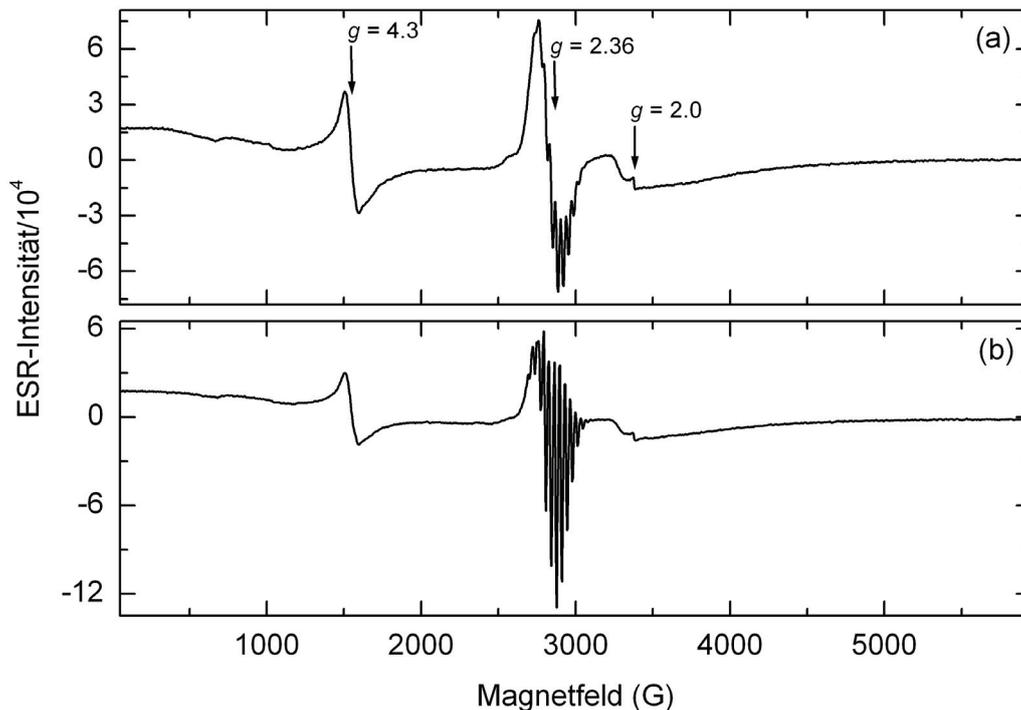


Abschließend bleibt festzuhalten, dass der entscheidende Schritt zur Entstehung der Pt-Cluster wohl während der Reduktion von statten geht, vorausgesetzt die unerwünschte Autoreduktion im Zuge der Calcination wird unterdrückt. Ausschlaggebend ist die Reduktion der Pt<sup>2+</sup>-Ionen, da die ungeladenen Pt<sup>0</sup>-Spezies im negativ geladenen Zeolithträger wesentlich mobiler sind.

#### 4.3.1 ESR-Spektroskopie

Abbildung 4.4 zeigt die ESR-Spektren des im Fluss mit O<sub>2</sub>-Gas calcinierten und reduzierten Pt/KL(CU)-Zeoliths. Die Reduktion wurde in (a) mit Wasserstoff und in (b) mit Deuterium durchgeführt. Neben den in kommerziellen Zeolithen üblichen Fe<sup>3+</sup>-Signalen bei  $g = 4.3$  und  $g = 2.0$  (siehe Kapitel 4.1) wurde ein Multiplett bei  $g = 2.36$  beobachtet. Das ESR-Multiplett kann aus folgenden Gründen eindeutig einer Pt-Spezies zugeordnet werden. Einerseits ist der bestimmte  $g$ -Faktor mit  $g = 2.36$  deutlich größer als  $g_e$  des freien Elektrons, wie das für Übergangsmetallionen mit ungepaarten Elektronen in einer mehr als halbgefüllten d-Schale zu erwarten ist [33].

#### 4 CHARAKTERISIERUNG



**Abbildung 4.4:** ESR-Spektrum des 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeoliths nach Reduktion mit Wasserstoff (a) oder mit Deuterium (b). Beide Spektren wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K aufgenommen.

Andererseits stützt eine Vielzahl experimenteller Belege diese These. So ist dieses Multiplett ohne Ionenaustausch von  $K^+$  gegen  $Pt(NH_3)_4^{2+}$  gar nicht zu beobachten. Des Weiteren ist die ESR-Intensität des Multipletts von der Pt-Beladung des KL(CU)-Zeoliths abhängig (siehe Abbildung 4.5). Experimente von Schmauke *et al.* [34] mit bestimmter Pt-Isotopenzusammensetzung beweisen zusätzlich die Verbindung zwischen dem Multiplett und der Pt-Spezies. Ein Beitrag der  $K^+$ -Ionen zur Hyperfeinstruktur des Multipletts konnte von Schmauke ebenfalls ausgeschlossen werden, da die Pt-beladenen Zeolithe LiL, NaL und KL zum selben ESR-Spektrum führen [34].

Ein Vergleich der ESR-Spektren der Abbildung 4.4 zeigt für das ESR-Multiplett des im  $D_2$ -Fluss reduzierten Pt/KL(CU)-Zeoliths eine Verringerung der Linienbreite. Dies deutet darauf hin, dass neben der aufgelösten  $^{195}Pt$ -Hyperfeinaufspaltung noch eine unaufgelöste Protonen- bzw. Deuteronen-Hyperfeinaufspaltung vorhanden ist. Die Ursache dieses Effekts liegt in der Tatsache begründet, dass das magnetische Moment des Deuterons etwa um den Faktor 6.5 kleiner ist als das des Protons. Daraus folgt, dass die Protonen-Hyperfeinaufspaltung etwa um den Faktor 6.5 größer ist als die Deuteronen-Hyperfeinaufspaltung. Somit führen Protonen in der Umge-

bung eines ungepaarten Elektrons zu einer größeren inhomogenen Linienverbreiterung als es bei Deuteronen der Fall ist [34].

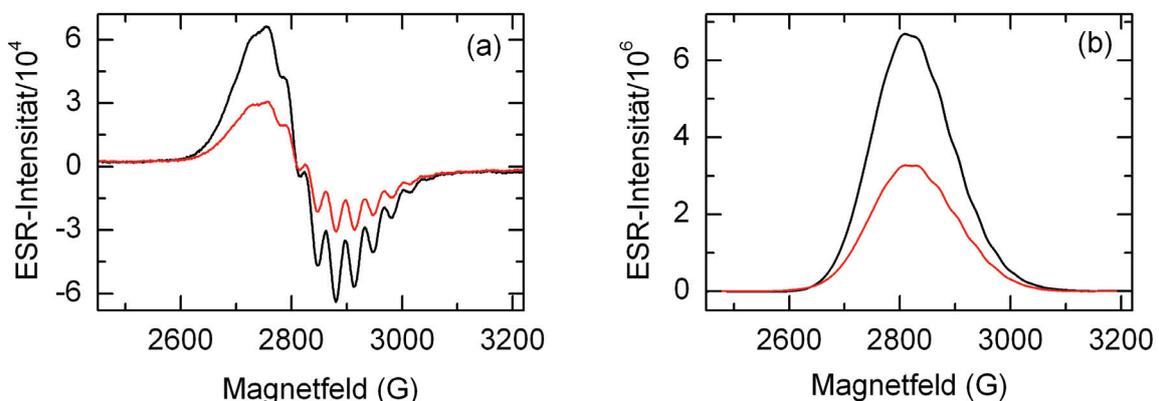
Der Ionenaustausch zwischen  $K^+$  und  $Pt(NH_3)_4^{2+}$  wurde überwiegend so berechnet, dass bei vollständigem Verlauf eine Pt-Beladung von 6 Gew.% im KL-Zeolith resultieren würde. Die elementaranalytische Untersuchung ergab für die Zeolithe KL(CU) und KL(SC) folgende Ergebnisse:

KL(CU): 5.3 Gew.% Pt, Si/Al = 3.0 und K/Al = 0.72

KL(SC): 5.5 Gew.% Pt, Si/Al = 2.8 und K/Al = 0.73

Offensichtlich verläuft der Ionenaustausch nicht vollständig. Die Erniedrigung des Verhältnisses K/Al = 0.98 im KL-Zeolith (siehe Kapitel 4.1) auf etwa K/Al = 0.72 im Pt/KL-Zeolith ist ebenfalls Beleg des erfolgten Pt-Austauschs. Im weiteren Verlauf der Auswertung werden die elementaranalytischen Resultate bei den Experimenten entsprechend aufgeführt.

Die ESR-Spektren der Abbildung 4.5 (a) zeigen den vergrößerten Ausschnitt der  $H_2$ -reduzierten Pt/KL(CU)-Zeolithe mit einer Pt-Beladung von 5.3 Gew.% (schwarzes Multipllett) und 3.4 Gew.% (rotes Multipllett). Offensichtlich ist die Hyperfeinstruktur des Multiplletts unabhängig von der Pt-Beladung. In Abbildung 4.5 (b) sind die beiden zugehörigen Absorptionssignale der ESR-Spektren mit 5.3 Gew.% Pt (schwarz) und 3.4 Gew.% Pt (rot) dargestellt.



**Abbildung 4.5:** Vergrößerter Ausschnitt der ESR-Spektren der mit  $H_2$ -Gas reduzierten Pt/KL(CU)-Zeolithe (a) sowie der zugehörigen Absorptionssignale (b) mit einer Pt-Beladung von 5.3 Gew.% (schwarz) und 3.4 Gew.% (rot). Beide ESR-Spektren wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K gemessen.

#### 4 CHARAKTERISIERUNG

Ferner bleibt festzuhalten, dass das 1. Integral des jeweiligen Pt-Multipletts zu einem mathematisch korrekten Absorptionssignal führt. Das deutet daraufhin, dass den ESR-Signalen nur eine definierte Pt-Spezies zugrunde liegt. Das 2. Integral des ESR-Multipletts des 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeoliths und der Vergleich mit einem Standard führt zu einer Spinanzahl von  $2.81 \cdot 10^{15}$  Spins. Für das ESR-Multiplett des 3.4 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeoliths wurde eine Spinanzahl von  $1.45 \cdot 10^{15}$  Spins errechnet. Somit entspricht das ESR-Signal des mit 3.4 Gew.% beladenen Pt/KL(CU)-Zeoliths etwa 52% der Spins der mit 5.3 Gew.% beladenen Pt/KL(CU)-Probe.

Die Multiplett-Signale der Pt-Spezies in den ESR-Spektren der Abbildung 4.4 lassen keine Verteilung mehrerer Hyperfeinaufspaltungen erkennen. Dies spricht dafür, dass die beobachteten Multiplett-Signale bei etwa  $g = 2.36$  nur einem Cluster mit wohl definierter Struktur zuzuordnen sind. Das Multiplett muss somit als eine Überlagerung der Spektren von Pt-Clustern betrachtet werden, die sich nur in der Anzahl von  $^{195}\text{Pt}$  ( $I = 1/2$ ) und den anderen Pt-Isotopen (alle  $I = 0$ ) unterscheiden, ansonsten aber völlig identisch sind (siehe Abbildung 4.6). Die Verteilung der einzelnen Cluster mit bestimmter Isotopenzusammensetzung und damit die Gewichtung der einzelnen Spektren ergibt sich aus der Statistik gemäß [34]:

$$\binom{N}{K} p_0^{N-K} p_{1/2}^K \quad \text{mit} \quad (4.7)$$

N: Anzahl der Pt-Kerne in einem Cluster

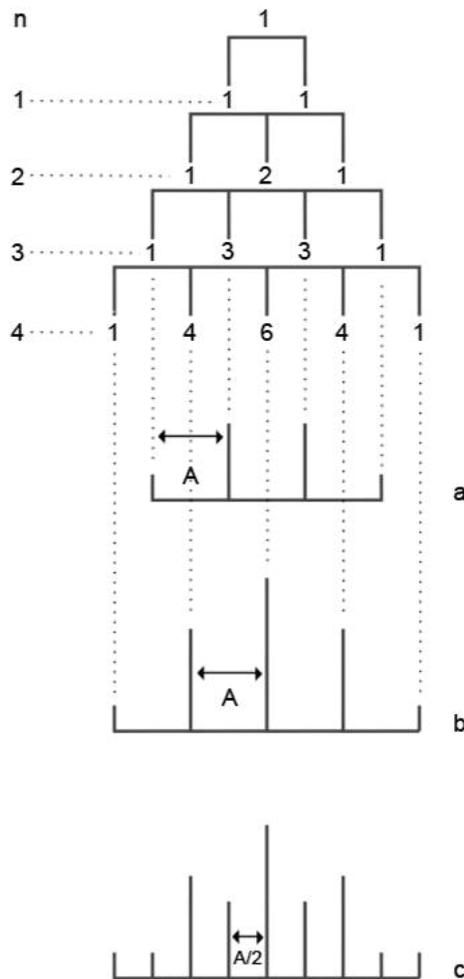
K: Anzahl der  $^{195}\text{Pt}$ -Kerne mit  $I = 1/2$

$p_0$ : Häufigkeit für einen Kern mit  $I = 0$

$p_{1/2}$ : Häufigkeit für einen Kern mit  $I = 1/2$ .

Bei Clustern mit ungerader Anzahl von  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen erhält man Abbildung 4.6 (a) zufolge eine gerade Anzahl an Multiplett-Linien, die in erster Ordnung allesamt durch die Hyperfeinaufspaltung  $A^{\text{Pt}}$  voneinander getrennt sind. Wie Abbildung 4.6 (b) weiterhin zeigt erhält man für einen Cluster mit gerader Anzahl von  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen ein Spektrum mit ungerader Anzahl an Multiplett-Linien. Beidseits der zentralen Multiplett-Linie findet man Linien, die ebenfalls durch die Hyperfeinaufspaltung  $A^{\text{Pt}}$  voneinander getrennt sind. Abbildung 4.6 (c) zufolge liefert die Überlagerung von Spek-

tren mit ungerader und gerader Anzahl von  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen ein Gesamtspektrum, in welchem die Linien durch die Hälfte der Hyperfeinaufspaltung  $A^{\text{Pt}}/2$  voneinander getrennt sind.



**Abbildung 4.6:** (a) Spektrum für ein Cluster mit ungerader Anzahl (3) von  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen und (b) für ein Cluster mit gerader Anzahl (4) von  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen. In den Spektren (a) und (b) sind die Multipllett-Linien durch die Hyperfeinaufspaltung  $A^{\text{Pt}}$  voneinander getrennt. (c) Überlagerung der Spektren (a) und (b) zum Gesamtspektrum. In diesem sind die Multipllett-Linien durch die Hälfte der Hyperfeinaufspaltung  $A^{\text{Pt}}/2$  voneinander getrennt [3].

Um die Zuordnung der in Abbildung 4.4 dargestellten ESR-Spektren zu einem Pt-Cluster mit definierter Größe zu beweisen, wurden in der Arbeit von Schmauke *et al.* [34] ESR-Spektren von Proben mit angereichertem  $^{194}\text{Pt}$  ( $I = 0$ ) und  $^{195}\text{Pt}$  ( $I = 1/2$ ) hergestellt, gemessen und erfolgreich simuliert. So wurden für Pt/KL(CU)-Proben, die

#### 4 CHARAKTERISIERUNG

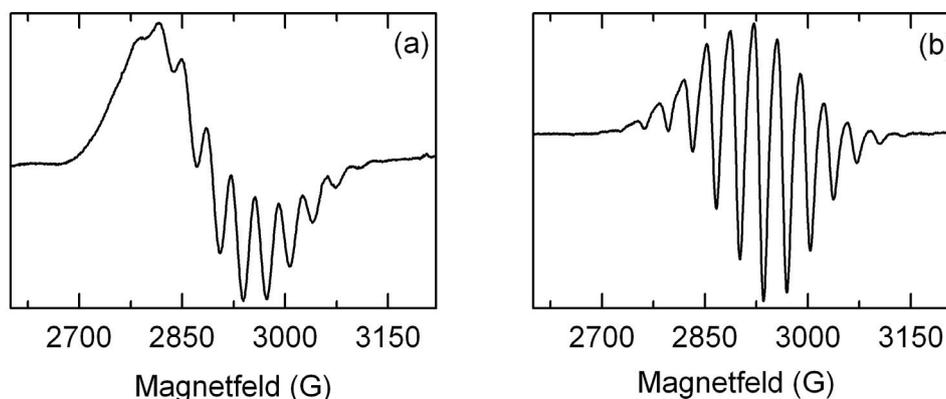
mit  $^{195}\text{Pt}$  angereichert waren, mehr Multiplett-Linien erhalten als für Pt/KL(CU)-Proben mit natürlicher Pt-Isotopenzusammensetzung. Platin besitzt wie folgt von Natur aus fünf stabile Isotope:  $^{192}\text{Pt}$  ( $I = 0$ ): 0.79%,  $^{194}\text{Pt}$  ( $I = 0$ ): 32.9%,  $^{195}\text{Pt}$  ( $I = 1/2$ ): 33.8%,  $^{196}\text{Pt}$  ( $I = 0$ ): 25.3% und  $^{198}\text{Pt}$  ( $I = 0$ ): 7.2%. Dieses Ergebnis deckt sich aufgrund der erhöhten Wahrscheinlichkeit, dass ein Cluster eine größere Anzahl an  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen enthält, mit der Erwartung. Derselbe Effekt in umgekehrter Richtung konnte auch im ESR-Spektrum von Pt/KL(CU)-Proben beobachtet werden, welche mit  $^{194}\text{Pt}$ -Kernen angereichert waren und zu einer verringerten Anzahl an ESR-Linien im Spektrum führten.

Alle Simulationen in dieser Arbeit wurden mit dem in Kapitel 3.2.2 eingeführten Programm durchgeführt. Die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wurde für 12 äquivalente Pt-Kerne, einem anisotropen  $g$ -Tensor und einer isotropen Pt-Hyperfeinkopplungskonstanten von  $A_{\text{iso}} \approx 68.1$  G erhalten. Die simulierten ESR-Spektren inklusive der zugehörigen und exakten ESR-Parameter finden sich in Kapitel 5.3. Diese geben auch einen vertieften Einblick in den Zusammenhang zwischen der Wasserstoffbedeckung auf der Pt-Clusteroberfläche und der  $g$ -Anisotropie im ESR-Spektrum.

Die bisherigen Resultate lassen den Schluss zu, dass es sich bei der beobachteten Pt-Spezies um einen  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster mit ikosaedrischer oder kuboktaedrischer Struktur handelt. Das Vorliegen einer einzigen Spezies kann mit der in der Chemie häufig auftretenden besonderen Stabilität bestimmter geometrischer Körper erklärt werden. So besitzen die Körper mit sogenannten magischen Zahlen aus geometrischen und elektronischen Gründen eine besondere Stabilität [2].  $\text{Pt}_{13}$  stellt einen der kleinsten magischen Cluster dar, wobei ein zentraler Pt-Kern von einer ikosaedrischen oder kuboktaedrischen Hülle aus 12 äquivalenten Pt-Kernen umgeben ist. Watari und Ohnishi studierten die elektronische Struktur von  $\text{Pt}_{13}$ -Clustern in Abhängigkeit ihrer Wasserstoffbedeckung mithilfe von DFT-Rechnungen [16], [18]. Diese führten zum Ergebnis, dass die Cluster eine Schalen-Struktur besitzen und daher starke Ähnlichkeit zu den vertrauten Atomorbitalen besteht. Dieses Konzept zum besseren Verständnis kleiner Metall-Cluster wurde bereits vorher von de Heer [35] eingeführt. Neukermans *et al.* [15] führten für einen ikosaedrischen  $\text{AlPb}_{12}^+$ -Cluster DFT-Rechnungen durch. Diese zeigten ebenfalls eine große Analogie zwischen den delokalisierten Molekülorbitalen des Clusters und den Atomorbitalen des Wasser-

stoffatoms. In diesem Fall verlaufen die von den p- und d-Atomorbitalen des Wasserstoffatoms bekannten Knotenebenen nicht durch den Atomkern, sondern entsprechend durch das Al-Zentrum des  $\text{AlPb}_{12}^+$ -Clusters (siehe Abbildung 2.5). Daher ist es sinnvoll kleine Metall-Cluster in Analogie zu Atomen zu betrachten, sogenannten „großen Atomen“ oder „Superatomen“ [17]. In Bezug auf das  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster erscheint es somit vernünftig anzunehmen, dass sich die gesamte Spindichte des Clusters über die auf seiner ikosaedrischen oder kuboktaedrischen Oberfläche sitzenden 12 äquivalenten Pt-Kerne verteilt. Der zentrale Pt-Kern besitzt keine nennenswerte Spindichte und ist somit ESR-inaktiv.

Zum Ende dieses Abschnitts sollen noch der Vollständigkeit halber die mit einem Bruker ElexSys-E680X-Spektrometer im cw-X-Band-Modus am Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg aufgenommenen ESR-Spektren der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster in Abbildung 4.7 präsentiert werden. Die Spektren dienen allein zur Verifikation der am hauseigenen Bruker EMX-Spektrometer gemessenen cw-X-Band-ESR-Spektren.



**Abbildung 4.7:** (a) ESR-Spektrum eines mit  $\text{H}_2$ -Gas reduzierten  $\text{Pt}/\text{KL}(\text{CU})$ -Zeoliths mit einer Pt-Beladung von 5.3 Gew.%. Die eingestrahlte Mikrowellenfrequenz hatte einen Wert von  $\nu = 9.67 \text{ GHz}$ . (b) ESR-Spektrum eines deuteriumbedeckten  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Clusters (5.3 Gew.% Pt) im  $\text{KL}(\text{CU})$ -Zeolith. Die eingestrahlte Mikrowellenfrequenz betrug  $\nu = 9.69 \text{ GHz}$ . Beide Spektren wurden bei einer Temperatur von 20 K gemessen. (Aufnahme durch R.-A. Eichel)

Die ESR-Parameter wie  $g$ -Faktoren und Hyperfeinkopplungskonstanten  $A^{\text{Pt}}$  sowie die Aufspaltungsmuster der ESR-Signale der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ - und  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Cluster stimmen

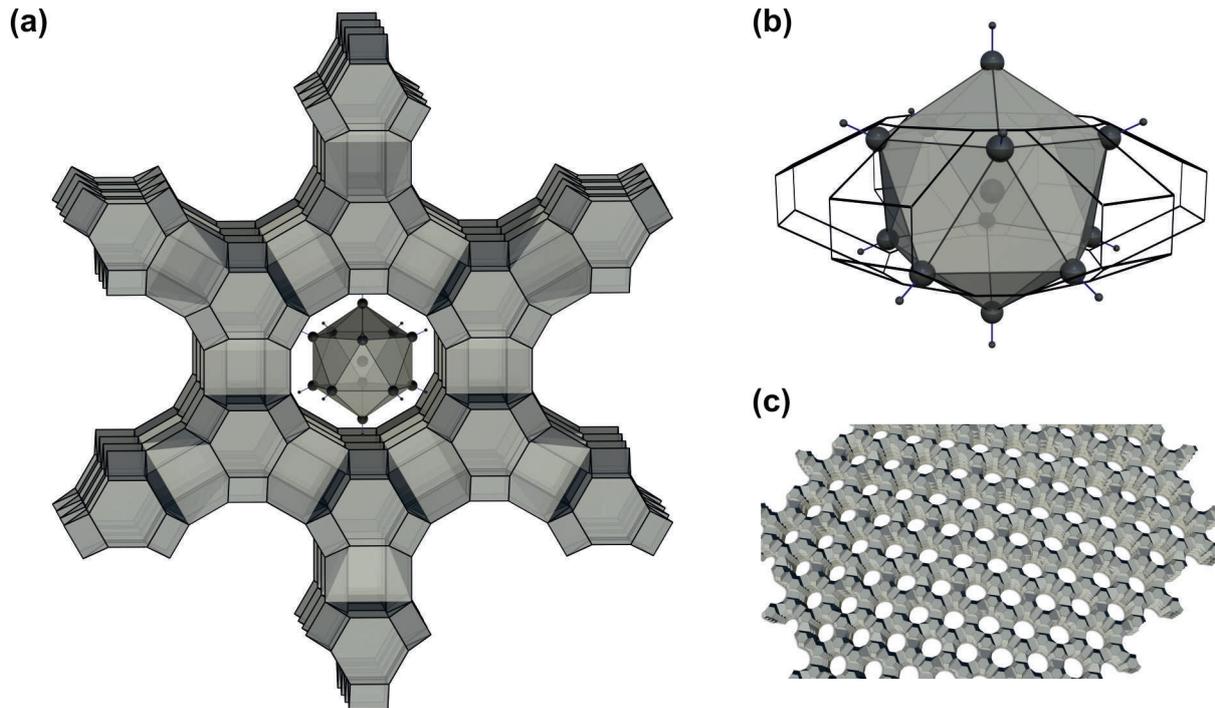
## 4 CHARAKTERISIERUNG

gut überein. Abbildung 4.7 (a) zeigt das ESR-Spektrum eines mit  $H_2$ -Gas reduzierten 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeoliths. In der Abbildung 4.7 (b) ist das ESR-Signal eines deuteriumbedeckten  $Pt_{13}D_x$ -Clusters (5.3 Gew.% Pt) im KL(CU)-Zeolith dargestellt. Die  $Pt_{13}D_x$ -Cluster wurden dem in Kapitel 3.1.6 beschriebenen  $H_2 / D_2$ -Isotopenaustausch unterzogen (siehe auch Kapitel 5.4).

### 4.3.2 Lokalisierung der $Pt_{13}$ -Cluster im KL-Zeolith

Als wahrscheinlichste Aufenthaltsorte der  $Pt_{13}$ -Cluster im KL-Zeolith kommen dessen charakteristische Kanäle in Frage. So sind die in den Kanälen sitzenden  $K^+$ -Ionen der Position D als einzige Kationen bereits bei Raumtemperatur ohne weiteres gegen die  $Pt(NH_3)_4^{2+}$ -Komplexe austauschbar. Des Weiteren bieten von den Ausmaßen der Strukturelemente des KL-Zeoliths her gesehen nur die Kanalkäfige genügend Platz für die  $Pt_{13}$ -Cluster. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen der  $^{129}Xe$ -NMR-Messungen von Cho *et al.* [36]. Diese lokalisierten den Aufenthaltsort der kleinen Pt-Cluster mit einer KZ(Pt–Pt)  $\approx 4$  aufgrund der chemischen Verschiebung innerhalb der eindimensionalen charakteristischen Kanäle des KL-Zeoliths.

Abbildung 4.8 (a) zeigt als Skizze ein ikosaedrisches  $Pt_{13}H_{12}$ -Cluster im Kanal des KL-Zeoliths. Eine korrekt dimensionierte Darstellung eines ikosaedrischen  $Pt_{13}H_{12}$ -Clusters im elliptischen Kanalkäfig des KL-Zeoliths findet sich in Abbildung 4.8 (b). Das  $Pt_{13}$ -Cluster (ohne Wasserstoff) hat einen Durchmesser von  $\approx 8 \text{ \AA}$ , entsprechend drei Bindungslängen Pt–Pt  $\approx 2.7 \text{ \AA}$  [19]. Wie Abbildung 4.8 (b) anschaulich wiedergibt, stößt das  $Pt_{13}$ -Cluster im Bereich der Si-O- bzw. Al-O-12-Ring-Fenster (Durchmesser ca.  $7.1 \text{ \AA}$ ) an die Grenzen des elliptischen Kanalkäfigs (Durchmesser an der breitesten Stelle  $\approx 13 \text{ \AA}$ , Höhe  $\approx 4.5 \text{ \AA}$ ). Darüber hinaus ist zu bedenken, dass die Größe des Clusters stark von seiner chemisorbierten Wasserstoffbedeckung abhängig ist, wie EXAFS-Messungen am Ende dieses Kapitels bestätigen. Jedes hinzukommende H-Atom zieht Elektronendichte aus den Pt–Pt-Bindungen ab und führt zu einer Verlängerung der Bindungen und folglich zu einer Vergrößerung des Clusters. Daher kann davon ausgegangen werden, dass im Falle des KL-Zeoliths eine starke Wechselwirkung zwischen Pt-Cluster und Zeolith vorliegt. Der Einfluss des Zeoliths auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Pt-Cluster ist somit nicht zu unterschätzen.

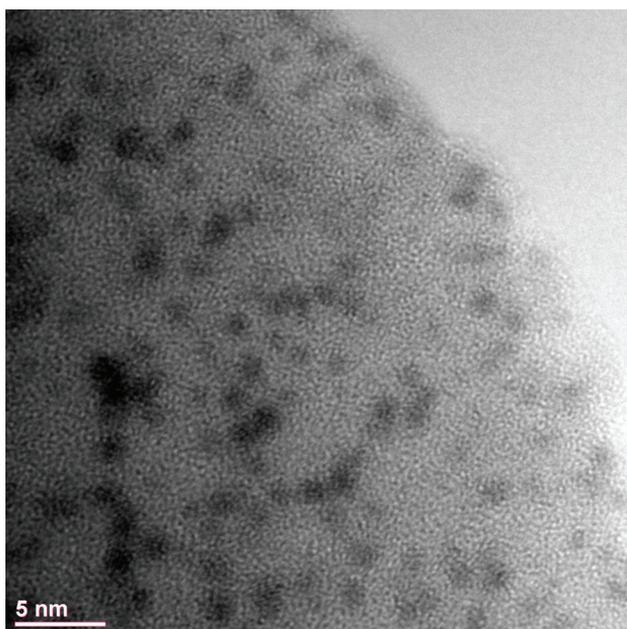


**Abbildung 4.8:** (a) Skizze eines ikosaedrischen  $Pt_{13}H_{12}$ -Clusters im Kanal eines KL-Zeoliths. (b) Korrekt dimensionierte Darstellung eines ikosaedrischen  $Pt_{13}H_{12}$ -Clusters im elliptischen Kanalkäfig des KL-Zeoliths. (c) Anschauliche Abbildung der charakteristischen Kanalstruktur und hexagonalen Symmetrie des KL-Zeoliths.

Wie Liu *et al.* [19] ausführte, bilden sich die  $Pt_{13}$ -Cluster im NaY-Zeolith im Zuge der  $H_2$ -Reduktion am ehesten in den im Durchmesser ca. 13 Å grossen Superkäfigen. Diese bieten den Pt-Clustern ausreichend Platz und folglich sollte der Einfluss des NaY-Zeoliths auf die Eigenschaften der  $Pt_{13}$ -Cluster eher marginal sein. Im weiteren Verlauf der Arbeit sind Trägereffekte der KL- und NaY-Zeolithe auf die Eigenschaften der  $Pt_{13}$ -Cluster von fundamentaler Bedeutung. Über den Ladungszustand der  $Pt_{13}$ -Cluster lässt sich wenig Konkretes sagen. Ein negativ geladener Cluster erscheint aufgrund der Coulomb-Abstoßung mit dem negativ geladenen Zeolithgerüst als eher unwahrscheinlich. Aus Gründen der Elektroneutralität spricht vieles, wenn überhaupt, für einen positiv geladenen  $Pt_{13}$ -Cluster. Der  $Pt_{13}$ -Cluster kann durchaus auch neutral sein, da der Ladungsausgleich der  $AlO_4^-$ -Stellen im Zeolith im Laufe der  $H_2$ -Reduktion und Bildung der Cluster aus den  $Pt^{2+}$ -Ionen auf Protonen  $H^+$  übergeht. Abbildung 4.8 (c) zeigt sehr anschaulich die charakteristische Kanalstruktur und hexagonale Symmetrie des KL-Zeoliths.

### 4.3.3 HRTEM und EXAFS

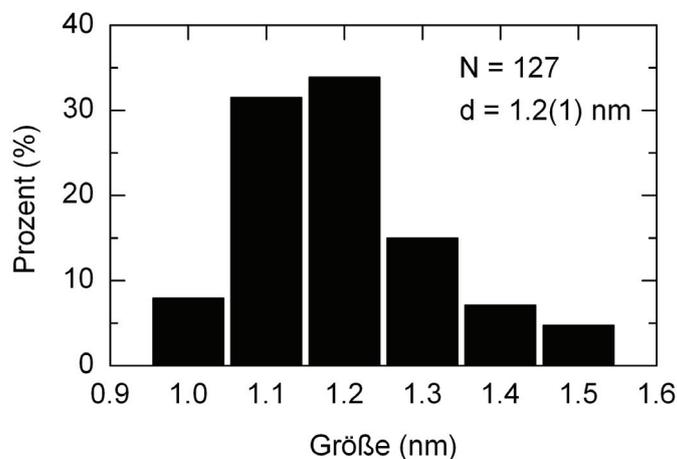
Abbildung 4.9 zeigt die HRTEM-Aufnahme eines mit  $H_2$ -Gas reduzierten 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeoliths. Diese Pt-Beladung entspricht durchschnittlich einem  $Pt_{13}$ -Cluster in jedem 18. Kanalkäfig im KL-Zeolith und einem  $Pt_{13}$ -Cluster in jedem 28. Superkäfig im NaY-Zeolith. Die überwiegend gleichmäßige Verteilung der Pt-Cluster (schwarze Punkte) in Abbildung 4.9 ist deutlich zu erkennen. Des Weiteren ist der Aufnahme zu entnehmen, dass es sich bei den Pt-Clustern tatsächlich um sehr kleine Teilchen in der Größenordnung von ca. 1 nm handelt. Die unterschiedliche Schattierung der schwarzen Punkte lässt sich dadurch erklären, dass sich bei der Aufnahme die  $Pt_{13}$ -Cluster in verschiedenen Ebenen von Kanälen (siehe (c) in Abbildung 4.8) befinden. Informationen zur Probenvorbereitung zur HRTEM-Aufnahme sind dem Kapitel 3.7 zu entnehmen.



**Abbildung 4.9:** HRTEM-Aufnahme eines  $H_2$ -reduzierten und mit 5.3 Gew.% Pt beladenen KL(CU)-Zeoliths. Die Pt-Cluster (schwarze Punkte) haben im Durchschnitt eine Größe von ca. 1 nm und sind überwiegend gleichmäßig verteilt und deutlich zu erkennen. (Aufnahme durch F. Phillipp)

Die Verteilung der Pt-Partikelgrößen für das Histogramm in Abbildung 4.10 wurde aus den Intensitätsprofilen einer Reihe von fünf HRTEM-Aufnahmen mithilfe der Software Digital Micrograph™ bestimmt. Aus diesen fünf Aufnahmen wurden insgesamt

127 Pt-Teilchen ausgewertet und die durchschnittliche Größe der Pt-Cluster zu einem Wert von  $d = 1.2(1)$  nm berechnet.



**Abbildung 4.10:** Histogramm der Pt-Partikelgrößen bestimmt aus den Intensitätsprofilen einer Reihe von fünf HRTEM-Aufnahmen. Insgesamt wurden 127 Pt-Partikel ausgewertet und die durchschnittliche Größe der Pt-Cluster zu  $d = 1.2(1)$  nm bestimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch EXAFS-Experimente zweier KL(CU)-Zeolithproben mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung in Abhängigkeit ihrer Wasserstoffbedeckung durchgeführt. Eine der Proben wurde bei 573 K für 3 Stunden vollständig desorbiert. Dieses Verfahren (siehe Kapitel 5) stellt sicher, dass auf der Oberfläche der Pt<sub>13</sub>-Cluster kein chemisorbierter Wasserstoff verbleibt. Die andere Probe enthielt im H<sub>2</sub>-Fluss bei 1 bar reduzierten Pt/KL(CU)-Zeolith, was einer maximalen Wasserstoffbedeckung der Pt<sub>13</sub>-Cluster entspricht. Die beiden Proben stellen somit Extremzustände im Hinblick auf die Wasserstoffbedeckung der Pt<sub>13</sub>-Cluster dar. Tabelle 4.1 enthält die EXAFS-Resultate für die beiden 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithproben. Ein 2-Schalen-Modell bestehend aus einem Pt–O- und einem Pt–Pt-Beitrag führte für beide Proben zur besten Annäherung an die experimentellen Daten. Weitere Details zur EXAFS-Auswertung und die entsprechenden EXAFS-Fits sind der Referenz [26] zu entnehmen. Tabelle 4.1 belegt eindeutig den Zusammenhang zwischen der Wasserstoffbedeckung der Pt<sub>13</sub>-Cluster und der Pt–Pt-Bindungslänge. Die H<sub>2</sub>-reduzierten Pt<sub>13</sub>-Cluster haben eine Pt–Pt-Bindungslänge von 2.70 Å, die vollständig H<sub>2</sub>-desorbierten Cluster hingegen nur eine Pt–Pt-Bindungslänge von 2.59 Å.

#### 4 CHARAKTERISIERUNG

**Tabelle 4.1:** EXAFS-Ergebnisse der beiden 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithproben: Koordinationszahl KZ, Rückstreuer-Distanz R und Debye-Waller-Faktor  $\sigma$ .<sup>†</sup>

Probe	Zustand	KZ	R(Rs)/Å	$\sigma/10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$
H <sub>2</sub> -reduziert	I	Pt–O 1.0±0.1	2.60±0.02	2±0.2
		Pt–Pt 5.5±0.6	2.70±0.02	15±1.5
H <sub>2</sub> -desorbiert	IV, V	Pt–O 1.8±0.1	2.52±0.02	2±0.2
		Pt–Pt 4.3±0.6	2.59±0.02	13±1.3

<sup>†</sup> Messung und Auswertung durch M. Bauer.

Die Bindungslängen stimmen unter Berücksichtigung der Clustergröße gut mit den Daten in Referenz [37] überein. Auch die EXAFS-Messungen stützen die Ergebnisse der ESR (Pt<sub>13</sub>-Cluster) und der HRTEM-Aufnahme und erbringen letztlich mithilfe der Koordinationszahlen die Bestätigung dafür, dass es sich bei den Pt-Clustern um sehr kleine Teilchen handelt. Für die H<sub>2</sub>-reduzierte Pt/KL(CU)-Zeolithprobe ergibt sich eine Koordinationszahl KZ(Pt–Pt) = 5.5 in sehr guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von 5.5 für einen idealen 13-atomigen Kuboktaeder. Liu *et al.* [38] bestimmten die Koordinationszahl einer Pt/NaY(CU)-Probe zu KZ(Pt–Pt) = 5.4. Die Existenz einer signifikanten Fraktion größerer Pt-Partikel lässt sich ausschließen, da diese enormen Einfluss auf die KZ der ersten Pt-Schale hätte und zu größeren Werten führen würde [39]. Das Auftreten von Pt-Clustern ist auch den XANES-Spektren in Referenz [26] zu entnehmen.

Tabelle 4.1 zeigt des Weiteren, dass die vollständige H<sub>2</sub>-Desorption bei 573 K für 3 Stunden mit strukturellen Veränderungen in der Pt/KL(CU)-Probe einhergeht. So nimmt die KZ(Pt–Pt) der H<sub>2</sub>-reduzierten Pt/KL(CU)-Probe vom Wert 5.5 um etwa 20% auf die KZ(Pt–Pt) = 4.3 der H<sub>2</sub>-desorbierten Probe ab. Dieser Sachverhalt steht in Einklang mit der Vorhersage einer bedeckungsabhängigen Umstrukturierung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-geträgerten Pt-Clustern in der Referenz [40]. Im Zuge einer Umstrukturierung ist durchaus denkbar, dass sich die Pt-Cluster der Form des elliptischen Kanal-käfigs etwas anpassen.

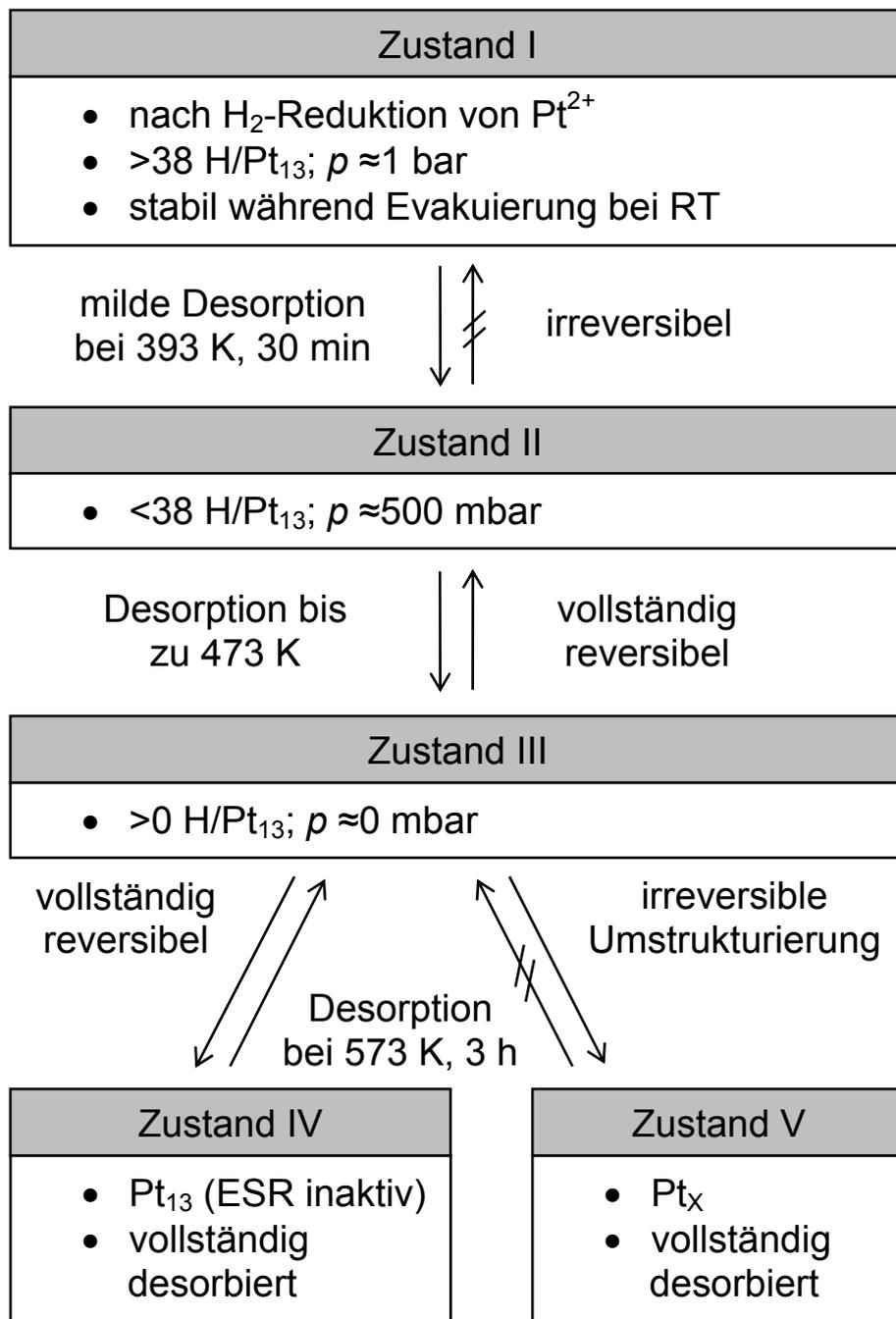
## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Experimente

### 5.1 Zustandsschema

Schema 5.1 gibt einen systematischen Überblick über die verschiedenen Zustände der Pt<sub>13</sub>-Cluster in Abhängigkeit ihrer Wasserstoffbedeckung (H/Pt<sub>13</sub>) unter Angabe des entsprechenden Gleichgewichtsdrucks  $p$ . Die Pfeile symbolisieren H<sub>2</sub>-Desorption (↓) und -Readsorption (↑) der Pt<sub>13</sub>-Cluster. Nähere Informationen zum Verfahren der Desorption und Readsorption sind den Kapiteln 3.1.7 und 3.1.8 sowie direkt dem Schema 5.1 zu entnehmen. Die folgende Anmerkung soll dem besseren Verständnis des Schemas dienen. Der Zustand I umfasst die im Anschluss an die O<sub>2</sub>-Calcination im Laufe der H<sub>2</sub>-Reduktion der Pt<sup>2+</sup>-Ionen gebildeten Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster und ist somit Ausgangspunkt aller Proben. Des Weiteren entspricht der Zustand I der maximalen Wasserstoffbedeckung auf der Oberfläche der ikosaedrischen oder kuboktaedrischen Pt<sub>13</sub>-Cluster. Das Zustandsschema 5.1 ist Grundlage zum besseren Verständnis der folgenden Auswertung und wird daher zu Beginn des Kapitels 5 eingeführt. Es beinhaltet wichtige Informationen in kompakter Form und dient als Leitfaden.

## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE

**Schema 5.1:** Systematische Übersicht über die verschiedenen Zustände der Pt<sub>13</sub>-Cluster in Abhängigkeit ihrer Wasserstoffbedeckung ( $H/Pt_{13}$ ) unter Angabe des entsprechenden Gleichgewichtsdrucks  $p$ . Die Pfeile symbolisieren H<sub>2</sub>-Desorption ( $\downarrow$ ) und -Readsorption ( $\uparrow$ ) der Pt<sub>13</sub>-Cluster. Dieses Zustandsschema ist Grundlage zum besseren Verständnis der folgenden Auswertung und beinhaltet wichtige Informationen in kompakter Form.

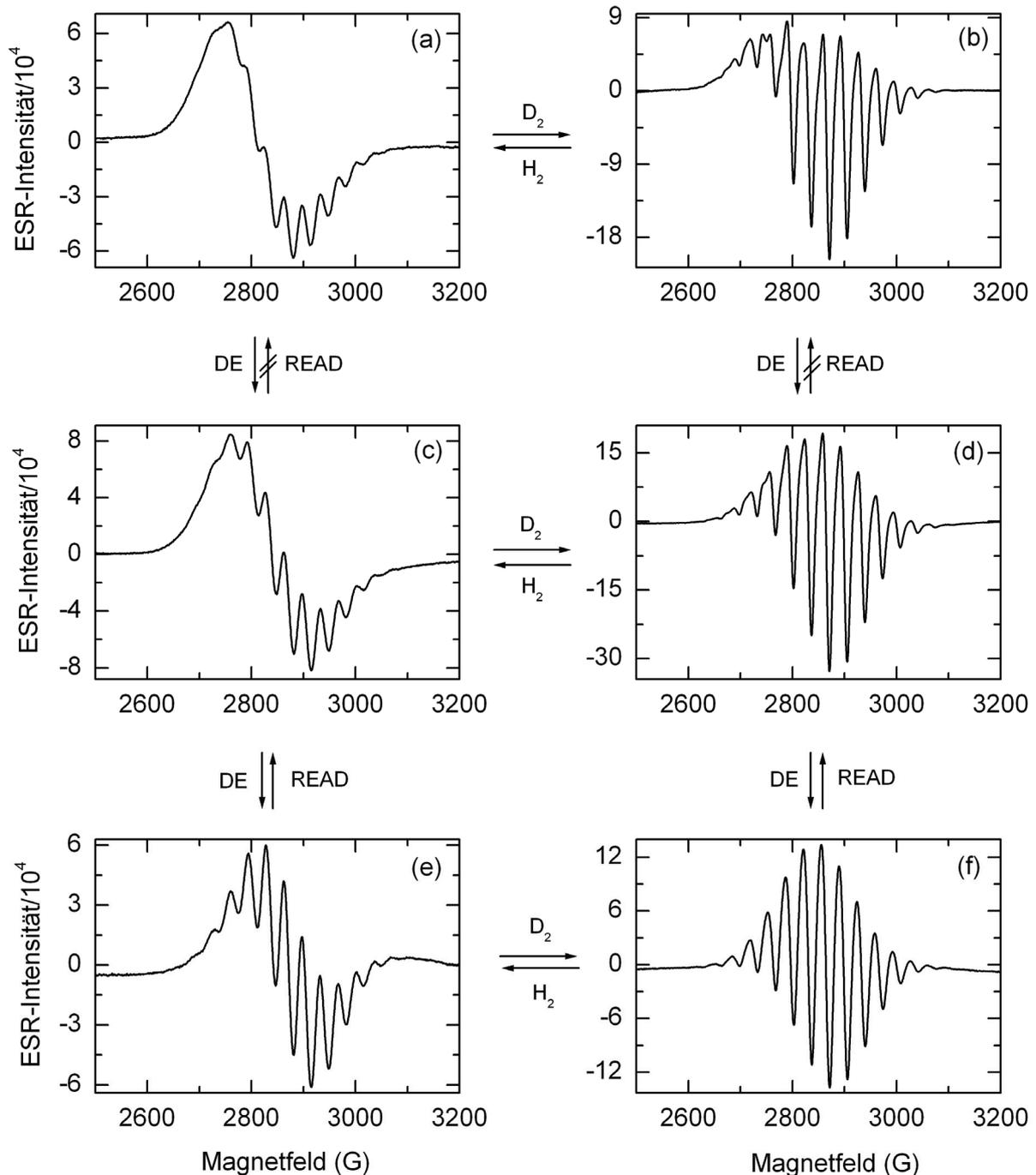


## 5.2 Desorption

### 5.2.1 Verhalten der Pt<sub>13</sub>-Cluster

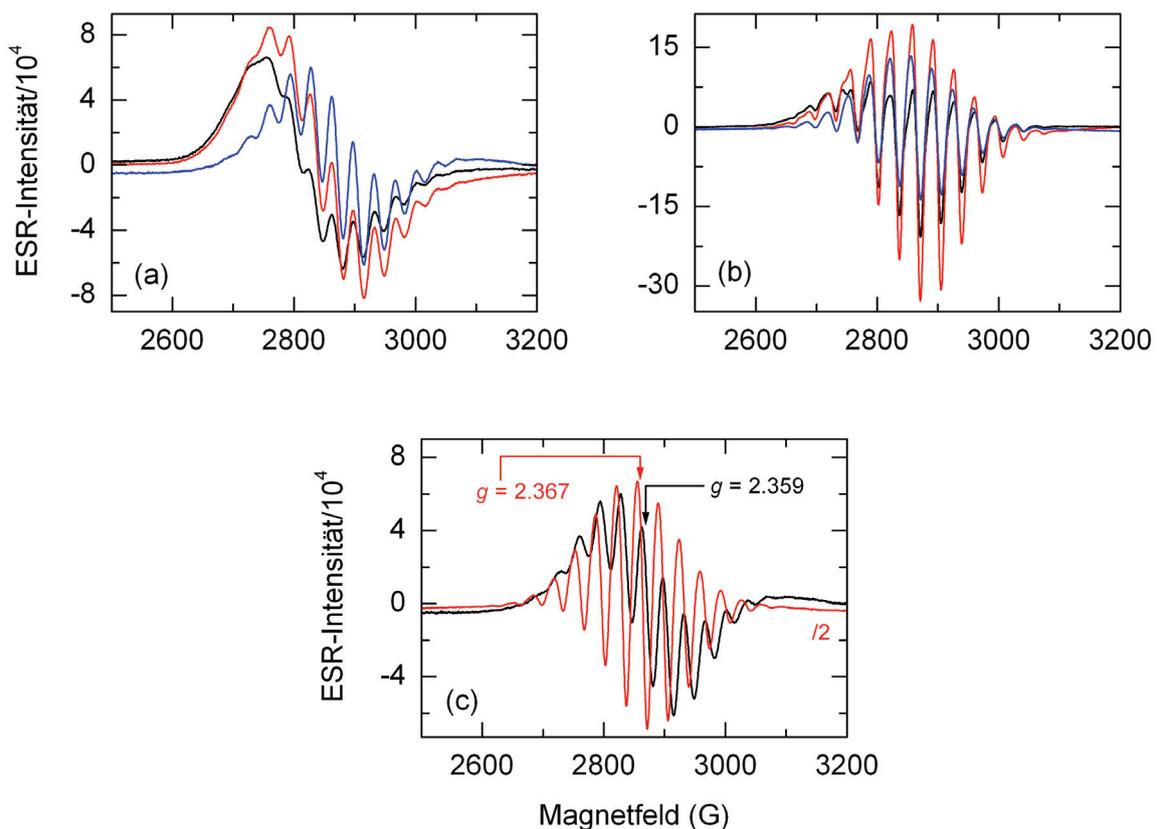
Abbildung 5.1 veranschaulicht den Kreislauf der H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Desorption (DE), -Readsorption (READ) und des -Isotopenaustauschs zwischen den Zuständen der Pt<sub>13</sub>-Cluster I (a, b), II (c, d) und III (e, f). Wie den ESR-Spektren der Abbildung 5.1 zu entnehmen ist, hat die Menge der H/D-Bedeckung auf der Clusteroberfläche großen Einfluss auf das Erscheinungsbild der Pt<sub>13</sub>-Clustersignale. Die H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Desorption führt zu einer Änderung in der elektronischen Besetzung der Pt<sub>13</sub>-Clusterorbitale und zu einer Verminderung in der *g*-Anisotropie der ESR-Signale, wie auch Kapitel 5.3 anhand von Simulationen zeigt. Des Weiteren haben die ESR-Signale der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster eine verringerte Linienbreite und bessere Auflösung. Dies deutet darauf hin, dass neben der aufgelösten <sup>195</sup>Pt-Hyperfeinaufspaltung noch eine unaufgelöste Protonen- bzw. Deuteronen-Hyperfeinaufspaltung vorhanden ist. Die Ursache dieses Effekts liegt wie in Kapitel 4.3 bereits ausführlich diskutiert in der Tatsache begründet, dass das magnetische Moment des Deuterons etwa um den Faktor 6.5 kleiner ist als das des Protons. Beim H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Isotopenaustausch auf der Pt<sub>13</sub>-Clusteroberfläche handelt es sich um einen vollständig reversiblen Vorgang. Hierfür wird D<sub>2</sub>-Gas über einen Pumpstand unter Berücksichtigung von Druck und Volumen bei Raumtemperatur mit dem evakuierten und mit 150–170 mg einer Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub> / KL-Zeolithschüttung beladenen ESR-Röhrchen equilibriert. Anschließend können die H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Isotope auf der Clusteroberfläche gegeneinander austauschen. Nähere Details zur Durchführung und weitere Experimente zum H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Isotopenaustausch sind den Kapiteln 3.1.6 und 5.4 zu entnehmen.

## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE



**Abbildung 5.1:** Kreislauf der H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Desorption (DE), -Readsorption (READ) und des -Isotopenaustauschs zwischen den Zuständen der Pt<sub>13</sub>-Cluster I (a, b), II (c, d) und III (e, f). Die Abbildung zeigt die ESR-Spektren der bei 1 bar H<sub>2</sub>-reduzierten (a) und D<sub>2</sub>-reduzierten (b) 5.3 Gew. % Pt/KL(CU)-Zeolithe. Die ESR-Spektren (c) und (d) wurden jeweils nach Desorption bei 393 K für 30 min, (e) nach Desorption bei 453 K für etwa 45 min und (f) nach Desorption bei 453 K für etwa 90 min aufgenommen. Die sechs ESR-Spektren wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K gemessen.

Abbildung 5.2 zeigt in einer Auftragung vereint jeweils die drei Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-ESR-Spektren (a) und die drei Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-ESR-Spektren (b) der Abbildung 5.1. Die Überlagerung der ESR-Spektren lässt in beiden Fällen keine Verteilung mehrerer Hyperfeinaufspaltungen erkennen. Weiterhin zeigen entsprechende ESR-Messungen im grossen Magnetfeldbereich keine neuen Signale. Das bedeutet, dass die H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption bei diesen Bedingungen zu keiner Zerstörung der Pt<sub>13</sub>-Cluster oder zur Umstrukturierung in neue Pt-Spezies führt. Die H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption hat demzufolge bei diesen Bedingungen lediglich Auswirkung auf die Bedeckung der Pt<sub>13</sub>-Cluster. Auf den Zusammenhang zwischen der Menge der H/D-Bedeckung auf der Oberfläche der Pt<sub>13</sub>-Cluster und deren Einfluss auf die Pt-Hyperfeinkopplung wird im Kapitel 5.5 Readorption ausführlich eingegangen.

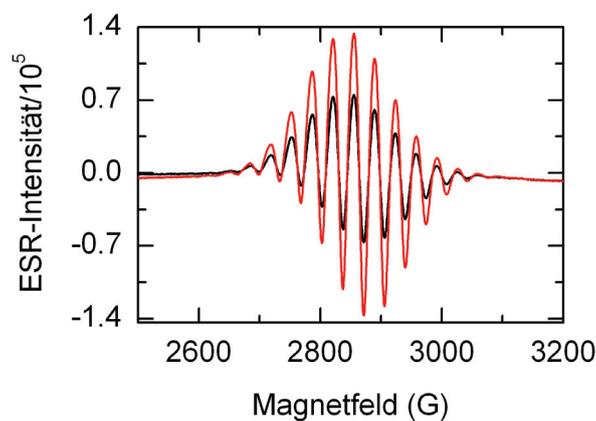


**Abbildung 5.2:** Überlagerung der drei Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-ESR-Spektren (a) und Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-ESR-Spektren (b) der Abbildung 5.1. (c) Überlagerung der ESR-Spektren des Zustands III der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>- und Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster. Die g-Faktoren geben die geringe Verschiebung des Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-ESR-Multipletts gegenüber dem der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster wieder. Alle ESR-Spektren wurden bei gleichen Einstellungen und  $T = 4.5 \text{ K}$  aufgenommen.

## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE

Abbildung 5.2 (c) zeigt die Überlagerung der ESR-Spektren des Zustands III (Abbildung 5.1 (e, f)) der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster mit  $g = 2.359$  und der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster mit  $g = 2.367$  (siehe auch Simulationen in Kapitel 5.3). Die  $g$ -Faktoren geben die geringe Verschiebung des ESR-Multipletts der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster gegenüber dem der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster wieder.

Abbildung 5.1 ist weiterhin zu entnehmen, dass Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster stets zu einer um den Faktor 2–3 höheren Intensität führen als Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster. Diese Beobachtung gilt sowohl für die im Zuge der H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Reduktion gebildeten Pt<sub>13</sub>-Cluster (Zustand I) als auch für Pt<sub>13</sub>-Cluster im Anschluss an einen H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopenaustausch sowie für alle Zustände der Pt<sub>13</sub>-Cluster nach erfolgter H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption. Offensichtlich sind die Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster gegenüber den Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Clustern hinsichtlich ihrer Nullpunktsschwingung energetisch bevorzugt. Dieser Umstand lässt sich auch während der H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption feststellen. So erfordert die Desorption zwischen den verschiedenen Zuständen der deuteriumbedeckten Pt<sub>13</sub>-Cluster im Vergleich zu Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub> stets eine etwas höhere Temperatur oder eine längere Desorptionszeit.



**Abbildung 5.3:** Zeitabhängigkeit der ESR-Intensität des Pt<sub>13</sub>-Multiplettsignals. ESR-Messung einer 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe mit Pt<sub>13</sub>D<sub>15</sub>-Clustern nach erfolgter quantitativer Readsorption (schwarzes ESR-Spektrum). ESR-Messung derselben Pt<sub>13</sub>D<sub>15</sub>-Zeolithprobe nach circa 24 Stunden (rotes ESR-Spektrum). Beide ESR-Messungen wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K aufgenommen.

Die milde H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Desorption ( $T \approx 393 - 423$  K,  $\approx 30$  min) von Pt<sub>13</sub>-Clustern im Zustand I nach Zustand II resultiert immer, wie Abbildung 5.1 darstellt, in einem Anstieg der ESR-Intensität des Pt<sub>13</sub>-Multiplettsignals. Fortführung der milden Desorption für längere Zeit oder Erhöhung der Desorptionstemperatur führen dann zu einem Abfall der ESR-Intensität.

Abbildung 5.3 zeigt die Abhängigkeit der ESR-Intensität des Pt<sub>13</sub>-Multiplettsignals von der Zeit. Speziell Pt/KL-Zeolithproben readsorbierter Pt<sub>13</sub>-Cluster mit geringer H/D-Bedeckung bis etwa  $\leq 20$  weisen teils eine starke Zeitabhängigkeit auf. Das schwarze Spektrum der Abbildung 5.3 repräsentiert die ESR-Messung einer 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe mit Pt<sub>13</sub>D<sub>15</sub>-Clustern nach erfolgter quantitativer Readsorption. Das rote Spektrum zeigt die ESR-Messung derselben Pt<sub>13</sub>D<sub>15</sub>-Zeolithprobe nach circa 24 Stunden.

Die soeben vorgestellten drei Beobachtungen der favorisierten Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster, der ESR-Intensitätszunahme im Laufe der milden Desorption sowie der Zeitabhängigkeit der ESR-Signalintensität readsorbierter Pt<sub>13</sub>-Cluster legen folgenden Schluss nahe. Offensichtlich befinden sich die ESR-aktiven Pt<sub>13</sub>-Cluster im Gleichgewicht mit einem Reservoir ESR-inaktiver Pt<sub>13</sub>-Cluster. Das bedeutet, dass ESR-inaktive Pt<sub>13</sub>-Cluster während der H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Desorption ESR-aktiv werden können. Bei KL-Zeolithproben readsorbierter Pt<sub>13</sub>-Cluster mit mäßiger H/D-Bedeckung spielen im Vergleich zu H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-gesättigten Proben dynamische H/D-Austauschprozesse zwischen den Clustern oder dem Cluster-Zeolith-System eine größere Rolle. Allen Beobachtungen liegt die Änderung der H/D-Bedeckung der Pt<sub>13</sub>-Cluster und damit einhergehend die Änderung der elektronischen Besetzung der Energieniveaus nahe der Fermi-Energie zugrunde.

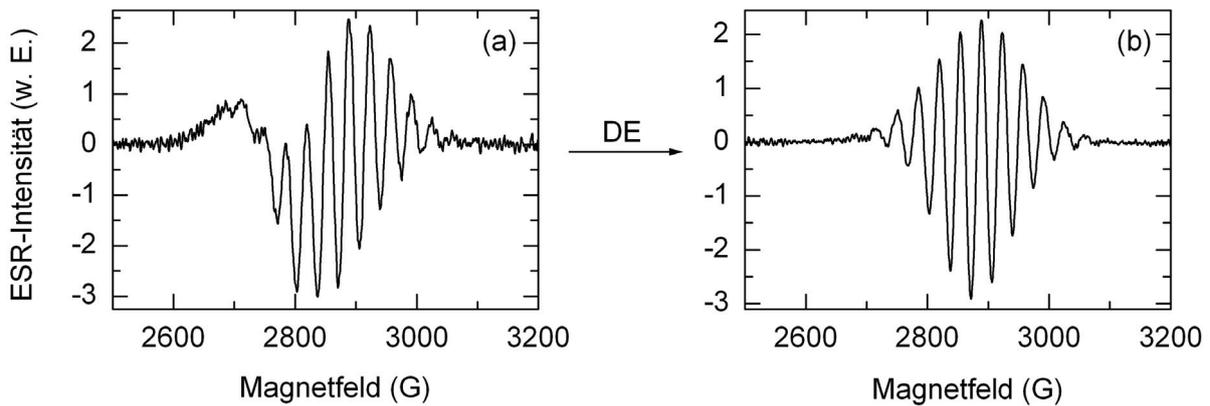
Der Vergleich zwischen einer intensitätsstarken Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> / KL-Zeolithprobe mit einer Pt-Beladung von 5.3 Gew.% und einer Standardprobe (siehe Kapitel 3.2) führt unter der Annahme, dass die ESR-aktiven Pt<sub>13</sub>-Cluster im Spinzustand  $S = 1/2$  vorliegen und pro Cluster ein ungepaartes Elektron existiert, zu dem Ergebnis, dass maximal nur etwa 0.3% aller Pt-Atome in der Probe zum ESR-Signal der Pt<sub>13</sub>-Cluster beitragen. Liu *et al.* [19] kamen unter gleichen Annahmen zu dem Ergebnis, dass im 6 Gew.% Pt/NaY(CU)-Zeolith nur etwa 0.03% aller Pt-Atome in der Probe zum ESR-

Signal der Pt<sub>13</sub>-Cluster beitragen. Trotz der leicht größeren Pt-Beladung ist das ein Faktor 10 weniger im Vergleich zum KL(CU)-Zeolith. Näheres hierzu ist der Diskussion zu Abbildung 5.4 zu entnehmen. Des Weiteren berichteten Bartolomé *et al.* [41] für Pt<sub>13</sub>-Cluster im NaY(CU)-Zeolith, dass sich 15–20% des gesamten Platins in der Probe in einem Hochspin-Zustand befinden und der Großteil diamagnetisch ist. Mögliche Ursachen für das Auftreten mehrerer Zustände von Pt<sub>13</sub>-Clustern im selben Träger sind einerseits natürlich die unterschiedliche H/D-Bedeckung auf der Oberfläche der Pt<sub>13</sub>-Cluster, andererseits die verschiedene Umgebung der Cluster im Zeolith hinsichtlich der inhomogenen Verteilung der AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Stellen.

### 5.2.2 Charakterisierung des Zustands I

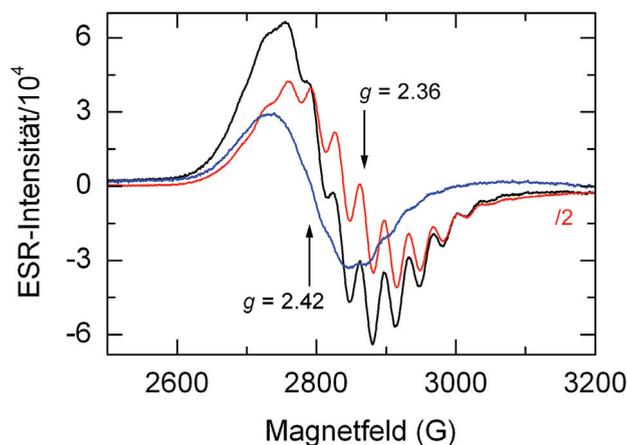
Abbildung 5.1 veranschaulicht auch die Einzigartigkeit der im Zuge der H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Reduktion der Pt<sup>2+</sup>-Ionen gebildeten Pt<sub>13</sub>-Cluster im Zustand I. So ist dieser Anfangszustand stabil gegenüber der Evakuierung bei Raumtemperatur und während eines H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopenaustauschs. Doch schon die milde H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption bei  $T = 393$  K führt zum unumkehrbaren Verschwinden dieses Zustands und es besteht danach keine Möglichkeit durch Readsorption der Pt<sub>13</sub>-Cluster den Zustand I wiederherzustellen. Die milde H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption führt wie bereits erwähnt ausschließlich zu einer Änderung der H/D-Bedeckung der Pt<sub>13</sub>-Cluster und damit zu keiner irreversiblen Zerstörung der Cluster oder zur Umstrukturierung in eine neue Pt-Spezies. Es stellt sich daher die Frage, was es mit der Einzigartigkeit des Zustands I auf sich hat. Im folgenden Abschnitt soll der Zustand I am Beispiel der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster näher betrachtet werden.

Abbildung 5.4 zeigt die 2. Ableitungen der ESR-Spektren der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster im Zustand I (Abbildung 5.1 (a)) in (a) und im Zustand III (Abbildung 5.1 (e)) in (b). Wie der Vergleich zwischen der 2. Ableitung der Abbildung 5.4 (a) und (b) veranschaulicht, liegt dem ESR-Multiplett der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster im Zustand I ein zusätzliches ESR-Signal einer weiteren Pt-Spezies zugrunde. Wie Abbildung 5.4 somit darlegt, können aus gut aufgelösten ESR-Spektren durch erneute Ableitung häufig zusätzliche Informationen erhalten werden, die aus der zugehörigen 1. Ableitung des Absorptionssignals (ESR-Signal) nicht ersichtlich sind.



**Abbildung 5.4:** (a) 2. Ableitung des ESR-Signals der  $Pt_{13}H_x$ -Cluster der Abbildung 5.1 (a) im Zustand I. (b) 2. Ableitung des ESR-Signals der  $Pt_{13}H_x$ -Cluster der Abbildung 5.1 (e) im Zustand III. Beide Ableitungen wurden identisch mit einem Polynom 2. Ordnung geglättet (11 Punkte S-G Abweichung).

Abbildung 5.5 zeigt das Differenzspektrum (blau) der ESR-Signale der  $Pt_{13}H_x$ -Cluster im Zustand I (schwarz) und im Zustand II (rot) der Abbildung 5.1 (a) und (e). Das Differenzspektrum bestätigt eindeutig die Existenz einer weiteren Pt-Spezies mit einem  $g$ -Faktor von 2.42. Folglich handelt es sich beim ESR-Spektrum der  $Pt_{13}H_x$ -Cluster der Abbildung 5.1 (a) im Zustand I um die Überlagerung des ESR-Signals der  $Pt_{13}$ -Cluster mit  $g = 2.36$  und dem ESR-Signal der weiteren Pt-Spezies mit  $g = 2.42$ .



**Abbildung 5.5:** Differenzspektrum mit  $g = 2.42$  (blau) der ESR-Signale der  $Pt_{13}H_x$ -Cluster mit  $g = 2.36$  im Zustand I (schwarz) und im Zustand II (rot) der Abbildung 5.1 (a) und (e). Für die Subtraktion beider ESR-Spektren voneinander wurde die Intensität des ESR-Signals der  $Pt_{13}H_x$ -Cluster im Zustand II (rot) halbiert.

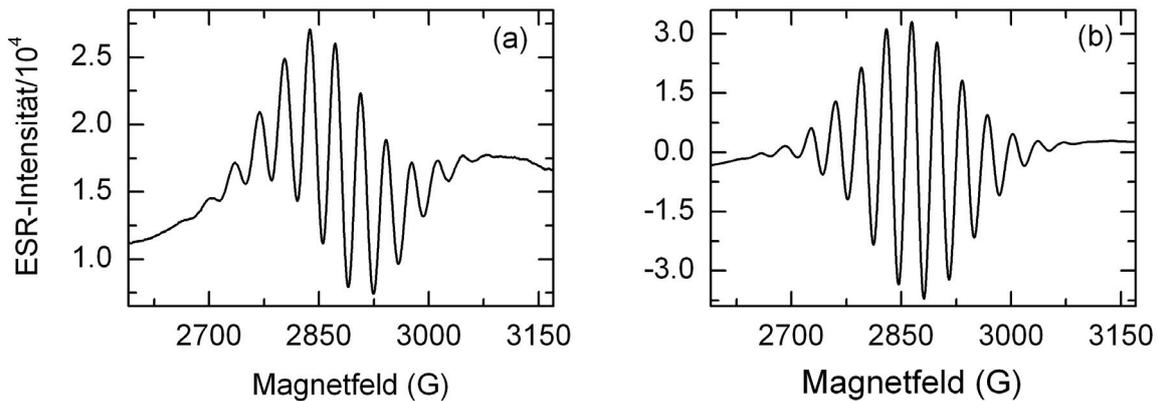
## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE

Wie der Vergleich der Abbildung 5.4 (a) und (b) des Weiteren darstellt, zieht die H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption der 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe das Verschwinden des ESR-Signals der weiteren Pt-Spezies mit  $g = 2.42$  nach sich. Dies steht auch in Einklang mit den gepulsten Q-Band-ESR-Experimenten in Kapitel 7.3. Offensichtlich ist die Pt-H-Bindungsstärke der weiteren Pt-Spezies wesentlich niedriger als im Falle der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster und somit erfordert die Desorption dieser Pt-Spezies eine deutlich niedrigere Temperatur. Bei der Desorption der Pt-Spezies mit  $g = 2.42$  handelt es sich vermutlich um einen irreversiblen Vorgang, möglicherweise aufgrund des Zerfalls der Spezies. Die anschließende H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Readsorption führt jedenfalls nicht zum Wiedererscheinen des ESR-Signals der weiteren Pt-Spezies und damit zur Überlagerung mit dem ESR-Signal der Pt<sub>13</sub>-Cluster. Aufgrund der fehlenden Überlagerung der ESR-Signale beider Spezies kommt es im Zuge der Readsorption auch nicht mehr zum Verschwinden der Pt-Hyperfeinstruktur wie im ESR-Spektrum der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster im Zustand I in Abbildung 5.1 (a).

Die deutlichen Unterschiede im Erscheinungsbild der ESR-Spektren der verschiedenen Zustände der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>- und Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster in der Abbildung 5.1 im Zuge der H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption sind demnach nur zum Teil Folge der abnehmenden H/D-Bedeckung auf der Pt<sub>13</sub>-Clusteroberfläche. Die Desorption führt zu einer Änderung in der elektronischen Besetzung der Pt<sub>13</sub>-Clusterorbitale und zu einer Verminderung in der  $g$ -Anisotropie der zugehörigen ESR-Signale. Hauptursache der signifikanten Unterschiede in den ESR-Spektren der Abbildung 5.1 ist jedoch eher das irreversible Verschwinden der weiteren Pt-Spezies mit  $g = 2.42$  im Laufe der Desorption.

Abbildung 5.6 zeigt die ESR-Spektren eines 6 Gew.% Pt/NaY(CU)-Zeoliths nach Reduktion der Pt<sup>2+</sup>-Ionen mit 1 bar im H<sub>2</sub>-Fluss (a) und D<sub>2</sub>-Fluss (b). Ein Vergleich der ESR-Spektren der Pt<sub>13</sub>-Cluster in Abbildung 5.6 mit denen in Abbildung 5.1 führt zu folgendem Ergebnis. Die ESR-Spektren der Abbildung 5.6 stehen eher im Einklang mit den H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-desorbierten Spektren der Pt<sub>13</sub>-Cluster im KL(CU)-Zeolith im Zustand III (siehe Abbildung 5.1 (e) und (f)). Im Pt/NaY(CU)-Zeolith sind keine ESR-Spektren der Pt<sub>13</sub>-Cluster im Zustand I zu beobachten. Offensichtlich existiert im Pt/NaY(CU)-Zeolith keine weitere Pt-Spezies mit  $g = 2.42$  und die Pt<sub>13</sub>-Cluster im KL(CU)-Zeolith besitzen eine größere Bedeckungskapazität H/Pt<sub>13</sub> im Vergleich

zum Zeolith NaY(CU). Diese Trägereffekte lassen sich auf das unterschiedliche Si/Al-Verhältnis der beiden (CU)-Zeolithe KL (Si/Al = 3.0) und NaY (Si/Al = 2.3) sowie auf deren verschiedene Alkali-Ionen zurückführen. Sicherlich spielt auch die unterschiedliche Struktur der beiden Zeolithe KL (Kanalkäfig) und NaY (Superkäfig) eine Rolle (siehe auch Kapitel 4).



**Abbildung 5.6:** ESR-Spektren des Pt/NaY(CU)-Zeoliths mit 6 Gew.% Pt-Beladung nach Reduktion der Pt<sup>2+</sup>-Ionen mit 1 bar im H<sub>2</sub>-Fluss (a) und D<sub>2</sub>-Fluss (b). Die Spektren wurden bei einer Temperatur von 20 K aufgenommen [19].

Ji *et al.* [42] berichteten, dass die H/Pt-Bedeckungskapazität zeolithgetragener Pt-Partikel mit KZ(Pt–Pt)  $\approx 6.5$  stark von der jeweiligen Ionizität des Trägers abhängig ist. Die Experimente zeigen einen klaren Trend der Abnahme des H/Pt-Werts mit abnehmendem Elektronenreichtum der Sauerstoffatome im Zeolith: 1.63 (Pt/NaY) > 1.55 (Pt/MgY) > 1.21 (Pt/LaY) > 0.88 (Pt/H-USY). Der Elektronenreichtum der O-Atome im Zeolith wird in erster Linie durch den ionischen Charakter der Kationen bestimmt. So existieren elektronenreiche O-Atome in basischen Trägern mit alkalischen Kationen und elektronenarme O-Atome in sauren Trägern mit Protonen oder anderen kovalenten Kationen.

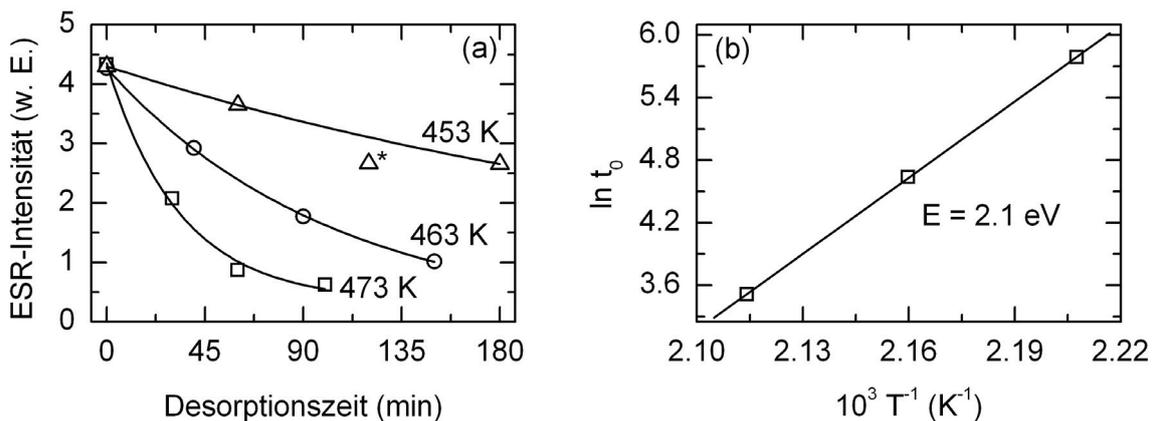
Weiterhin ist beim Vergleich der ESR-Spektren in Abbildung 5.6 mit denen in Abbildung 5.1 der Unterschied in der Signalintensität der Pt<sub>13</sub>-Cluster auffällig. Wie schon zuvor kurz erwähnt, führt der Vergleich zwischen einer intensitätsstarken Probe mit Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Clustern und einem Standard zu dem Ergebnis, dass im Falle des KL(CU)-Zeoliths etwa um den Faktor 10 mehr Pt-Atome in der Probe zum ESR-Signal der Pt<sub>13</sub>-Cluster beitragen als im Zeolith NaY(CU). Möglicherweise begünstigen der Ionencharakter und die Struktur des KL-Zeoliths das verstärkte Auftreten von

## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE

Pt<sub>13</sub>-Clustern mit Spinzustand  $S = 1/2$ . Als weitere Ursache dieser Beobachtung kommt auch die unterschiedliche Dichte der beiden Zeolithe KL ( $16.3 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$ ) und NaY ( $12.7 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$ ) in Frage. So führt dieselbe Einwaage an Pt-Zeolith zu stark unterschiedlichen Höhen der Schüttungen im ESR-Röhrchen. Somit steht allgemein im Falle des Pt/NaY-Zeoliths im Vergleich zum Zeolith Pt/KL deutlich weniger Substanz für das ESR-Experiment im Hohlraumresonator zur Verfügung (siehe auch Kapitel 4.1).

### 5.2.3 Desorptionsenergie der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster

Im folgenden Abschnitt wird das Desorptionsexperiment zur Bestimmung der D<sub>2</sub>-Desorptionsenergie von Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Clustern vorgestellt. Zu Beginn werden die Cluster in der 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe bei 423 K für 60 Minuten desorbiert um den vom Gleichgewicht der Pt<sub>13</sub>-Cluster (ESR-aktiv  $\rightleftharpoons$  ESR-inaktiv) resultierenden Intensitätsanstieg zu verhindern. Diese Vorgehensweise gewährleistet eine kontinuierliche Abnahme der ESR-Intensität des Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Clustersignals und wurde vor Beginn des eigentlichen Experiments zur Bestimmung der D<sub>2</sub>-Desorptionsenergie durchgeführt.



**Abbildung 5.7:** (a) ESR-Signalintensität der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster im KL(CU)-Zeolith mit 5.3 Gew.% Pt als Funktion der Desorptionszeit in Minuten bei  $T = 453 \text{ K}$ ,  $463 \text{ K}$  und  $473 \text{ K}$ . Der Messwert  $\Delta^*$  ist nicht Teil des Fits. (b) Arrhenius-Auftragung der relativen Zeitkonstanten der Desorption zur Bestimmung der D<sub>2</sub>-Desorptionsenergie. Alle ESR-Messungen wurden bei gleichen Einstellungen und  $T = 4.5 \text{ K}$  gemessen.

Abbildung 5.7 (a) zeigt die Abnahme der ESR-Signalintensität als Funktion der Desorptionszeit bei den Temperaturen  $T = 453$  K, 463 K und 473 K. Wie zu erwarten war erfolgt die Abnahme der Signalintensität bei höherer Temperatur schneller. Nach Durchführung jedes Desorptionsexperiments wurden über einen Pumpstand etwa 600 mbar D<sub>2</sub>-Gas mit dem evakuierten und mit der Pt/KL(CU)-Zeolithschüttung beladenen ESR-Röhrchen equilibriert und über Nacht die Wiederbedeckung der Pt<sub>13</sub>-Cluster mit D-Atomen vollzogen. Der Desorptions- und Readsorptionsvorgang zwischen den Pt<sub>13</sub>-Cluster-Zuständen II und III verläuft bis zu  $T \approx 473$  K vollständig reversibel wie den Ausgangsintensitäten zu Beginn jedes Desorptionsexperiments in Abbildung 5.7 (a) zu entnehmen ist (siehe auch Schema 5.1).

Die D<sub>2</sub>-Desorption der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster beinhaltet jeweils die Rekombination zweier D-Atome und sollte daher im Rahmen dieser Vorstellung als Kinetik 2. Ordnung ablaufen. Die experimentellen Daten waren jedoch immer mit einer 1. Ordnungskinetik besser in Einklang zu bringen. Im Folgenden ist die Funktion zur Anpassung der experimentellen Daten angegeben.

$$I = b + A_0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{t_0}\right)} \quad (5.1)$$

Die ESR-Intensität  $I$  ist hier Funktion der Desorptionszeit  $t$ ,  $t_0$  ist die Zeitkonstante des Desorptionsvorgangs,  $A_0$  der präexponentielle Faktor und  $b$  eine Konstante.

Tabelle 5.1 präsentiert die einzelnen Parameter der jeweiligen Anpassung an die experimentellen Daten der D<sub>2</sub>-Desorption der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster im KL(CU)-Zeolith für die Temperaturen  $T = 453$  K, 463 K und 473 K.

**Tabelle 5.1:** Parameter der angepassten Desorptionskurven in Abbildung 5.7 (a).

$T$ (K)	$10^3 T^{-1}$ (K <sup>-1</sup> )	$t_0$	$\ln t_0$	$A_0$	$b$
453	2.208	326.83	5.79	3.89	0.42
463	2.160	103.21	4.64	4.26	0.01
473	2.114	33.55	3.51	4.00	0.35

## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE

Die Konstante  $b$  hat jeweils einen Wert  $>0$  und beträgt in allen Fällen  $<10\%$  des Ausgangswerts der ESR-Intensität zu Beginn der D<sub>2</sub>-Desorptionsexperimente in Abbildung 5.7 (a). Im Rahmen dieses einfachen Modells kann dies als die verbleibende D-Bedeckung auf der Oberfläche der Pt<sub>13</sub>-Cluster nach der D<sub>2</sub>-Desorption interpretiert werden. Wie bereits angedeutet und in Kapitel 5.5 ausführlich dargelegt erfordert die vollständige D<sub>2</sub>-Desorption der Pt<sub>13</sub>-Clusteroberfläche eine Temperatur von 573 K für etwa 3 Stunden. Die Arrhenius-Gleichung lautet:

$$k = A_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)} \quad \text{mit} \quad k \propto t_0^{-1}. \quad (5.2)$$

Hier ist  $k$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Dies führt dann zu

$$\ln t_0 = \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} - \ln A_0 \quad (5.3)$$

und damit zur Arrhenius-Auftragung von  $\ln t_0$  als Funktion der reziproken Temperatur in Abbildung 5.7 (b).

Die D<sub>2</sub>-Desorptionsenergie der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster kann über die Steigung der Ausgleichsgeraden in Abbildung 5.7 (b) zu  $E_A = 2.1$  eV bestimmt werden. Das gleiche Experiment führte für Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster im NaY(CU)-Zeolith zu einer D<sub>2</sub>-Desorptionsenergie von 1.36 eV [19]. Nach der Existenz einer zweiten Pt-Spezies mit  $g = 2.42$  und der größeren Bedeckungskapazität  $H(D)/Pt_{13}$  im KL(CU)-Zeolith weist der Vergleich beider Werte eindeutig auf einen weiteren Trägereffekt der Zeolithe KL und NaY hin. So ist der eklatante Unterschied im Wert der D<sub>2</sub>-Desorptionsenergien schon allein nachvollziehbar aufgrund der Tatsache, dass zur D<sub>2</sub>-Desorption der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster im KL(CU)-Zeolith im Vergleich zum Zeolith NaY(CU) im Mittel eine um etwa 55 K höhere Temperatur erforderlich war. Offensichtlich hat der Zeolith enormen Einfluss auf die Eigenschaften der Pt<sub>13</sub>-Cluster und es hat den Anschein, als spürten die Cluster welcher Zeolith sie umgibt. Als Ursachen sind wieder das

unterschiedliche Si/Al-Verhältnis, der ungleiche Ionencharakter sowie die verschiedenen Strukturen beider Zeolithe zu nennen.

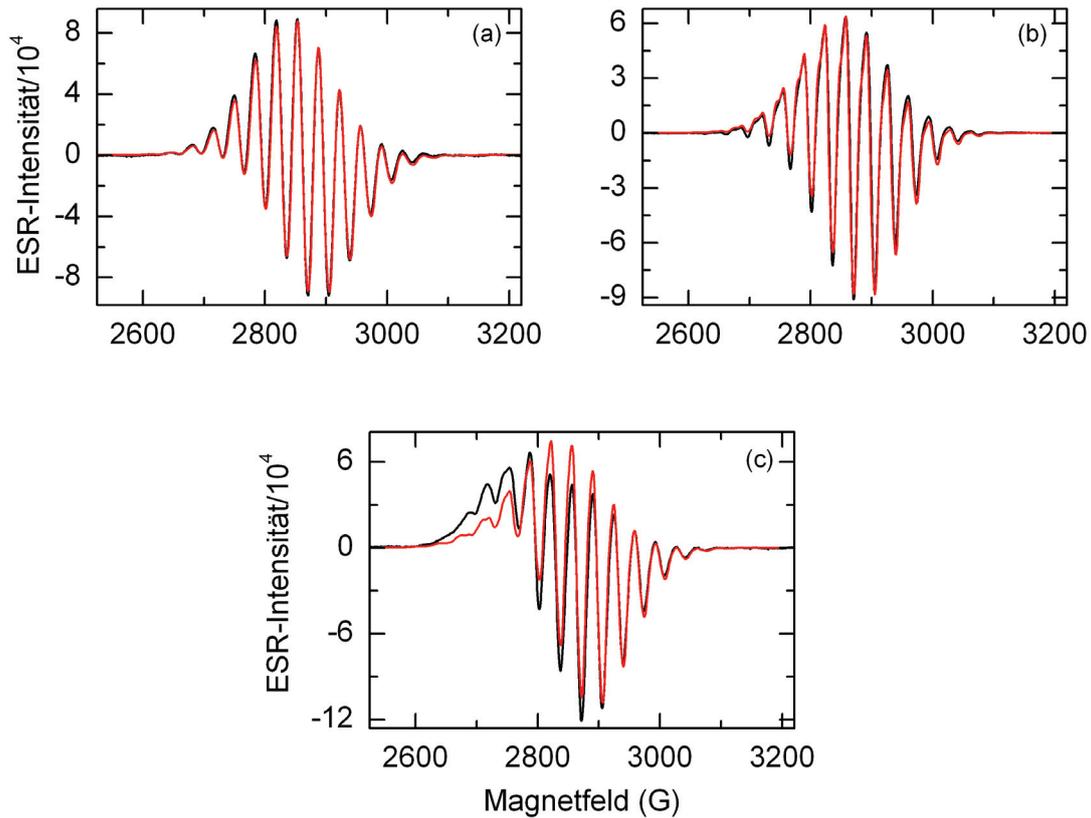
Des Weiteren ist die bestimmte Desorptionsenergie der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster deutlich höher als die einer (111) Pt-Einkristalloberfläche von ≈0.8 eV [43]. Dieser Unterschied offenbart zwei weitere Effekte. Die Abwesenheit eines Trägers und wahrscheinlich auch einen Nanoeffekt. Die Koordinationszahl der Pt-Atome auf der Oberfläche eines Ikosaeders ist 5, die eines Kuboktaeders ist 4 und damit jeweils weniger als KZ = 9 einer (111) Pt-Einkristalloberfläche. Atome mit niedriger Koordinationszahl besitzen im Allgemeinen eine höhere Neigung zur Sättigung ihrer Koordinations-sphäre und zur Ausbildung starker Bindungen. Dies ist unter anderem auch der Ursprung der erhöhten katalytischen Aktivität kleiner Metallcluster [19].

### 5.3 Simulation

Die ESR-Spektren der Abbildung 5.8 zeigen sehr anschaulich den Zusammenhang zwischen dem Anstieg der D-Bedeckung auf der Oberfläche der Pt<sub>13</sub>-Cluster von (a) nach (c) und der damit einhergehenden Zunahme der *g*-Anisotropie. Die experimentellen Spektren der Abbildungen 5.8 und 5.9 sind jeweils in schwarzer und die simulierten Spektren immer in roter Farbe dargestellt. Alle ESR-Spektren in den beiden Abbildungen wurden wie Tabelle 5.2 zeigt, unter der Annahme von 12 äquivalenten Pt-Kernen, einem anisotropen *g*-Tensor und mit Ausnahme des ESR-Spektrums der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster im Zustand III (Abbildung 5.9) mit einem isotropen Hyperfein-Tensor *A* simuliert. Informationen zum verwendeten Simulationsprogramm sind dem Kapitel 3.2.2 zu entnehmen.

Abbildung 5.8 zeigt die ESR-Spektren von Pt<sub>13</sub>-Clustern im Zustand III mit teilweiser D-Bedeckung (a), im Zustand II mit mittlerer D-Bedeckung (b) und im Zustand I mit voller D-Bedeckung (c). Das Vorliegen von *g*-Anisotropie und *A*-Isotropie führt zu unterschiedlichen Längen der ESR-Linien ober- und unterhalb der Basislinie, wie die Betrachtung der Intensitätswerte auf der Ordinate der ESR-Spektren in Abbildung 5.8 sehr anschaulich wiedergibt. Weiterhin trägt die *g*-Anisotropie zur gleichmäßigen Verbreiterung aller Hyperfeinkomponenten bei und der Effekt geht einher mit der Größe des angelegten Magnetfelds. Die Simulation zum experimentellen ESR-Spektrum der Abbildung 5.8 (a) passt sehr gut, (b) gut und (c) befriedigend.

## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE



**Abbildung 5.8:** Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Anstieg der D-Bedeckung auf der Oberfläche der Pt<sub>13</sub>-Cluster von (a) nach (c) und der damit einhergehenden Zunahme der g-Anisotropie. Experimentelle Spektren sind in schwarzer Farbe, simulierte Spektren in roter Farbe dargestellt. ESR-Spektren von Pt<sub>13</sub>-Clustern im Zustand III mit teilweiser D-Bedeckung (a), im Zustand II mit mittlerer D-Bedeckung (b) und im Zustand I mit voller D-Bedeckung (c). Alle ESR-Spektren wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K aufgenommen.

Die Abnahme der Qualität der Simulationen in der Abbildung 5.8 von (a) nach (c) lässt sich wie folgt erklären. Die ESR-Spektren wurden immer nur für die Spezies der Pt<sub>13</sub>-Cluster simuliert. Wie in Kapitel 5.2.2 bereits ausgeführt, handelt es sich beim ESR-Signal der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>- und Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster im Zustand I jeweils um eine Überlagerung des ESR-Signals der Pt<sub>13</sub>-Cluster mit  $g = 2.36$  und dem ESR-Signal einer weiteren Pt-Spezies mit  $g = 2.42$ . Aus diesem Grund führen die Simulationen für den Zustand I zu keiner guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Den ESR-Signalen der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>- und Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster im Zustand III liegt jedoch ausschließlich die Spezies der Pt<sub>13</sub>-Cluster zugrunde (siehe Abbildung 5.4). Die milde

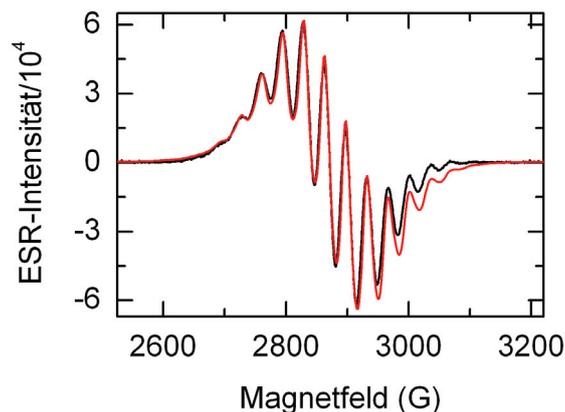
H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption der Pt<sub>13</sub>-Cluster führt zum irreversiblen Verschwinden der weiteren Pt-Spezies mit  $g = 2.42$ . Aufgrund dessen führen die Simulationen für den Zustand III jeweils zum besten Resultat.

**Tabelle 5.2:** ESR-Parameter aus den Simulationen der experimentellen Spektren von Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Clustern in Abbildung 5.8 und von Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Clustern in Abbildung 5.9 unter der Annahme von 12 äquivalenten Pt Kernen.

Abbildung (Zustand)	$g$				$A_{\text{Pt}}$ (G)				lw (G)*
	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$g_{\parallel} - g_{\perp}$	$g_{\text{iso}}$	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	$A_{\parallel} - A_{\perp}$	$A_{\text{iso}}$	
5.8 a (III)	2.3615	2.3795	0.0180	2.3675	68.1	68.1	0	68.1	5.7
5.8 b (II)	2.3611	2.3836	0.0225	2.3686	68.1	68.1	0	68.1	4.2
5.8 c (I)	2.3612	2.4131	0.0519	2.3785	68.1	68.1	0	68.1	5.5
5.9 (III)	2.3528	2.3729	0.0201	2.3595	67.1	68.1	1	67.4	9.0

\*intrinsische Linienhalbwertsbreite (Einkristall)

Abbildung 5.9 zeigt die Überlagerung des ESR-Spektrums der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster im Zustand III mit teilweiser H-Bedeckung (schwarz) und der zugehörigen Simulation (rot).



**Abbildung 5.9:** Überlagerung des experimentellen ESR-Spektrums von den Clustern Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub> im Zustand III mit teilweiser H-Bedeckung (schwarz) und der dazugehörigen Simulation (rot). Das ESR-Spektrum wurde bei  $T = 4.5$  K gemessen.

## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE

Voraussetzung für eine tiefgehende Interpretation des Zusammenhangs zwischen der  $g$ -Anisotropie und der D-Bedeckung wäre die genaue Kenntnis der elektronischen Zustände der ikosaedrischen oder kuboktaedrischen Pt<sub>13</sub>-Cluster. So führt die ungleiche Besetzung entarteter Orbitale, zum Beispiel bei Vorliegen einer ungeraden Elektronenzahl, zur Erniedrigung der Symmetrie (Jahn-Teller-Verzerrung). Die Beobachtung der anisotropen Wechselwirkung lässt Rückschlüsse auf die Symmetrie der Pt<sub>13</sub>-Cluster zu. Umgekehrt besteht die Möglichkeit, aus dem Vorliegen einer bestimmten Symmetrie Restriktionen für die anisotropen Parameter abzuleiten. So schließen zum Beispiel kubische, oktaedrische und tetraedrische Symmetrie in der Umgebung eines Spins eine Anisotropie der  $g$ -Matrix und des Feinstruktur-Tensors aus. Das gilt allgemein für Wechselwirkungen, die durch Tensoren zweiten oder niedrigeren Ranges beschrieben werden können. In speziellen Fällen können in der ESR-Spektroskopie Terme höherer Ordnung eine Rolle spielen und diese können dann auch in kubischer Umgebung zu einer Anisotropie führen. Besitzen geometrische Körper als Symmetrieelement eine Drehachse  $C_n$  der Zähligkeit  $\geq 3$ , so weisen die Tensoren und Wechselwirkungsmatrizen axiale Symmetrie auf [10]. Dies steht in Einklang, wie Tabelle 5.2 zu entnehmen ist, mit den Simulationen der Pt<sub>13</sub>-Cluster unter Verwendung eines axialsymmetrischen  $g$ -Tensors. So verfügt der Ikosaeder ( $I_h$ ) über drei- und fünfzählige Drehachsen, der Kuboktaeder ( $O_h$ ) über drei- und vierzählige Drehachsen. Wie Tabelle 5.2 des Weiteren zu entnehmen ist, weisen die ESR-Spektren der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster im Vergleich zu den Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Clustern bei gleicher Bedeckung (Zustand III) eine etwas höhere  $g$ -Anisotropie auf.

### 5.4 Isotopenaustausch

Zur Durchführung eines H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopenaustauschs werden über einen Pumpstand etwa 500 mbar D<sub>2</sub>-Gas mit dem evakuierten und mit Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>/KL-Zeolith beladenen ESR-Röhrchen equilibriert. Der H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Austausch auf der Pt<sub>13</sub>-Clusteroberfläche ist reversibel und erfordert für einen vollständigen Verlauf bei Raumtemperatur mehrere Tage. Die Dauer des Isotopenaustauschs kann durch Abpumpen des überschüssigen H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Gases nach etwa einem Tag und erneuter Zugabe von  $\approx 500$  mbar D<sub>2</sub>-

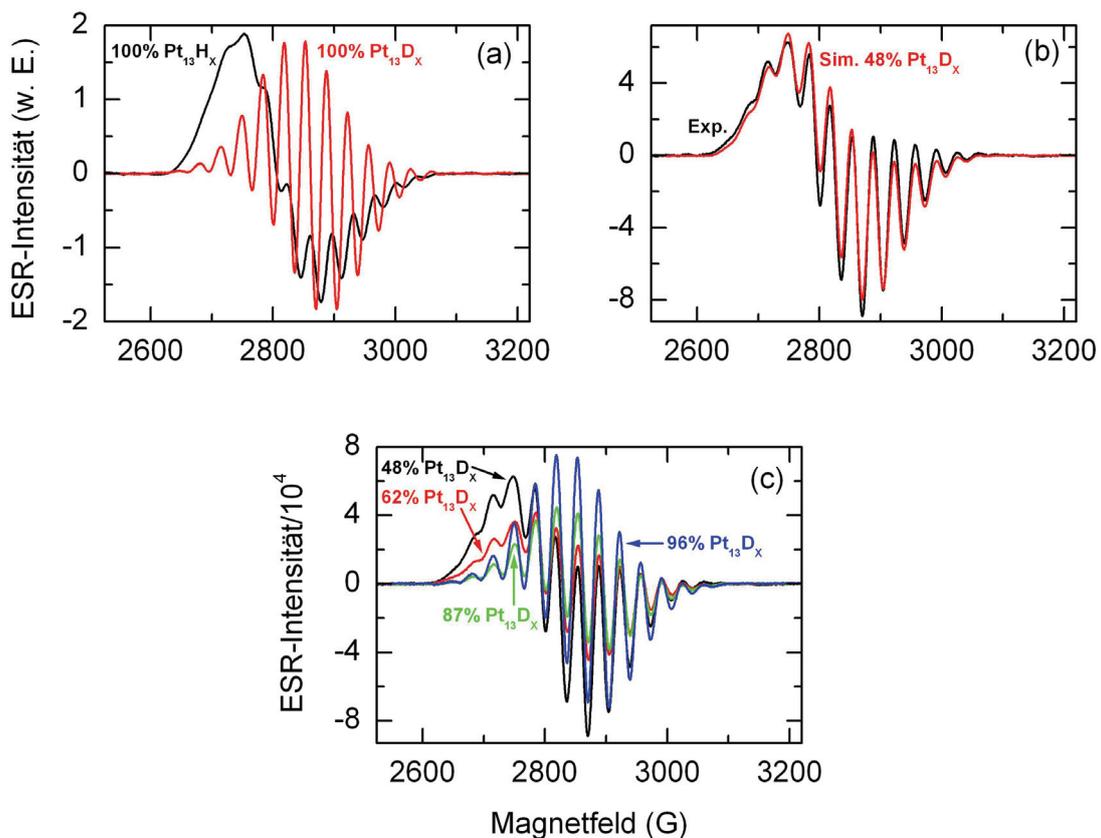
Gas ins ESR-Röhrchen verkürzt werden. Die ESR-Spektren zum reversiblen H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopenaustausch und zum Kreislauf mit der H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption und -Readsorption sind der Abbildung 5.1 zu entnehmen. Wie Liu *et al.* [19] berichteten, verläuft der H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopenaustausch auf Pt<sub>13</sub>-Clustern im NaY(CU)-Zeolith unter gleichen Bedingungen innerhalb von nur 30 Minuten vollständig ab. Einmal mehr zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Verhalten der KL- und NaY-geträgerten Pt<sub>13</sub>-Cluster. Der Ionencharakter der Zeolithe hat Einfluss auf die energetische Lage des antibindenden Molekülorbitals der Pt–H-Bindung und damit auf deren Bindungsenergie [44]. Offenbar ist die Pt–H-Bindungsenergie der NaY-geträgerten Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster kleiner als im Falle des KL-Zeoliths und ermöglicht dadurch einen schnelleren Austausch. Dies steht auch in Einklang mit den in Kapitel 5.2.3 diskutierten D<sub>2</sub>-Desorptionsenergien der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster in den Zeolithen KL und NaY. Unter Umständen hat auch die unterschiedliche Struktur beider Zeolithe Einfluss auf die Geschwindigkeit des H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopenaustauschs. So besitzt der NaY-Zeolith aufgrund seines großen Leervolumens eine gute Gasdurchlässigkeit im Vergleich zum sehr kompakten KL-Zeolith, bei dem auch abhängig von der Clustergröße vom Verschluss einzelner Poren und damit des Kanals berichtet wird [36].

Abbildung 5.10 zeigt ein interessantes Experiment zum H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopenaustausch. In diesem Fall wurde der Austausch wie gerade beschrieben durchgeführt und nach der Hälfte der Zeit gestoppt und anschließend bei  $T = 408$  K für unterschiedliche Zeitintervalle mild desorbiert. Zur Halbzeit ist der H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Austausch etwa zur Hälfte vollzogen, wie auch das Erscheinungsbild des ESR-Spektrums (schwarz) der Abbildung 5.10 (b) anschaulich wiedergibt. Das ESR-Spektrum lässt sich gut aus den beiden ESR-Signalen der Abbildung 5.10 (a) vor Beginn des H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Austauschs (schwarz, Zustand I, 100% Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>) und zu Ende des Experiments (rot, Zustand III, 100% Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>) simulieren. Abbildung 5.10 (a) demonstriert auch die geringe Verschiebung des ESR-Multipletts der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster im Vergleich zu dem der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster. Diese Beobachtung steht auch in Übereinstimmung mit den  $g$ -Faktoren aus den Simulationen in Tabelle 5.2.

Abbildung 5.10 (b) zeigt beispielhaft den Vergleich zwischen dem experimentellen ESR-Spektrum (schwarz) zur Halbzeit des H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopenaustauschs und der dazu-

## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE

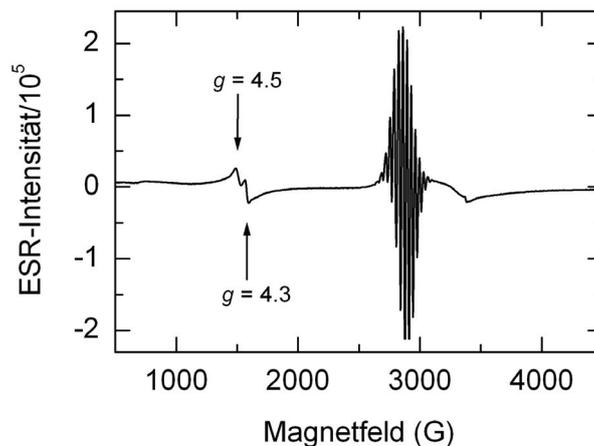
gehörigen Simulation (rot) mit 48% Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> und 52% Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>. Trotz der guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erscheint die Vorstellung, dass in der Zeolithprobe 48% aller Pt<sub>13</sub>-Cluster eine reine D-Bedeckung (Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>) und 52% eine reine H-Bedeckung (Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>) aufweisen, eher unwahrscheinlich. Vermutlich resultiert das ESR-Spektrum (schwarz) der Abbildung 5.10 (b) von Pt<sub>13</sub>-Clustern mit gemischter H/D-Bedeckung (Pt<sub>13</sub>D<sub>0.48x</sub>H<sub>0.52x</sub>) und es ist nicht möglich beide Fälle anhand des ESR-Spektrums voneinander zu unterscheiden.



**Abbildung 5.10:** (a) ESR-Spektrum des Ausgangs- (100% Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub> (I), schwarz) und Endzustands (100% Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> (III), rot) des H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Austauschs. (b) Experimentelles ESR-Spektrum (schwarz) zur Halbzeit des Austauschs und dazugehörige Simulation (rot) mit 48% Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>. (c) Verlauf der milden Desorption bei T = 408 K in Prozent Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster: ESR-Spektrum zur Halbzeit des H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Austauschs und vor Beginn der milden Desorption (schwarz, 48% Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>), nach 30 Minuten (rot, 62% Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>), nach 50 Minuten (grün, 87% Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>) und nach 180 Minuten (blau, 96% Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>). Alle ESR-Messungen wurden bei gleichen Einstellungen und T = 4.5 K aufgenommen.

Der Verlauf der milden Desorption lässt sich nun mithilfe der ESR-Spektren des Ausgangs- und Endzustands simulieren. Der Fortschritt des Experiments in Prozent der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster ist in Abbildung 5.10 (c) dargestellt. Die Fortsetzung der milden Desorption bei 408 K führt sukzessive zum Verschwinden der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster und zur Dominanz des ESR-Signals der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster wie auch Abbildung 5.10 (c) sehr anschaulich zeigt. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der energetischen Begünstigung der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster gegenüber den Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Clustern hinsichtlich ihrer Nullpunktsschwingungsenergien wie in Kapitel 5.2 bereits erläutert wurde.

Abschließend soll noch kurz die Auswirkung eines H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Isotopenaustauschs mit anschließender Desorption auf das ESR-Signal der anstelle von Si<sup>4+</sup> oder Al<sup>3+</sup> im Zeolithgerüst sitzenden Fe<sup>3+</sup>-Ionen präsentiert werden. Abbildung 5.11 zeigt das ESR-Spektrum von Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Clustern im Zustand II im KL(CU)-Zeolith nach Durchführung eines H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Isotopenaustauschs mit darauf folgender Desorption.



**Abbildung 5.11:** ESR-Spektrum von Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Clustern im Zustand II im KL(CU)-Zeolith. Die Durchführung eines H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Isotopenaustauschs mit anschließender Desorption zieht häufig eine deutliche Aufspaltung des ESR-Signals der im Zeolithgerüst sitzenden Fe<sup>3+</sup>-Ionen in zwei gut aufgelöste Signale mit  $g = 4.3$  und  $g = 4.5$  nach sich. Das ESR-Spektrum wurde bei einer Temperatur von 4.5 K aufgenommen.

Wie bereits in Abbildung 4.1 dargestellt, zeigen die mit O<sub>2</sub>-Gas calcinierten und mit H<sub>2</sub>-Gas reduzierten (CU)-Zeolithe KL und NaY ein ESR-Signal der Fe<sup>3+</sup>-Ionen bei  $g = 4.3$  mit einer selten aufgelösten Schulter bei  $g = 4.5$ . Die Durchführung eines

H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Austauschs an einer Probe mit Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Clustern im Zustand I und darauf folgender Desorption zieht, wie Abbildung 5.11 zeigt, häufig eine deutliche Aufspaltung der ursprünglichen ESR-Resonanz der Fe<sup>3+</sup>-Ionen in zwei gut aufgelöste ESR-Signale mit  $g = 4.3$  und  $g = 4.5$  nach sich. Es ist nicht ganz eindeutig, was es mit der Aufspaltung des Signals auf sich hat. Ein Zusammenhang mit Pt kann allerdings ausgeschlossen werden, da das ESR-Signal bei  $g = 4.3$ , manchmal mit einer Schulter bei  $g = 4.5$ , bereits vor dem Ionenaustausch von K<sup>+</sup> gegen Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> auftritt.

### 5.5 Readsorption

Dieser Abschnitt erläutert das Verfahren und präsentiert die Ergebnisse zur quantitativen H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Readsorption vollständig desorbierter Pt<sub>13</sub>-Cluster. Die H<sub>2</sub>-Chemisorption dient häufig zur Bestimmung der Verteilung kleiner katalytischer Metallpartikel in einem Träger. Die Dispersion beschreibt in der Oberflächenchemie das Verhältnis von Oberflächenatomen zu Gesamtatomen eines Festkörpers oder Nanoteilchens. Hierbei geht man allgemein von der Annahme aus, dass pro Oberflächenatom nur ein H-Atom chemisorbiert. Sowohl die Verteilung als auch die H-Bedeckung kleiner Metallcluster spielt in der Katalyse und beim Verständnis deren elementarer Schritte eine fundamentale Rolle. Cho *et al.* [36] berichteten für kleine Pt-Cluster mit einer KZ(Pt–Pt)  $\approx 4$  im KL-Zeolith von einer Wasserstoffbedeckungskapazität vom Wert  $1.9 \pm 0.2$  unabhängig von der Pt-Beladung. Ji *et al.* [42] zeigten, dass der H/Pt-Wert von Pt-Clustern mit KZ(Pt–Pt)  $\approx 6.5$  immens vom Ionencharakter des Trägers abhängig ist. Die Experimente demonstrieren einen klaren Trend der Abnahme der Wasserstoffbedeckungskapazität H/Pt mit abnehmendem Elektronenreichtum der Sauerstoffatome im Zeolith:  $1.63$  (Pt/NaY) >  $1.55$  (Pt/MgY) >  $1.21$  (Pt/LaY) >  $0.88$  (Pt/H-USY). Der Elektronenreichtum der O-Atome im Zeolith wird in erster Linie durch den ionischen Charakter der Kationen bestimmt. So existieren elektronenreiche O-Atome in basischen Trägern mit alkalischen Kationen und elektronenarme O-Atome in sauren Trägern mit Protonen oder anderen kovalenten Kationen. Es ist daher Vorsicht geboten bei der Interpretation der Ergebnisse der H<sub>2</sub>-Chemisorption auch hinsichtlich der Pt-Verteilung im Träger.

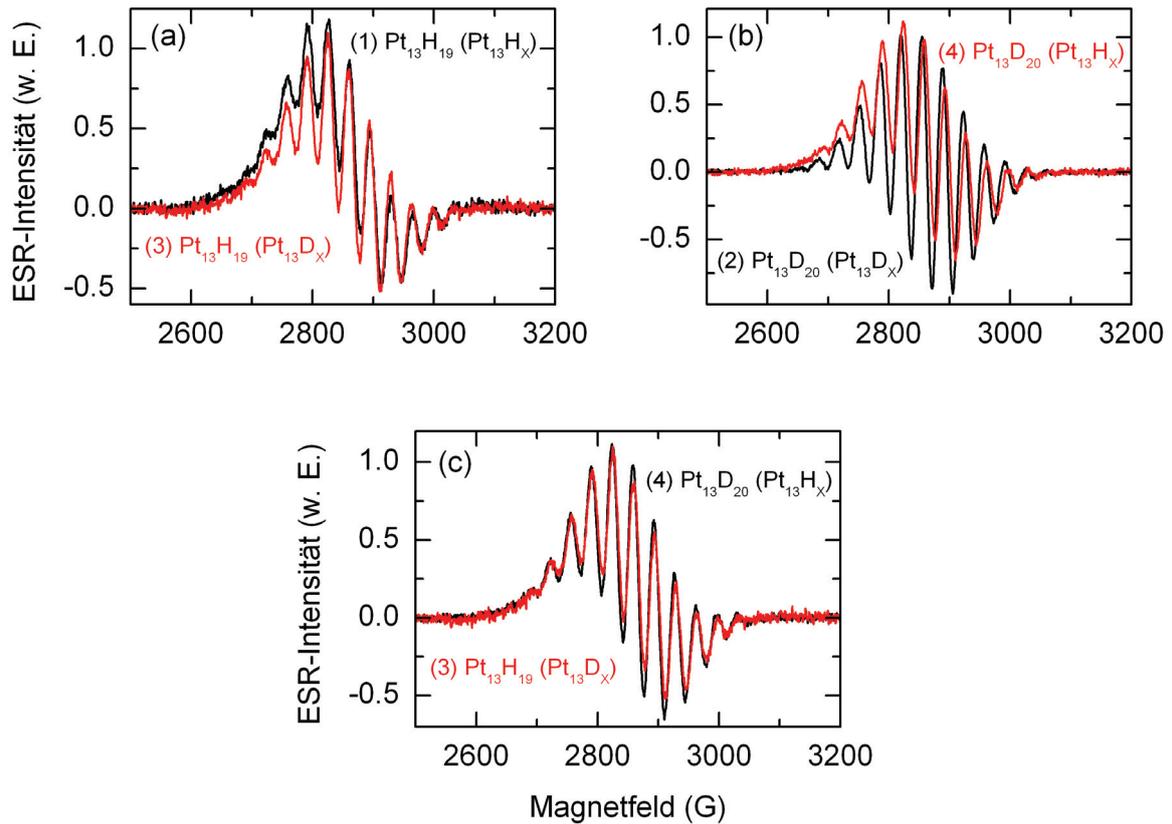
### 5.5.1 Quantitatives Verfahren

Die quantitative H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Readsorption und daraus folgend die Bestimmung der Wasserstoffbedeckungskapazität H/Pt erfordern die vollständige Entfernung der H/D-Bedeckung von der Pt<sub>13</sub>-Clusteroberfläche. Erste Experimente zur vollständigen H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Desorption der Pt<sub>13</sub>-Cluster im 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolith erfolgten bei einer Temperatur von 473 K für 3 Stunden. Zur Verifikation des Erfolgs der totalen Desorption wurden folgende Experimente durchgeführt:

- (1) quantitative Readsorption mit H<sub>2</sub> (zuvor Desorption des Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub> / KL -Zeoliths)
- (2) quantitative Readsorption mit D<sub>2</sub> (zuvor Desorption des Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> / KL -Zeoliths)
- (3) quantitative Readsorption mit H<sub>2</sub> (zuvor Desorption des Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> / KL -Zeoliths)
- (4) quantitative Readsorption mit D<sub>2</sub> (zuvor Desorption des Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub> / KL -Zeoliths)

Abbildung 5.12 zeigt die Überlagerung der ESR-Spektren der Experimente (1) und (3) in (a), (2) und (4) in (b) sowie (3) und (4) in (c). Wie die Abbildungen 5.12 (a) und (b) sehr anschaulich darstellen ist die Temperatur von 473 K nicht ausreichend für eine komplette Desorption der Pt<sub>13</sub>-Clusteroberfläche. Im Falle einer vollständigen Desorption sollten jeweils die beiden ESR-Spektren der Abbildungen 5.12 (a) und (b) identisch sein und die ursprüngliche Bedeckung der Pt<sub>13</sub>-Cluster vor der Desorption keinen Einfluss haben. Der Vergleich der Experimente (1) und (3) in (a) sowie (2) und (4) in (b) spiegelt eindeutig den Einfluss nicht desorbierter und damit auf der Oberfläche der Pt<sub>13</sub>-Cluster verbleibender D-Atome in (a) und H-Atome in (b) auf die Linienbreite in den ESR-Spektren wieder. Die Ursache des Effekts beruht darauf, dass das magnetische Moment des Deuterons kleiner als des Protons ist und diese in der Umgebung eines ungepaarten Elektrons zu einer größeren inhomogenen Linienverbreiterung führen als Deuterone (siehe Kapitel 4.3). Abbildung 5.12 (c) zeigt weiterhin, dass das Ausmaß der unvollständigen Desorption in den Experimenten (3) und (4) gut in Übereinstimmung zueinander steht. Die Durchführung weiterer Versuche führte schlussendlich zu dem Ergebnis, dass zur vollständigen H<sub>2</sub> / D<sub>2</sub>-Desorption bei gleichzeitiger Unversehrtheit der Pt<sub>13</sub>-Cluster eine Temperatur von 573 K für 3 Stunden praktikabel ist.

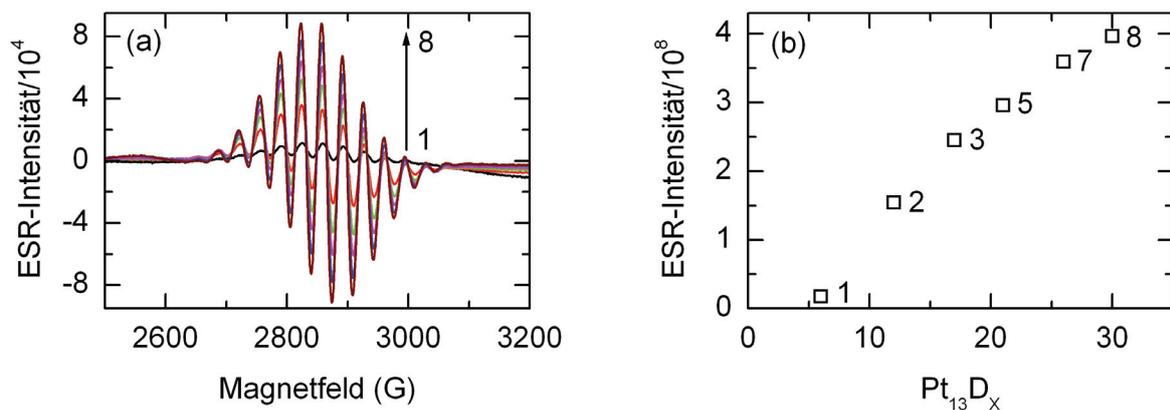
## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE



**Abbildung 5.12:** Überlagerung der 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-ESR-Spektren der Experimente (1) und (3) in (a), (2) und (4) in (b) sowie (3) und (4) in (c). Der quantitativen Readsorption ging jeweils eine Desorption der Probe bei 473 K für 3 Stunden voraus. Alle ESR-Messungen wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K durchgeführt.

Abbildung 5.13 und Tabelle 5.3 zeigen die Resultate der quantitativen D<sub>2</sub>-Readsorption einer 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe. Die zuvor durchgeführte totale Desorption der wasserstoffbedeckten Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster erfolgte bei  $T = 573$  K für 3 Stunden. Wie die Multipllettstruktur der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster klar darstellt, ist der Effekt verbleibender chemisorbierter H-Atome auf der Pt<sub>13</sub>-Clusteroberfläche in den ESR-Spektren nicht mehr zu beobachten. Abbildung 5.13 (a) zeigt den Anstieg der ESR-Signalintensität der Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Cluster (1→8) während der schrittweisen quantitativen D<sub>2</sub>-Readsorption. Der besseren Übersicht wegen sind die Adsorptionsschritte 4 und 6 der Tabelle 5.3 nicht mitaufgetragen. Informationen zur experimentellen Durchführung der quantitativen Readsorption sind dem Kapitel 3.1.8 zu entnehmen. Abbildung 5.13 (b) zeigt den Verlauf der Signalintensität der ESR-Spektren der Abbildung 5.13 (a)

als Funktion der D-Bedeckung während der D<sub>2</sub>-Readsorption der Pt<sub>13</sub>-Cluster. Wie den Gleichgewichtsdrücken  $p_2$  der Tabelle 5.3 zu entnehmen ist, wird in den ersten beiden Readsorptionsschritten die zugeführte Menge an D<sub>2</sub>-Gas nahezu vollständig auf der Pt<sub>13</sub>-Clusteroberfläche chemisorbiert. Die Betrachtung der Werte  $p_2$  und D/Pt der ersten fünf Schritte zeigt, dass die Zugabe identischer Portionen an D<sub>2</sub>-Gas unter gleichen Bedingungen sukzessive zu einem Rückgang der inkrementellen Chemisorption führt. Die Erhöhung des Drucks sowie die Verlängerung der Adsorptionszeit bewirken einen Anstieg der Chemisorption (siehe Schritte 6–8). Das Verfahren zur quantitativen Readsorption der Pt<sub>13</sub>-Cluster wurde mit verschiedenen Pt/KL-Zeolithproben mehrfach getestet und zeigte stets eine gute Reproduzierbarkeit.



**Abbildung 5.13:** (a) Anstieg der ESR-Intensität (1→8) im Verlauf der schrittweisen quantitativen D<sub>2</sub>-Readsorption einer 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe. Die zuvor durchgeführte totale Desorption der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster erfolgte bei einer Temperatur von 573 K für 3 Stunden. Der besseren Übersicht wegen sind die Adsorptionsschritte 4 und 6 der Tabelle 5.3 nicht mitaufgetragen. (b) ESR-Signalintensität als Funktion der D-Bedeckung (gerundeter Wert) der Pt<sub>13</sub>-Cluster: 1 (0 mbar, Pt<sub>13</sub>D<sub>6</sub>), 2 (0.02 mbar, Pt<sub>13</sub>D<sub>12</sub>), 3 (0.47 mbar, Pt<sub>13</sub>D<sub>17</sub>), 5 (2.43 mbar, Pt<sub>13</sub>D<sub>21</sub>), 7 (33.52 mbar, Pt<sub>13</sub>D<sub>26</sub>) und 8 (69.37 mbar, Pt<sub>13</sub>D<sub>30</sub>). Alle ESR-Messungen wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K durchgeführt.

## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE

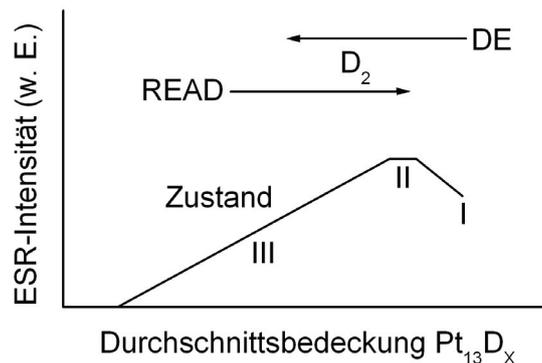
**Tabelle 5.3:** Parameter zur schrittweisen quantitativen D<sub>2</sub>-Readsorption einer zuvor bei 573 K für 3 Stunden vollständig desorbierten Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>/KL(CU)-Zeolithprobe mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung. Weitere Angaben: p<sub>1</sub> = Ausgangsdruck, p<sub>2</sub> = Gleichgewichtsdruck, V<sub>1</sub> = 47.103 ml (Pumpstand), V<sub>2</sub> = 65.988 ml (Pumpstand + ESR-Röhrchen) und m<sub>Pt-Zeolith</sub> = 160.9 mg.

Nr.	p <sub>1</sub> [mbar]	p <sub>2</sub> [mbar]	T [K]	t [min]	D/Pt	D/Pt <sub>13</sub>	D <sub>total</sub> /Pt	D <sub>total</sub> /Pt <sub>13</sub>
1	5.00	0.00	292.0	10	0.44	5.77	0.44	5.77
2	5.00	0.02	292.1	10	0.44	5.74	0.89	11.51
3	5.00	0.47	292.2	10	0.39	5.01	1.27	16.52
4	5.00	2.14	292.4	10	0.18	2.31	1.45	18.82
5	5.00	2.43	292.4	10	0.14	1.84	1.59	20.66
6	10.00	5.78	292.4	10	0.17	2.19	1.76	22.86
7	50.00	33.52	292.3	20	0.27	3.51	2.03	26.36
8	100.01	69.37	292.3	20	0.25	3.26	2.28	29.62

Wie Abbildung 5.13 (a) des Weiteren veranschaulicht, unterscheiden sich die ESR-Spektren der verschiedenen D-Bedeckungen von Pt<sub>13</sub>D<sub>6</sub> bis Pt<sub>13</sub>D<sub>30</sub> lediglich um einen Amplitudenfaktor. Es überrascht, dass die D-Bedeckung keinen Einfluss auf die Pt-Hyperfeinkopplung zu haben scheint oder dass die 12 Pt-Atome auf der Clusteroberfläche stets äquivalent sind. Folgende Interpretation könnte zur Erklärung des Sachverhalts dienen. Jede Bedeckung Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> besteht aus einer Vielzahl von Pt<sub>13</sub>-Clustern mit verschiedenster D-Bedeckung in leicht unterschiedlicher Umgebung des Zeoliths, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Nur eine dieser Bedeckungen nahe des maximalen Werts ( $\approx 38 D_{\text{total}} / \text{Pt}_{13}$ ) hat einen Spin  $S = 1/2$  und ist folglich ESR-aktiv. Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> entspricht also der Durchschnittsbedeckung aller in der Probe im Gleichgewicht vorliegender Pt<sub>13</sub>-Cluster. Befindet sich zum Beispiel wie bei Pt<sub>13</sub>D<sub>6</sub> insgesamt wenig Deuterium im System Pt/KL, so hat die überwiegende Anzahl der Pt<sub>13</sub>-Cluster eine sehr niedrige D-Bedeckung und ist ESR-inaktiv. Nur ein Bruchteil der Pt<sub>13</sub>-Cluster besitzt unter dieser Bedingung die D-Bedeckung nahe des Maximalwerts und trägt damit zur ESR-Signalintensität bei. Weitere Zugabe von D<sub>2</sub>-

Gas erhöht in Übereinstimmung mit Abbildung 5.13 (b), sukzessive den Anteil der ESR-aktiven Pt<sub>13</sub>-Cluster im Gleichgewicht (siehe auch Abbildung 5.14). Unterhalb der Durchschnittsbedeckung Pt<sub>13</sub>D<sub>6</sub> sind keine ESR-aktiven Pt<sub>13</sub>-Cluster mehr detektierbar.

Die Skizze in Abbildung 5.14 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen der Signalintensität des ESR-aktiven Clusters Pt<sub>13</sub>D<sub>Y</sub> und der Durchschnittsbedeckung Pt<sub>13</sub>D<sub>X</sub> aller in der Probe im Gleichgewicht vorliegender Pt<sub>13</sub>-Cluster im Zuge der Readsorption (READ) und Desorption (DE) von D<sub>2</sub>-Gas. Des Weiteren sind die entsprechenden Bereiche der Pt<sub>13</sub>-Clusterzustände ungefähr eingezeichnet. Der Verlauf der ESR-Intensität als Funktion der Durchschnittsbedeckung Pt<sub>13</sub>D<sub>X</sub> in Abbildung 5.14 lässt sich wie folgt erklären. Wie auch die Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen, führt die Desorption der im Zuge der (H<sub>2</sub>)D<sub>2</sub>-Reduktion der Pt<sup>2+</sup>-Ionen gebildeten Pt<sub>13</sub>(H<sub>X</sub>)D<sub>X</sub>-Cluster im Zustand I stets zu einem Anstieg der ESR-Intensität und damit zu einer Zunahme der ESR-aktiven Pt<sub>13</sub>(H<sub>X</sub>)D<sub>X</sub>-Cluster im Zustand II. Die Anzahl der Cluster Pt<sub>13</sub>(H<sub>X</sub>)D<sub>X</sub> mit S = 1/2 erreicht im Zustand II immer ihren maximalen Wert. Fortsetzung der Desorption führt dann sukzessive zum Rückgang der ESR-aktiven Cluster Pt<sub>13</sub>(H<sub>X</sub>)D<sub>X</sub> und damit zur Abnahme der ESR-Signalintensität (siehe Abbildung 5.7).

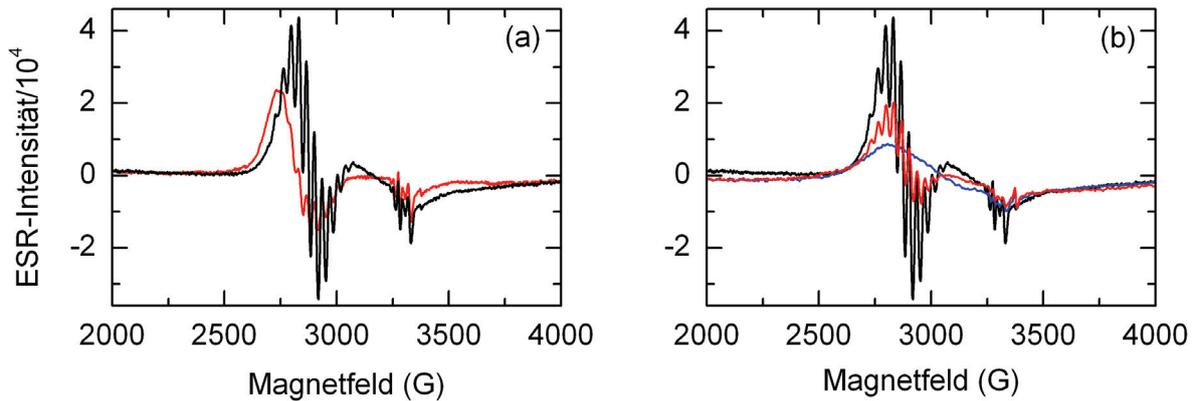


**Abbildung 5.14:** Die Skizze zeigt den Zusammenhang zwischen der Signalintensität des ESR-aktiven Clusters Pt<sub>13</sub>D<sub>Y</sub> und der Durchschnittsbedeckung Pt<sub>13</sub>D<sub>X</sub> aller in der Probe im Gleichgewicht vorliegender Pt<sub>13</sub>-Cluster während der Readsorption (READ) und Desorption (DE) von D<sub>2</sub>-Gas. Nur eine der D-Bedeckungen nahe des maximalen Werts hat einen Spin S = 1/2 und trägt damit zur ESR-Signalintensität bei.

### 5.5.2 Verhalten der Pt<sub>13</sub>-Cluster im KL(SC)-Zeolith

Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Experimenten der quantitativen H<sub>2</sub>-Readsorption von Pt<sub>13</sub>-Clustern im eisenfreien 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolith diskutiert. Die vollständige Desorption der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Zeolithproben wurde jeweils bei 573 K für 3 Stunden durchgeführt. Es wurden Proben mit der Bedeckung Pt<sub>13</sub>H<sub>38</sub>, Pt<sub>13</sub>H<sub>29</sub>, Pt<sub>13</sub>H<sub>23</sub>, Pt<sub>13</sub>H<sub>18</sub> und Pt<sub>13</sub>H<sub>12</sub> hergestellt. Der Readsorptionsvorgang wurde immer mithilfe der ESR-Spektroskopie verfolgt. Die quantitativ hergestellten Zeolithproben sind auch Bestandteil der in Kapitel 8.2 vorgestellten H<sub>2</sub>-bedeckungsabhängigen SQUID-Magnetisierungsmessungen.

Abbildung 5.15 (a) zeigt das ESR-Spektrum der im Zuge der H<sub>2</sub>-Reduktion der Pt<sup>2+</sup>-Ionen gebildeten Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster im Zustand I (rot) und das zugehörige ESR-Spektrum nach milder H<sub>2</sub>-Desorption der Pt/KL(SC)-Zeolithprobe bei 423 K für 30 Minuten (schwarz). Die Überlagerung der beiden ESR-Spektren demonstriert auch sehr anschaulich den in Kapitel 5.2 bereits diskutierten Anstieg der ESR-Signalintensität der Pt<sub>13</sub>-Cluster im KL(CU)-Zeolith nach milder Desorption. Dieser Effekt ist also im eisenfreien Pt/KL(SC)-Zeolith auch zu beobachten. Abbildung 5.15 (b) zeigt das ESR-Multiplett (schwarz) der mild desorbierten Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster im Zustand III. Vollständige H<sub>2</sub>-Desorption der 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolithprobe bei 573 K für 3 Stunden führt zum Verschwinden der Multiplett-Hyperfeinstruktur der Pt<sub>13</sub>-Cluster und offenbart ein breites Signal (blaues ESR-Spektrum) resultierend von einer weiteren Pt-Spezies (siehe auch Abbildung 5.17). Schrittweise H<sub>2</sub>-Readsorption geht mit dem Wiederauftreten des Pt<sub>13</sub>-Clustersignals einher und führt letztlich zum ESR-Spektrum der Pt<sub>13</sub>H<sub>38</sub>-Cluster (rot) bei einem Gleichgewichtsdruck von ≈540 mbar. Wie die Überlagerung der ESR-Spektren klar darstellt, sind die Multiplettsignale hinsichtlich der ESR-Parameter identisch und unterscheiden sich ausschließlich in der Signalintensität. Offensichtlich zieht die vollständige H<sub>2</sub>-Desorption bei 573 K für 3 Stunden irreversible Veränderungen in der Probe nach sich, die für die Diskrepanz zwischen der Ausgangsintensität vor der totalen Desorption und der Signalintensität nach der H<sub>2</sub>-Readsorption verantwortlich sind.



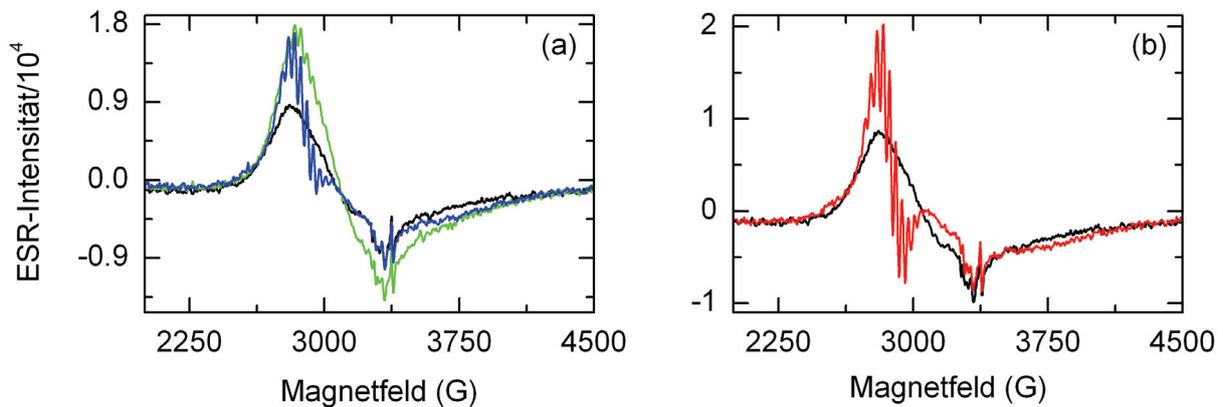
**Abbildung 5.15:** (a) ESR-Spektrum der im Zuge der H<sub>2</sub>-Reduktion der Pt<sup>2+</sup>-Ionen gebildeten Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster (Zustand I) im KL(SC)-Zeolith mit 5.5 Gew.% Pt-Beladung (rot). Anstieg der Signalintensität nach milder Desorption bei 423 K für 30 Minuten (schwarz). (b) Totale Desorption der Pt<sub>13</sub>-Cluster im Zustand III (schwarz) bei 573 K für 3 Stunden führt zum Verschwinden der Multiplett-Hyperfeinstruktur und offenbart ein breites Signal resultierend von einer weiteren Pt-Spezies (blau). Schrittweise H<sub>2</sub>-Readsorption führt zum Wiederauftreten des Clustersignals und letztlich zum ESR-Spektrum der Pt<sub>13</sub>H<sub>38</sub>-Cluster bei einem Gleichgewichtsdruck von ≈540 mbar (rot). Alle ESR-Messungen wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K durchgeführt.

Wie die EXAFS-Daten der Tabelle 4.1 belegen, findet im Laufe der totalen Desorption eine strukturelle Umwandlung der Pt<sub>13</sub>-Cluster statt. So nimmt die KZ(Pt–Pt) der H<sub>2</sub>-reduzierten 5.3 Gew.% Pt/KL-Probe (Zustand I) vom Wert 5.5 um etwa 20% auf die KZ(Pt–Pt) = 4.3 der vollständig H<sub>2</sub>-desorbierten Probe ab. Dies steht in Einklang mit der Vorhersage einer bedeckungsabhängigen Umstrukturierung  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-geträgerter Pt-Cluster von Mager-Maury *et al.* [40]. Auch Cho *et al.* [36] vermuteten aufgrund ihrer EXAFS-Daten eine Strukturumwandlung der Pt<sub>13</sub>-Cluster im KL-Zeolith im Zuge der H<sub>2</sub>-Desorption. Schema 5.1 gibt einen kurzen Überblick über die vermuteten Vorgänge während der totalen Desorption und liefert eine Erklärung für die beobachtete Diskrepanz in den Signalintensitäten. Ein Teil der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster geht in den ESR-inaktiven Pt<sub>13</sub>-Clusterzustand IV über und kann anschließend wieder reversibel readsorbiert werden. Ein anderer Teil der Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Cluster geht unter irreversibler

## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE

Umstrukturierung in eine Pt<sub>x</sub>-Spezies in den Zustand V über. Weiterhin ist auch nicht ganz auszuschließen, dass ein gewisser Teil der Pt<sub>13</sub>-Cluster aufgrund der drastischen Bedingungen während der vollständigen Desorption zerstört wird.

Abbildung 5.16 (a) zeigt das breite ESR-Signal der anderen Pt-Spezies nach vollständiger Desorption (schwarz), das ESR-Spektrum der Pt<sub>13</sub>H<sub>10</sub>-Cluster (grün) nach dem ersten Schritt und das ESR-Spektrum der Pt<sub>13</sub>H<sub>19</sub>-Cluster (blau) nach dem zweiten Schritt der quantitativen H<sub>2</sub>-Readsorption.

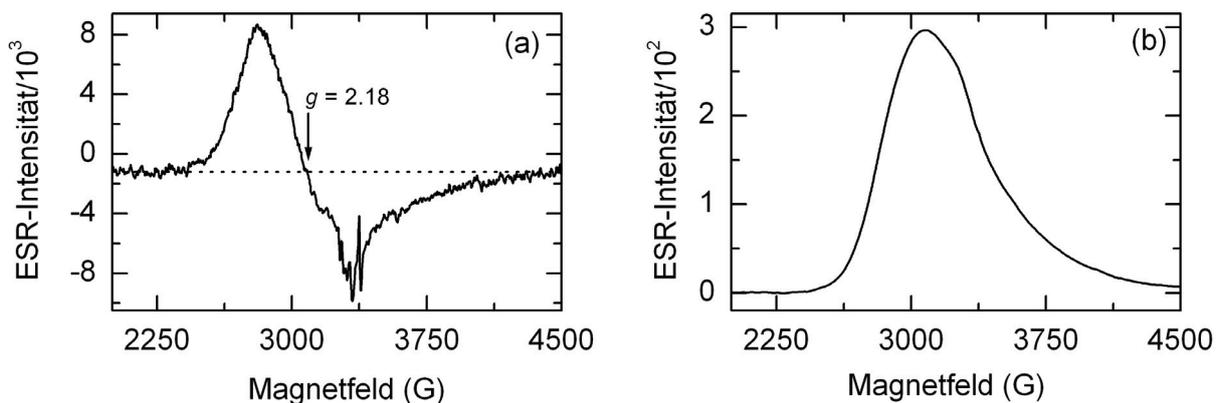


**Abbildung 5.16:** Darstellung des Verlaufs der quantitativen H<sub>2</sub>-Readsorption: ESR-Spektrum nach vollständiger Desorption (schwarz), ESR-Signal der Pt<sub>13</sub>H<sub>10</sub>-Cluster nach dem ersten (grün), ESR-Signal der Pt<sub>13</sub>H<sub>19</sub>-Cluster nach dem zweiten (blau) und ESR-Signal der Pt<sub>13</sub>H<sub>38</sub>-Cluster nach dem letzten (rot) Readsorptionsschritt bei  $p_2 \approx 540$  mbar. Alle ESR-Spektren wurden bei gleichen Einstellungen und  $T = 4.5$  K gemessen.

Die Zugabe von H<sub>2</sub>-Gas führt im ersten Adsorptionsschritt zum Wiederauftreten der Multiplett-Hyperfeinstruktur der Pt<sub>13</sub>-Cluster mit kleiner Amplitude überlagert vom Anstieg des breiten ESR-Signals der anderen Pt-Spezies. Die H<sub>2</sub>-Chemisorption während des zweiten Schritts resultiert in der Abnahme des breiten ESR-Signals der Pt-Spezies und im Anstieg des Pt<sub>13</sub>-Clustersignals. Abbildung 5.16 (b) zeigt die ESR-Spektren vor Beginn und am Ende der quantitativen H<sub>2</sub>-Readsorption. Wie das ESR-Signal der Pt<sub>13</sub>H<sub>38</sub>-Cluster (rot) veranschaulicht, liegt der positive Teil des ESR-Signals der anderen Pt-Spezies unter dem Pt<sub>13</sub>-Multiplett. Gepulste X-Band ESR-

Messungen (siehe Kapitel 7.2) führen zu dem Ergebnis, dass das breite ESR-Signal der Pt-Spezies unter den ESR-Signalen der Pt<sub>13</sub>-Cluster aller Zustände liegt. Die intensitätsstarken ESR-Signale der Pt<sub>13</sub>-Cluster in den Zuständen I und II überdecken das drunterliegende Signal der anderen Pt-Spezies mit vergleichsweise niedriger Intensität. Die intensitätsschwachen ESR-Signale der readsorbierten Pt<sub>13</sub>-Cluster jedoch erlauben die Beobachtung. Möglicherweise steht das beobachtete ESR-Signal der Pt-Spezies mit der umstrukturierten Pt<sub>x</sub>-Spezies (Zustand V) in Zusammenhang (siehe Kapitel 6.1). Das breite ESR-Signal der Pt-Spezies ist nach totaler Desorption auch im Pt/KL(CU)-Zeolith zu registrieren. Aufgrund des starken Einflusses der Fe<sup>3+</sup>-Ionen auf den Verlauf der Basislinie (siehe Kapitel 4.1) ist die Identifizierung als ESR-Signal in diesem Fall allerdings deutlich schwieriger.

Abbildung 5.17 zeigt vergrößert das breite ESR-Signal der anderen Pt-Spezies mit  $g = 2.18$  in (a) und das zugehörige Absorptionssignal in (b).



**Abbildung 5.17:** ESR-Signal der weiteren Pt-Spezies mit  $g = 2.18$  nach vollständiger Desorption bei 573 K für 3 Stunden (a) und zugehöriges Absorptionssignal (b).

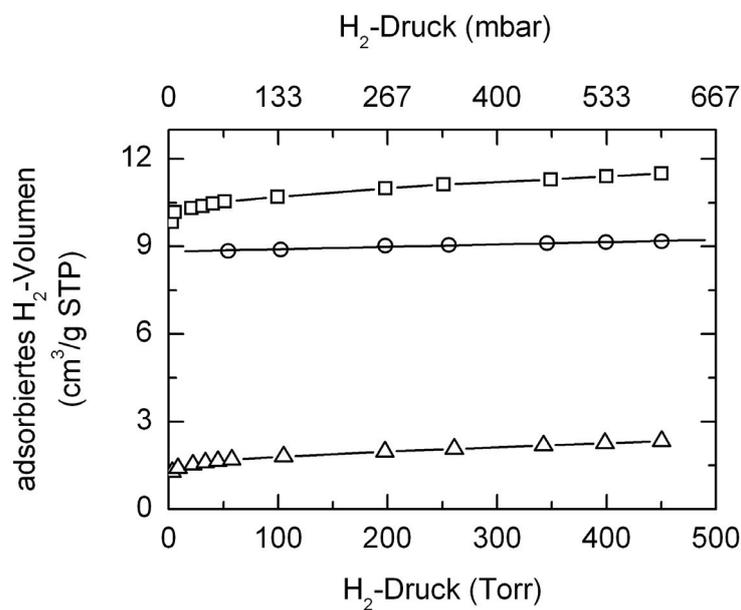
### 5.5.3 Bedeckungskapazität der Pt<sub>13</sub>-Cluster

Der Gleichgewichtsdruck von  $\approx 540$  mbar am Ende des Experiments zur quantitativen Readsorption der Pt<sub>13</sub>-Cluster (siehe Abbildung 5.15) entspricht aufsummiert über alle H<sub>2</sub>-Readsorptionsschritte einem Verhältnis  $H_{\text{total}} / \text{Pt} = 2.9$ . Dieser Wert ist unabhängig von der Struktur der Cluster. Sind Pt-Atome für die H-Chemisorption unzugänglich, wie beispielsweise Atome im Zentrum der Cluster, so nimmt die Zahl chemisorbierter H-Atome pro Pt-Oberflächenatom weiter zu und übersteigt den Wert von 2.9. Die manuell durchgeführte quantitative Readsorption ist sehr zeitaufwendig

## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE

und hat den Nachteil, dass der Endpunkt der Chemisorption nicht genau definiert ist, da bei diesem Experiment keine Unterscheidung zwischen Chemisorption und Physisorption möglich ist. Dies führt speziell im Bereich höherer Drücke zu einer gewissen Ungenauigkeit. Der große Vorteil dieses Verfahrens ist allerdings, wie auch die vorangegangene Diskussion vermittelt, dass mithilfe der ESR-Spektroskopie die einzelnen Schritte der Readsorption verfolgt und vertiefte Einblicke in die ablaufenden Vorgänge in der Probe gewonnen werden können.

Automatisierte BET-Messungen von Wasserstoffadsorptionsisothermen erlauben eine klare Differenzierung der erfolgten Adsorption in Chemi- und Physisorption. Das folgende Experiment wurde von Frau Doris Buck im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit [45] im Arbeitskreis Roduner mit dem Gerät ASAP 2000 der Firma Micromeritics durchgeführt. Die Synthese der Pt<sub>13</sub>-Cluster im KL(CU)-Zeolith wurde entsprechend den Vorschriften in Kapitel 3 durchgeführt. Die totale Desorption der 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe erfolgte bei einer Temperatur von 623 K für 3 Stunden. Die Temperatur während der Readsorption betrug jeweils 308 K.



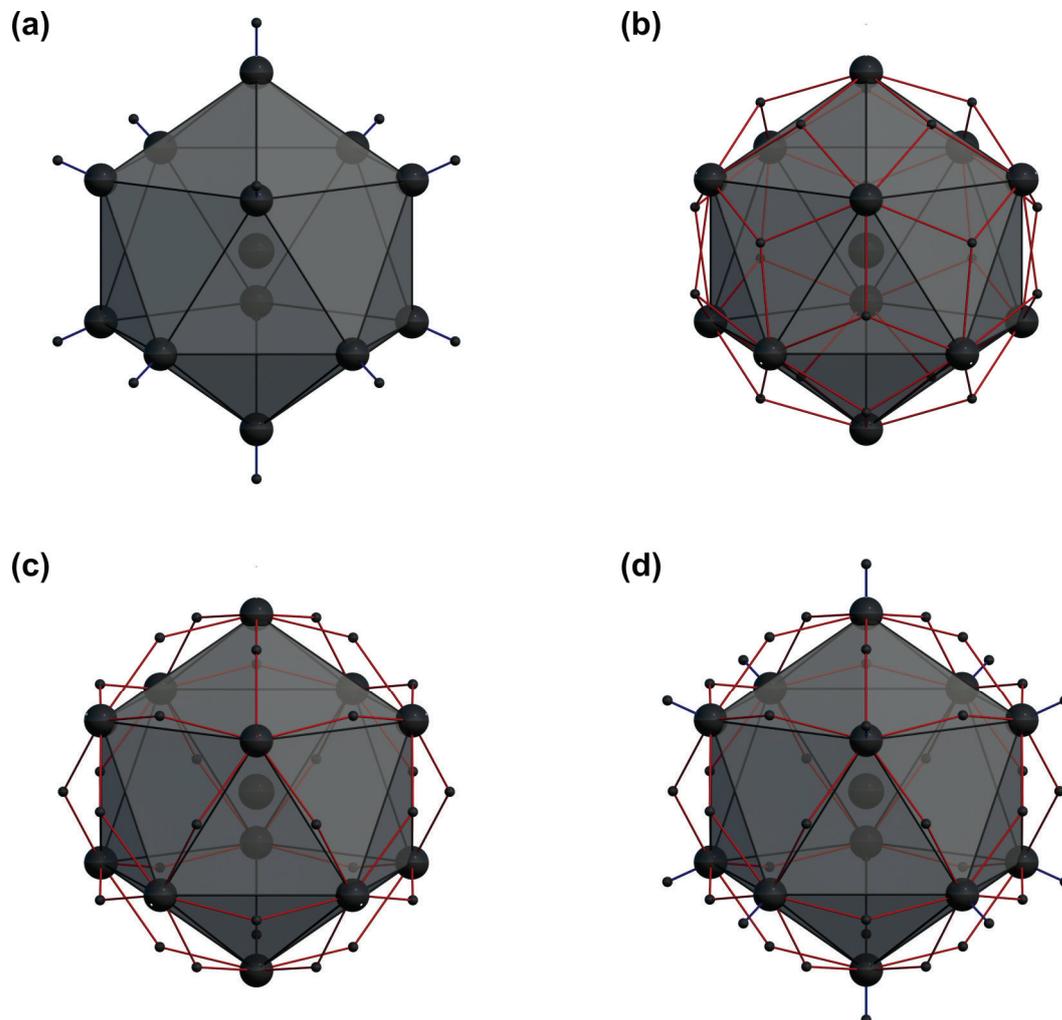
**Abbildung 5.18:** Darstellung der beiden H<sub>2</sub>-Isothermen der Readsorption einer bei 623 K für 3 Stunden vollständig desorbierten 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe. Die Temperatur während der Readsorption betrug jeweils 308 K. Die Subtraktion der Adsorptionsisothermen des physisorbierten Wasserstoffs (Dreieck) von der Adsorptionsisothermen der Gesamtmenge des adsorbierten Wasserstoffs (Quadrat) ergibt den Anteil des chemisorbierten Wasserstoffs (Kreis) [45].

Abbildung 5.18 zeigt die beiden Adsorptionsisothermen der H<sub>2</sub>-Readsorption. Die Subtraktion der Adsorptionsisothermen des physisorbierten Wasserstoffs (Dreieck) von der Adsorptionsisothermen der Gesamtmenge des adsorbierten Wasserstoffs (Quadrat) ergibt den Anteil des chemisorbierten Wasserstoffs (Kreis). Die Differenzkurve der Chemisorption in Abbildung 5.18 ist nahezu druckunabhängig und resultiert in einem Sättigungswert  $H_{\text{total}} / \text{Pt} = 2.90$ . Dieser Wert ist beachtlich und signifikant größer als die Werte, die in der Literatur von entsprechenden Experimenten bisher berichtet wurden. Des Weiteren stehen die Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Readsorptionsexperimente in hervorragender Übereinstimmung zueinander. Der Gleichgewichtsdruck am Ende des automatisierten Readsorptionsexperiments lag bei etwa 600 mbar (siehe Abbildung 5.18).

Unter der Annahme, dass alle Pt-Atome in der KL-Zeolithprobe in Form von Pt<sub>13</sub>-Clustern vorliegen, führt die Umrechnung des Verhältnisses  $H_{\text{total}} / \text{Pt} = 2.90$  zu dem Ergebnis, dass ungefähr 38 H-Atome pro Pt<sub>13</sub>-Clusteroberfläche (Pt<sub>13</sub>H<sub>38</sub>) chemisorbiert sind. Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit der Voraussage einer Maximalbedeckung von 3 H/Pt der DFT-Rechnungen von Mager-Maury *et al.* [40] für  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-geträgerte Pt<sub>13</sub>-Cluster. Chen *et al.* [46] berechneten in ihrer theoretischen Arbeit den Sättigungspunkt freier (ungeträgerter) Pt<sub>13</sub>-Cluster bei 44 chemisorbierten H-Atomen. Dieser Wert resultiert in einem Verhältnis H/Pt  $\approx 3.4$ . Den Berechnungen nach chemisorbieren 36 der 44 H-Atome über den Pt-Atomen an den 12 Ecken und über den 24 Kanten der fcc Pt<sub>13</sub>-Clusteroberfläche. Die restlichen H-Atome durchdringen die quadratischen Flächen auf der Clusteroberfläche und wechselwirken mit dem Pt-Atom im Zentrum des Clusters. Die DFT-Rechnungen von Mager-Maury *et al.* [40] prognostizieren die bevorzugte Adsorptionsstelle auf der Oberfläche eines kuboktaedrischen Pt<sub>13</sub>-Clusters über den 24 Kanten gefolgt von der Adsorptionsstelle über den 12 Ecken. Die bevorzugte Adsorptionsstelle auf der Oberfläche eines Pt(111)-Einkristalls ist Fukutani *et al.* [47] zufolge auf der Dreiecksfläche.

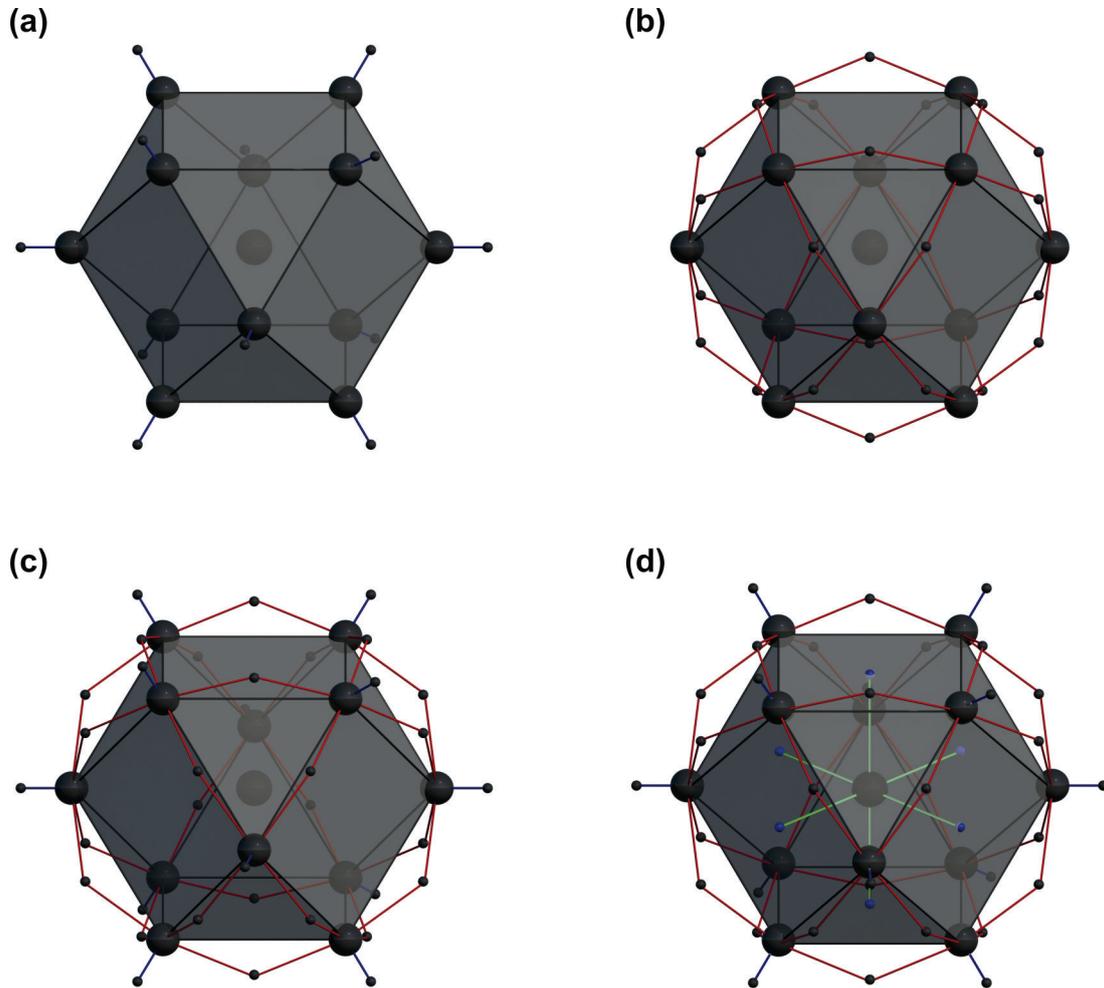
## 5 H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-EXPERIMENTE

Abbildung 5.19 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Adsorptionsstellen auf der Oberfläche eines ikosaedrischen Pt<sub>13</sub>-Clusters.



**Abbildung 5.19:** Darstellung der unterschiedlichen Adsorptionsstellen auf der Oberfläche eines ikosaedrischen Pt<sub>13</sub>-Clusters: (a) über den Pt-Atomen an den 12 Ecken des Ikosaeders, (b) oberhalb der 20 Flächen des Ikosaeders, (c) über den 30 Kanten des Ikosaeders und (d) über den 12 Ecken und 30 Kanten des Ikosaeders.

Abbildung 5.20 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Adsorptionsstellen auf der Oberfläche eines kuboktaedrischen Pt<sub>13</sub>-Clusters.



**Abbildung 5.20:** Darstellung der unterschiedlichen Adsorptionsstellen auf der Oberfläche eines kuboktaedrischen Pt<sub>13</sub>-Clusters: (a) über den Pt-Atomen an den 12 Ecken des Kuboktaeders, (b) über den 24 Kanten des Kuboktaeders, (c) über den 12 Ecken und 24 Kanten des Kuboktaeders und (d) über den 12 Ecken und 24 Kanten sowie auf den sechs quadratischen Flächen auf der Oberfläche des Kuboktaeders.



## 6 Chemische Reaktivität

### 6.1 Adsorption mit O<sub>2</sub>

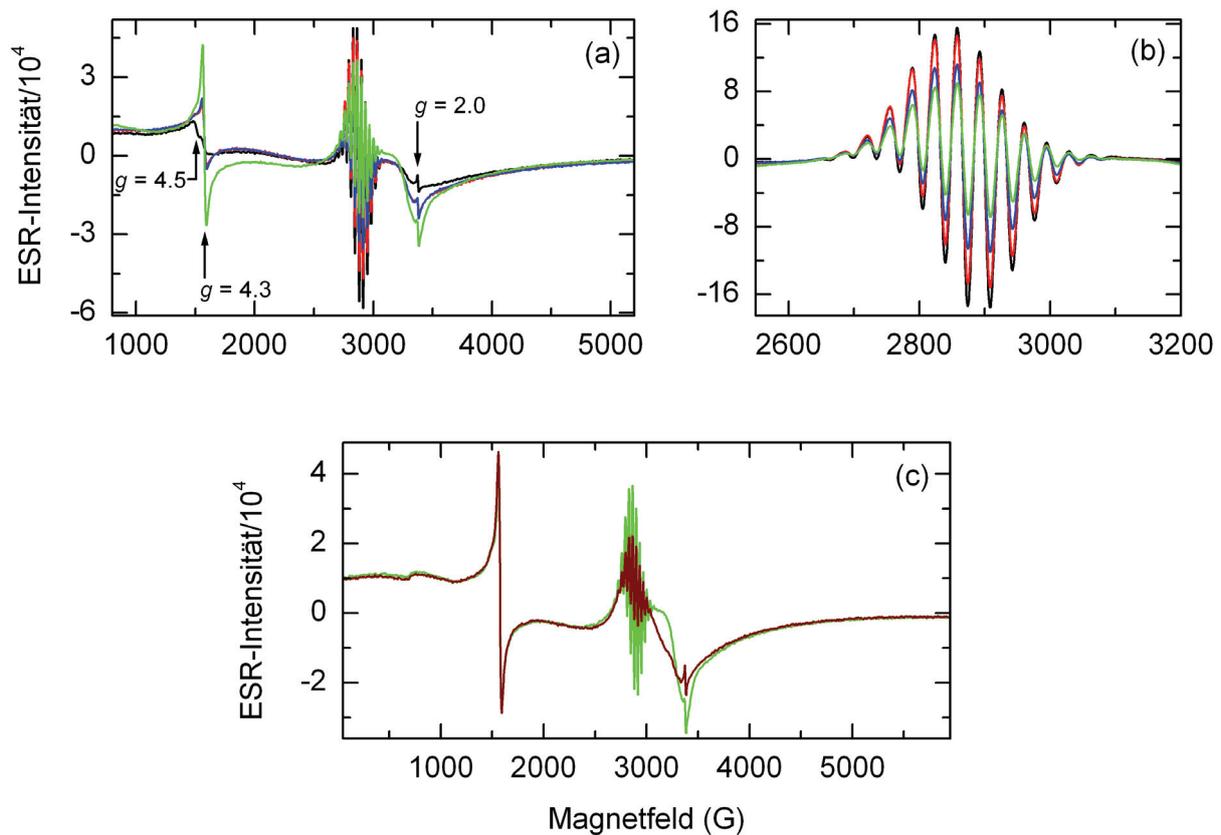
Dieses Kapitel diskutiert die chemische Reaktivität von Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub>-Clustern im KL(CU)-Zeolith mit O<sub>2</sub>-Gas und deren Abhängigkeit von der Deuteriumbedeckung. Die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid auf Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>(D<sub>x</sub>)-Clustern im NaY(CU)-Zeolith führt nach Akdogan *et al.* [48] direkt nach Zugabe von CO-Gas zum sofortigen Zerfall der Pt<sub>13</sub>-Cluster und zur Bildung einer neuen ESR-aktiven Pt-Spezies mit einem *g*-Wert nahe 2.0. Hierbei handelt es sich um eine Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>m</sub>-Spezies mit *m* = 4–5, die vermutlich durch die Zeolithwände stabilisiert wird.

Für gewöhnlich reagieren Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von Platin explosionsartig in der sogenannten Knallgasreaktion miteinander. Wie Gustafsson *et al.* [49] und MacNaughton *et al.* [50] berichteten, ist die O<sub>2</sub>-Adsorption auf einer Pt(111)-Oberfläche stark abhängig von deren H-Bedeckung und der Verfügbarkeit freier Adsorptionsstellen. Eine O<sub>2</sub>-Chemisorption findet nur auf den freien Flächen der Pt(111)-Oberfläche statt. Die Zugabe von O<sub>2</sub>-Gas in das mit Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> / KL-Zeolith beladene ESR-Röhrchen führt zu keiner Knallgasreaktion. Wie Abbildung 6.1 zeigt, reagiert der Sauerstoff mit den Pt<sub>13</sub>-Clustern vergleichsweise langsam, obwohl die Reaktion mit ≈46 kJ/mol exotherm ist (Standardreaktionsenthalpie – D<sub>2</sub>-Desorptionsenergie). Offensichtlich blockiert die D-Bedeckung die O<sub>2</sub>-Chemisorption auf der Pt<sub>13</sub>-Clusteroberfläche. Die Chemisorption und folgende Dissoziation des O<sub>2</sub>-Moleküls erfordert die Vakanz von zwei nebeneinanderliegenden Adsorptionsstellen.

Abbildung 6.1 (a) zeigt den Verlauf der O<sub>2</sub>-Adsorption und deren Auswirkungen auf die ESR-Spektren einer 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe. Die Zugabe von O<sub>2</sub>-

## 6 CHEMISCHE REAKTIVITÄT

Gas führt sukzessive zur Erniedrigung der ESR-Intensität des Multiplettsignals der  $Pt_{13}D_x$ -Cluster im Zustand II. Abbildung 6.1 (b) zeigt die Intensitätsabnahme in vergrößerter Darstellung: ESR-Spektrum vor Beginn der  $O_2$ -Adsorption (schwarz), nach Zugabe von 10 mbar  $O_2$ -Gas für 10 Minuten (rot), nach weiterer Zugabe von 20 mbar  $O_2$ -Gas für 20 Minuten (blau) und zuletzt nach  $O_2$ -Zugabe von 100 mbar für  $\approx 16$  Stunden (grün).



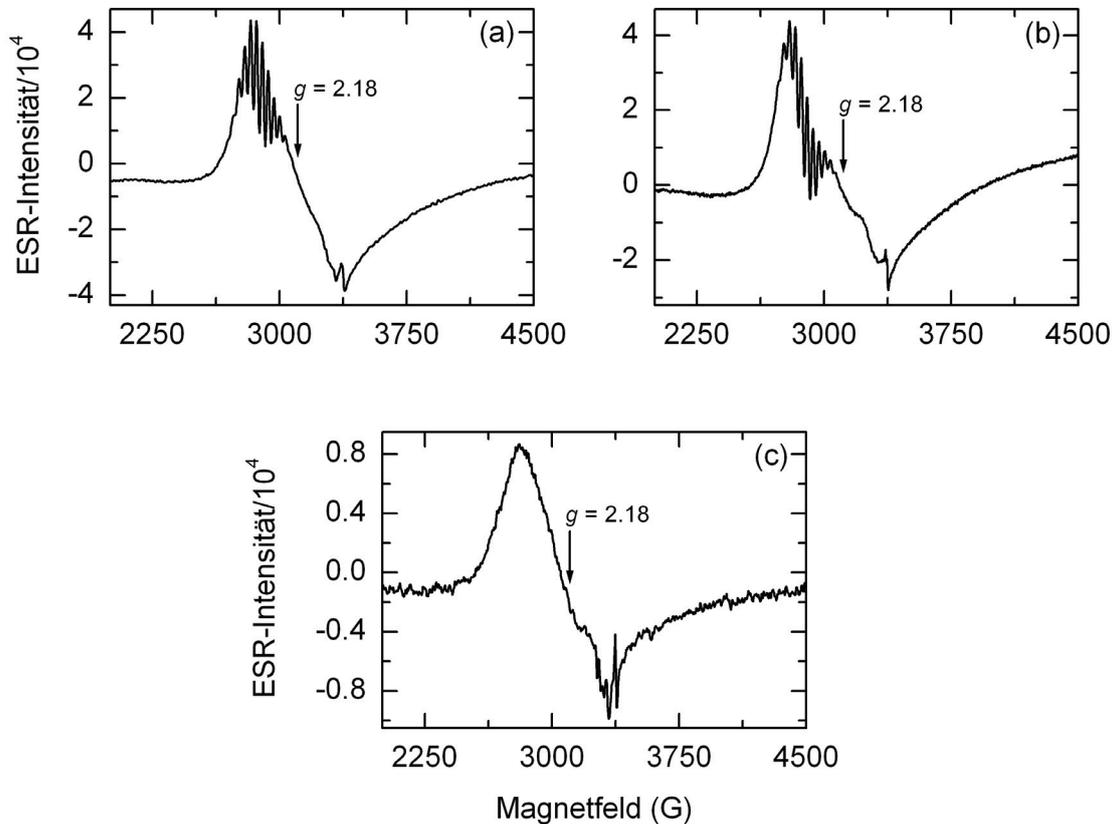
**Abbildung 6.1:** (a) Verlauf der  $O_2$ -Adsorption auf einer 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe: ESR-Signal der  $Fe^{3+}$ -Ionen und der  $Pt_{13}D_x$ -Cluster im Zustand II vor Beginn der  $O_2$ -Adsorption (schwarz), nach Zugabe von 10 mbar  $O_2$ -Gas für 10 Minuten (rot), von 20 mbar  $O_2$ -Gas für 20 Minuten (blau) und von 100 mbar  $O_2$ -Gas für 980 Minuten (grün). (b) Vergrößerter Ausschnitt der Intensitätsabnahme des Multiplettsignals nach entsprechender  $O_2$ -Adsorption. (c) ESR-Spektrum der  $Pt_{13}D_x$ -Cluster am Ende des Adsorptionsexperiments mit  $O_2$ -Gas (grün) und zugehöriges ESR-Spektrum aufgenommen 2 Monate später (braun). Alle ESR-Messungen wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K durchgeführt.

Weiterhin ist der Abbildung 6.1 zu entnehmen, dass alle übrigen Parameter des  $\text{Pt}_{13}$ -Clustersignals, wie  $g$ -Faktor, Hyperfeinkopplung, Intensitätsverteilung und Linienbreite konstant bleiben. Die  $\text{O}_2$ -Adsorption hat zusätzlich erheblichen Einfluss auf die ESR-Intensität des Eisensignals bei  $g = 4.3$ . So bewirkt die  $\text{O}_2$ -Zugabe einen deutlichen Intensitätsanstieg des ESR-Signals der im Zeolithgerüst sitzenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Vermutlich werden im Laufe der  $\text{O}_2$ -Adsorption ESR-inaktive  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen im Zeolithgerüst zu ESR-aktiven  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen oxidiert. Das ESR-Signal der Eisenionen in den Kationenpositionen bei  $g = 2.0$  bleibt im Vergleich hierzu von der  $\text{O}_2$ -Zugabe unberührt. Abbildung 6.1 (c) zeigt die Überlagerung der ESR-Spektren am Ende der  $\text{O}_2$ -Adsorption (grün) und der Messung derselben Probe 2 Monate später (braun). Offensichtlich ist nach Ende der  $\text{O}_2$ -Adsorption immer noch Dynamik in der Zeolithschüttung und die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen. Wie die Abbildungen 6.1 (a) und (c) zudem deutlich veranschaulichen, geht die  $\text{O}_2$ -Adsorption mit der Intensitätszunahme des breiten ESR-Signals der weiteren Pt-Spezies bei  $g = 2.18$  einher (siehe auch Kapitel 5.5).

Abbildung 6.2 zeigt zum Beweis den Vergleich der ESR-Spektren von den Clustern  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x / \text{KL}(\text{CU})$  nach  $\text{O}_2$ -Zugabe in (a) und von den Clustern  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x / \text{KL}(\text{CU})$  nach  $\text{O}_2$ -Zugabe in (b) mit dem ESR-Spektrum der anderen Pt-Spezies im  $\text{KL}(\text{SC})$ -Zeolith nach vollständiger Desorption bei 573 K für 3 Stunden in (c). Wie in Kapitel 5.5 bereits angemerkt, existiert die andere Pt-Spezies mit  $g = 2.18$  neben den  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x(\text{D}_x)$ -Clustern aller Zustände. Die Spezies ist jedoch aufgrund ihrer vergleichsweise kleinen Konzentration nur im vollständig desorbierten Zustand oder in den intensitätsschwachen ESR-Spektren der  $\text{H}_2 / \text{D}_2$ -readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster eindeutig als ESR-Signal zu identifizieren. Zusammenfassend sind im Verlauf der  $\text{O}_2$ -Adsorption somit zwei entgegengesetzte Trends zu beobachten. Einerseits führt die Zugabe von  $\text{O}_2$ -Gas zur Abnahme der ESR-Intensität des  $\text{Pt}_{13}$ -Multipletts und andererseits zur Intensitätszunahme des ESR-Signals der anderen Pt-Spezies. Diese Beobachtung lässt sich wie folgt interpretieren. Möglicherweise ist neben den  $\text{Pt}_{13}$ -Clustern auch die andere Pt-Spezies bei  $g = 2.18$  im Gleichgewicht mit einer gleichartigen aber ESR-inaktiven Spezies und die  $\text{O}_2$ -Adsorption verschiebt das Gleichgewicht in Richtung der ESR-aktiven Pt-Spezies. Vielleicht ist aber auch die andere Pt-

## 6 CHEMISCHE REAKTIVITÄT

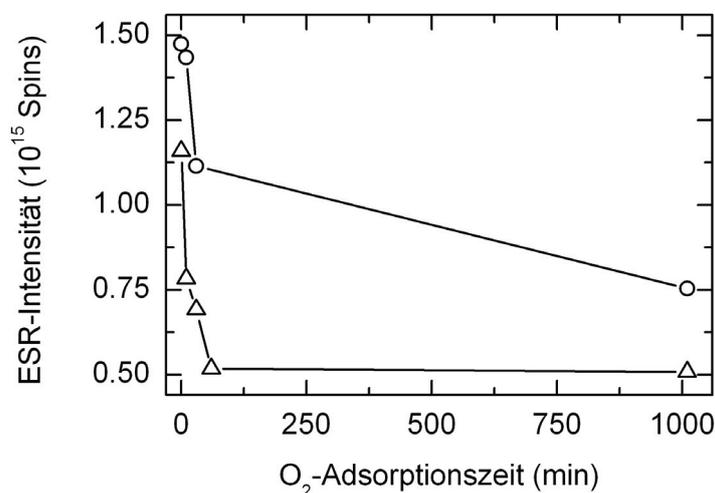
Spezies mit der  $Pt_x$ -Spezies des Zustands V identisch und die  $O_2$ -Zugabe führt zur irreversiblen Umstrukturierung der  $Pt_{13}$ -Cluster (ESR-Intensität  $\downarrow$ ) in die  $Pt_x$ -Spezies (ESR-Intensität  $\uparrow$ ).



**Abbildung 6.2:** Überlagerung des breiten ESR-Signals der weiteren Pt-Spezies mit  $g = 2.18$  mit dem ESR-Signal des  $Pt_{13}D_x$ -Multipletts (a) und mit dem ESR-Signal des  $Pt_{13}H_x$ -Multipletts (b) im KL(CU)-Zeolith im Zuge der  $O_2$ -Adsorption. (c) ESR-Signal der weiteren Pt-Spezies mit  $g = 2.18$  im KL(SC)-Zeolith nach totaler Desorption bei 573 K für 3 Stunden. Alle drei ESR-Spektren wurden bei einer Temperatur von 4.5 K aufgenommen.

Abbildung 6.3 zeigt die Abhängigkeit der chemischen Reaktivität der  $Pt_{13}D_x$ -Cluster mit  $O_2$ -Gas von deren D-Bedeckung. Hierzu ist die ESR-Intensität der  $Pt_{13}D_x$ -Cluster im Zustand II (Kreis) und der quantitativ readsorbierten  $Pt_{13}D_{15}$ -Cluster im Zustand III (Dreieck) in  $10^{15}$  Spins als Funktion der  $O_2$ -Adsorptionszeit in Minuten aufgetragen. Die Messwerte der stärker bedeckten  $Pt_{13}D_x$ -Cluster im Zustand II (Kreis) stammen vom  $O_2$ -Adsorptionsexperiment der Abbildung 6.1. Wie ein Vergleich der

Intensitätsverläufe in Abbildung 6.3 verdeutlicht, ist nach dem ersten Schritt der Adsorption von jeweils 10 mbar  $O_2$ -Gas für 10 Minuten ein signifikanter Unterschied in der Abnahme der ESR-Intensitäten feststellbar. So führt die  $O_2$ -Zugabe im Falle der weniger bedeckten  $Pt_{13}D_{15}$ -Cluster zu einem Rückgang der Anzahl der Spins von etwa 30%, die  $O_2$ -Zugabe im Falle der stärker bedeckten  $Pt_{13}D_x$ -Cluster hingegen nur zu einer ESR-Intensitätsabnahme von etwa 3%. Diese Diskrepanz vom Faktor 10 im ersten Adsorptionsschritt deutet eindeutig auf eine Bedeckungsabhängigkeit der chemischen Reaktivität der  $Pt_{13}$ -Cluster mit  $O_2$ -Gas hin. Der weitere Verlauf der  $O_2$ -Adsorption offenbart hingegen keine großen Abweichungen mehr.



**Abbildung 6.3:** Chemische Reaktivität unterschiedlich bedeckter  $Pt_{13}D_x$ -Cluster mit  $O_2$ -Gas. Intensitätsverlauf der stärker bedeckten  $Pt_{13}D_x$ -Cluster im Zustand II (Kreis) und der quantitativ readsorbierten  $Pt_{13}D_{15}$ -Cluster im Zustand III (Dreieck) in  $10^{15}$  Spins als Funktion der  $O_2$ -Adsorptionszeit in Minuten. Alle der Auftragung zugrundeliegenden ESR-Messungen wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K aufgenommen.

Wie der Arbeit von Liu [4] zu entnehmen ist, zeigen  $Pt_{13}D_x$ -Cluster im NaY(CU)-Zeolith nach Zugabe von  $O_2$ -Gas im Vergleich zum System  $Pt_{13}D_x$ /KL ein vollkommen anderes Verhalten. So führt die Zugabe von 20 mbar  $O_2$ -Gas für 30 Minuten im ersten Adsorptionsschritt zum sprunghaften Anstieg der ESR-Intensität des  $Pt_{13}D_x$ -Multipletts. Weitere  $O_2$ -Adsorption für  $\approx 1$  Tag resultiert in der Abnahme der

## 6 CHEMISCHE REAKTIVITÄT

ESR-Intensität zurück zur Ausgangsintensität des  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Multipletts vor der  $\text{O}_2$ -Adsorption. In Übereinstimmung mit dem System  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x/\text{KL}$  führt die  $\text{O}_2$ -Zugabe ebenfalls zum Intensitätsanstieg des breiten ESR-Signals der anderen Pt-Spezies bei  $g = 2.18$  und des ESR-Signals der im Zeolithgerüst sitzenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen bei  $g = 4.3$ . Ein weiteres Mal zeigt sich eine deutliche Abweichung im Verhalten der unterschiedlich geträgerten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster.

### 6.2 Reaktion mit $\text{C}_2\text{H}_4$

Die heterogenkatalytische Hydrierung von Ethen zu Ethan war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Zum Beispiel berichteten Zaera *et al.* [51] von der Ethen-Hydrierung auf der Oberfläche eines Pt(111)-Einkristalls. Schlatter *et al.* [52] beobachteten die Hydrierung von Ethen auf  $\text{SiO}_2$ -geträgerten Pt-Katalysatoren.

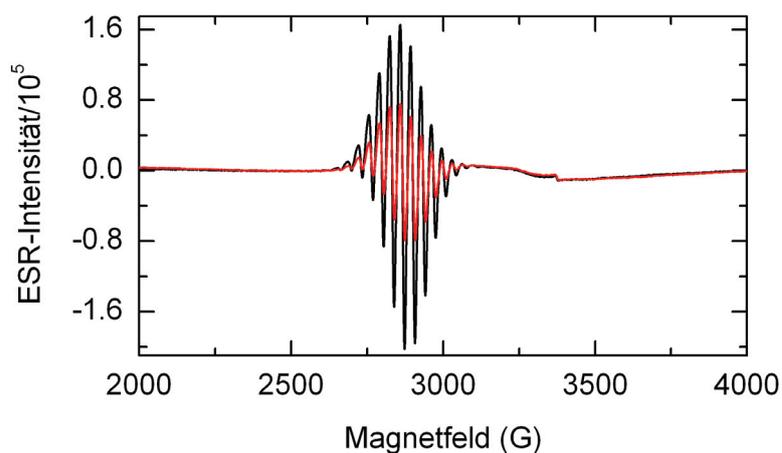
Dieses Kapitel diskutiert nun die Möglichkeit der Hydrierung von Ethen mithilfe der  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Cluster nach folgender Gleichung:



Hierzu wurden  $\approx 500$  mbar  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gas über den Pumpstand bei Raumtemperatur mit dem evakuierten und mit einer 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithschüttung beladenen ESR-Röhrchen equilibriert.

Abbildung 6.4 zeigt die Überlagerung der ESR-Spektren der  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Cluster im Zustand II vor (schwarz) und nach der Zugabe von  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Gas für circa 18 Stunden bei Raumtemperatur (rot). Wie die ESR-Spektren verdeutlichen, zieht die Ethen-Zugabe einen beträchtlichen Abfall der Signalintensität des  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Multipletts nach sich. Alle weiteren ESR-Parameter des Multipletts bleiben unverändert und es sind auch sonst keine weiteren Veränderungen im ESR-Spektrum nach Ethen-Zugabe zu beobachten. Vermutlich findet eine katalytische Reaktion nach Gleichung 6.1 statt und die deuteriumbedeckten  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Cluster übertragen zwei D-Atome auf die elektronenreiche Doppelbindung im Ethen-Molekül. Hierdurch ändert sich die D-Bedeckung und damit auch die elektronische Besetzung der  $\text{Pt}_{13}$ -Clusterorbitale. Die Zugabe von

$C_2H_4$ -Gas führt zu ESR-inaktiven  $Pt_{13}D_x$ -Clustern mit  $S \neq 1/2$  und folglich zur Erniedrigung der Multipllett-Intensität. Im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit [53] vollzog Frau Melanie Keppeler Experimente von  $Pt_{13}H_x$ -Clustern mit  $C_2H_4$ -Gas im Durchflussreaktor. Die anschließende gaschromatographische Analyse des Reaktionsabgases bestätigte eindeutig die Bildung von  $C_2H_6$ -Gas und damit die heterogenkatalytische Hydrierung von Ethen zu Ethan.



**Abbildung 6.4:** Reaktion von  $Pt_{13}D_x$ -Clustern mit  $C_2H_4$ -Gas für circa 18 Stunden bei Raumtemperatur. Auftragung der ESR-Spektren der  $Pt_{13}D_x$ -Cluster im Zustand II vor (schwarz) und nach der Ethen-Zugabe (rot). Beide ESR-Spektren wurden bei gleichen Einstellungen und einer Tempaeratur von 4.5 K aufgenommen.



## 7 Puls-Experimente

### 7.1 HYSORE

HYSORE-Messungen geben Auskunft über die auf der Oberfläche der Pt<sub>13</sub>-Cluster chemisorbierten H/D-Atome. Dem HYSORE-Experiment liegt die 4-Puls-Sequenz  $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \tau$  -Echo zugrunde. Der  $\pi$ -Mischpuls erzeugt eine Korrelation zwischen den Kernfrequenzen  $\nu_\alpha$  und  $\nu_\beta$  sowie den beiden Einstellmöglichkeiten des Elektronenspins und führt zu Kreuzpeaks in einem zweidimensionalen Spektrum bei  $(\nu_\alpha, \nu_\beta)$  und  $(\nu_\beta, \nu_\alpha)$ . In HYSORE-Spektren werden die dipolaren Hyperfein-Wechselwirkungen zusätzlich zur Länge der Kreuzpeaks auch durch eine Verschiebung der Kreuzpeaks  $\Delta\nu_S$  von der  $\nu_1 = -\nu_2$  Frequenzachse bei  $(\nu_1, \nu_1)$  zu den Positionen  $(\nu_\alpha + \Delta\nu_\alpha, \nu_\beta + \Delta\nu_\beta)$  und  $(\nu_\beta + \Delta\nu_\beta, \nu_\alpha + \Delta\nu_\alpha)$  erfasst [14]. HYSORE-Aufnahmen bieten daher die Möglichkeit zur klaren Unterscheidung zwischen einer Verteilung isotroper Kopplungen und einer Verbreiterung aufgrund dipolarer Kopplungen.

Abbildung 7.1 zeigt das HYSORE-Spektrum einer mit H<sub>2</sub>-Gas bei  $\approx 1$  bar reduzierten 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe im Zustand I. Die Messung wurde bei 2900 G und einer Temperatur von 20 K durchgeführt. Die beiden Peaks auf der Antidiagonale repräsentieren stärker gekoppelte Protonen. Die <sup>1</sup>H-Hyperfeinwechselwirkung ergibt sich hieraus zu  $A_{\text{iso}}^{\text{H}} = 12.4$  MHz ( $A_{\perp}^{\text{H}} = 10.3$  MHz,  $A_{\parallel}^{\text{H}} = 16.6$  MHz).

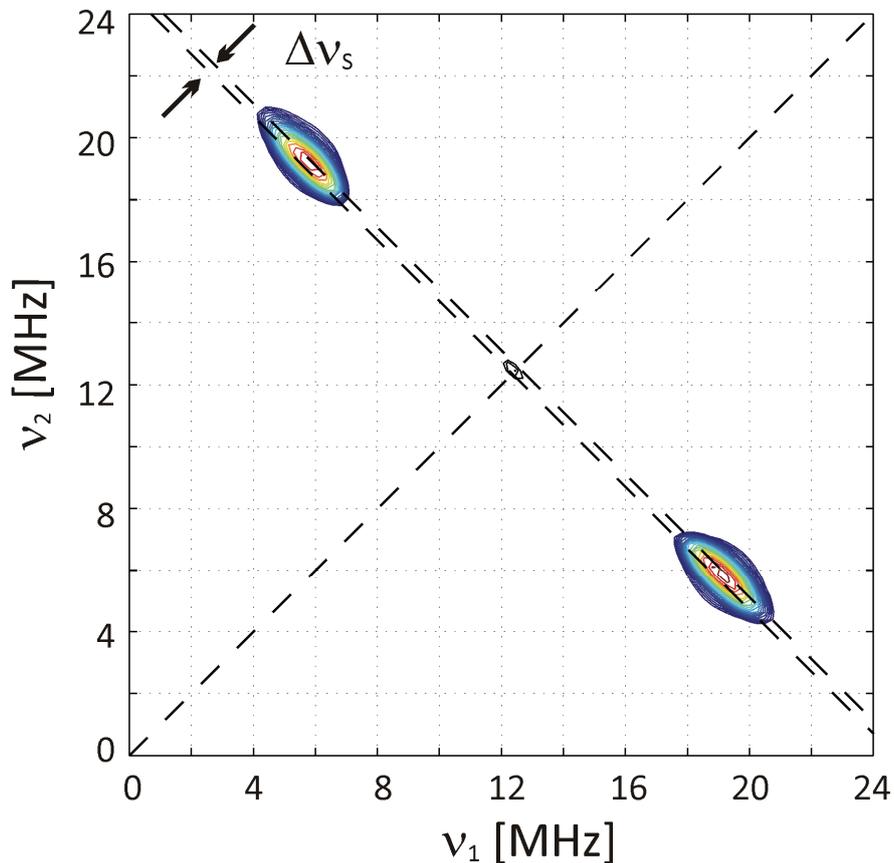
An dieser Stelle soll noch eine Anmerkung zur Bezeichnung der Proton-Hyperfeinkopplung erfolgen. Alle hier beobachteten Proton-Hyperfeinkopplungen sind kleiner als die <sup>1</sup>H-Kern-Zeemanfrequenz, weswegen diese Protonen üblicherweise als „schwach gekoppelt“ bezeichnet werden. Um nun zwischen den beiden in Abbildung 7.2 dargestellten Kopplungen zu unterscheiden, werden diese in „schwächer und

## 7 PULS-EXPERIMENTE

stärker gebundene Protonen“ unterteilt. Für schwache Hyperfein-Wechselwirkungen und im Rahmen der Punkt-Dipol-Näherung lässt sich die dipolare Kopplung  $T$  mittels  $\Delta v_s$  nach Gleichung 7.1 berechnen [14]:

$$T = \frac{4}{3} (2v_1 \Delta v_s)^{1/2} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e g_k \mu_e \mu_k}{h} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (7.1)$$

Die Kreuzpeaks in Abbildung 7.1 haben eine  $\Delta v_s$ -Verschiebung von 0.25 MHz. Damit errechnet sich die dipolare Hyperfeinkopplung zu  $T = 3.3$  MHz. Auf Basis der Punkt-Dipolnäherung ergibt sich daraus eine Entfernung  $r$  des ungepaarten Elektrons vom  $^1\text{H}$ -Kern zu  $\approx 2.9$  Å.



**Abbildung 7.1:** HYSCORE-Spektrum einer  $\text{H}_2$ -reduzierten 5.3 Gew.% Pt/KL(CU)-Zeolithprobe im Zustand I. Die beiden Kreuzpeaks auf der Antidiagonale repräsentieren stärker gekoppelte Protonen. Die Messung wurde bei 2900 G und einer Temperatur von 20 K durchgeführt. (Aufnahme durch R.-A. Eichel)

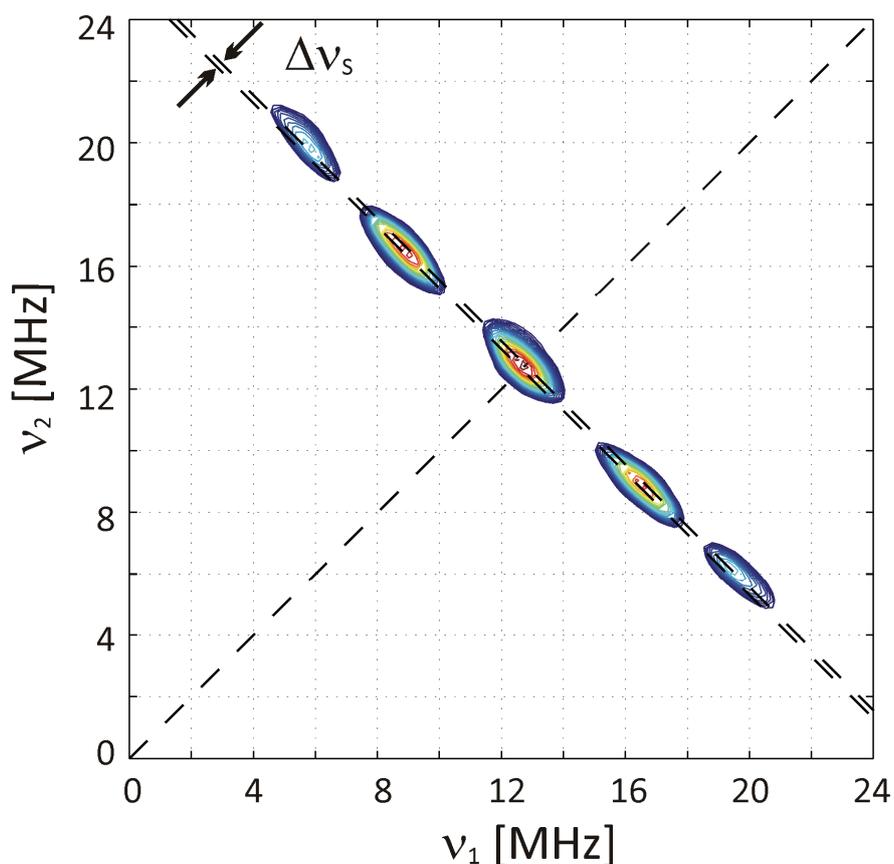
Die Punkt-Dipolnäherung ist streng genommen jedoch nur gültig, wenn das ungepaarte Elektron nicht delokalisiert ist. Da diese Voraussetzung im vorliegenden Fall nicht erfüllt ist, führt die Punkt-Dipolnäherung zu einer Unterschätzung des tatsächlichen Elektron-Proton-Abstands und der berechnete Wert stellt eine untere Grenze dar. DFT-Rechnungen von Liu [4] ergaben für den Pt–H-Bindungsabstand des über der Kante zwischen zwei Pt-Oberflächenatomen verbrückt gebundenen H-Atoms eines ikosaedrischen  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{30}$ -Clusters einen Wert von  $\approx 1.8$  Å. Daraus lässt sich folgern, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten und delokalisierten Elektrons unterhalb der Oberfläche im Innern des  $\text{Pt}_{13}$ -Clusters am größten ist.

Für den Ablauf der  $\text{H}_2$ -Desorption von der Oberfläche der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster gibt es zwei verschiedene Vorstellungen. Im ersten Fall existieren direkt nach der  $\text{H}_2$ -Reduktion der  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen und Bildung der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster (Zustand I) sowohl stärker wie auch schwächer gebundene H-Atome auf energetisch unterschiedlichen Adsorptionsstellen der  $\text{Pt}_{13}$ -Clusteroberfläche (siehe Kapitel 5.5). Im Zuge der  $\text{H}_2$ -Desorption werden zuerst die schwächer gebundenen H-Atome desorbiert und anschließend die stärker gebundenen H-Atome. Im zweiten Fall sind im Anschluss an die  $\text{H}_2$ -Reduktion der  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen und Bildung der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster (Zustand I) alle H-Atome gleichwertig auf der  $\text{Pt}_{13}$ -Clusteroberfläche chemisorbiert. Während der  $\text{H}_2$ -Desorption werden die auf der Oberfläche verbleibenden H-Atome aufgrund der zunehmenden Elektronendichte in den  $\text{Pt}_{13}$ -Clusterorbitalen sukzessive stärker gebunden [54]. Die HYSCORE-Resultate sprechen für einen Ablauf der  $\text{H}_2$ -Desorption nach Vorstellung zwei. Das HYSCORE-Spektrum der Abbildung 7.1 zeigt für die  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster im Zustand I nur eine Sorte von Protonen. Das bedeutet, dass im Anschluss an die  $\text{H}_2$ -Reduktion der  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen und Bildung der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster (Zustand I) alle H-Atome gleichwertig auf der Oberfläche der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster chemisorbiert sind. Auch das mit Abbildung 7.1 identische HYSCORE-Spektrum der bei 393 K für 30 Minuten mild desorbierten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster im Zustand II (nicht dargestellt) offenbarte unter gleichen Messbedingungen nur eine Sorte von Protonen mit gleicher Kopplungskonstante und  $\Delta\nu_S$ -Verschiebung. Daraus lässt sich schließen, dass die unterschiedlichen Adsorptionsstellen auf der  $\text{Pt}_{13}$ -Clusteroberfläche energetisch gleich sind. Die nach  $\text{H}_2$ -Re-

## 7 PULS-EXPERIMENTE

duktion der  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen gebildeten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster im NaY(CU)-Zeolith weisen im HYSOCORE-Experiment ebenfalls nur eine Sorte von Protonen mit nahezu gleicher Kopplungskonstante  $A_{\text{iso}}^{\text{H}} = 12.1 \text{ MHz}$  ( $A_{\perp}^{\text{H}} = 10.5 \text{ MHz}$ ,  $A_{\parallel}^{\text{H}} = 15.3 \text{ MHz}$ ) auf [19].

Abbildung 7.2 zeigt das HYSOCORE-Spektrum quantitativ reabsorbierter  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ -Cluster im 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolith nach vollständiger Desorption bei 573 K für 3 Stunden. Die Messung wurde bei 2970 G und einer Temperatur von 20 K durchgeführt.



**Abbildung 7.2:** HYSOCORE-Spektrum quantitativ reabsorbierter  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ -Cluster im 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolith nach vollständiger  $\text{H}_2$ -Desorption bei 573 K für 3 Stunden. Der Matrixpeak bei  $(\nu_{\text{H}}, \nu_{\text{H}})$  mit  $\nu_{\text{H}} = 12.6 \text{ MHz}$  resultiert von sehr schwach gekoppelten Protonen. Die vier Kreuzpeaks auf der Antidiagonale repräsentieren zwei unterschiedliche Sorten von Protonen. Die äußeren Kreuzpeaks entsprechen den stärker gekoppelten Protonen und die inneren Kreuzpeaks den schwächer gekoppelten Protonen. Die Messung wurde bei 2970 G und einer Temperatur von 20 K durchgeführt. (Aufnahme durch R.-A. Eichel)

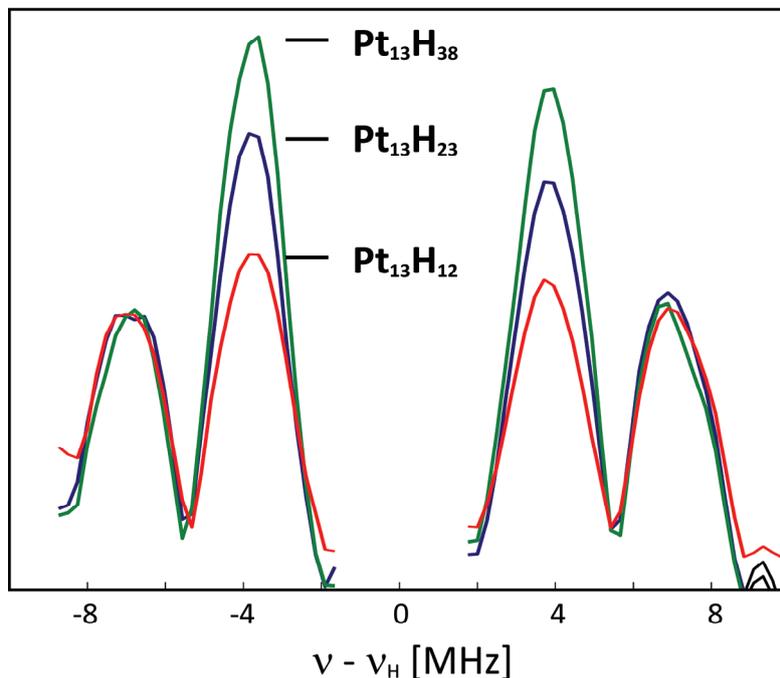
Der Matrixpeak bei  $(\nu_H, \nu_H)$  mit  $\nu_H = 12.6$  MHz resultiert von sehr schwach gekoppelten Protonen. Die vier Kreuzpeaks auf der Antidiagonale im HYSORE-Spektrum der Abbildung 7.2 repräsentieren zwei unterschiedliche Sorten von Protonen. Die  $^1\text{H}$ -Hyperfeinwechselwirkung der stärker gekoppelten Protonen ergibt sich zu  $A_{\text{iso}}^{\text{H}1} = 13.3$  MHz ( $A_{\perp}^{\text{H}1} = 11.7$  MHz,  $A_{\parallel}^{\text{H}1} = 16.6$  MHz). Die äußeren Kreuzpeaks haben eine  $\Delta\nu_S$ -Verschiebung von 0.25 MHz und führen damit nach Gleichung 7.1 zu einer dipolaren Hyperfeinkopplung  $T = 3.3$  MHz. Daraus errechnet sich der Abstand zwischen dem ungepaarten Elektron und dem  $^1\text{H}$ -Kern zu  $r \approx 2.9$  Å. Für die schwächer gekoppelten Protonen ergibt sich die  $^1\text{H}$ -Hyperfeinwechselwirkung zu  $A_{\text{iso}}^{\text{H}2} = 6.6$  MHz ( $A_{\perp}^{\text{H}2} = 4.7$  MHz,  $A_{\parallel}^{\text{H}2} = 10.3$  MHz). Die inneren Kreuzpeaks besitzen eine Verschiebung  $\Delta\nu_S = 0.15$  MHz entsprechend einer dipolaren Hyperfeinkopplung  $T = 2.6$  MHz. Auf Grundlage der Punkt-Dipolnäherung errechnet sich daraus eine Entfernung des ungepaarten Elektrons vom  $^1\text{H}$ -Kern zu  $r \approx 3.1$  Å.

Wie ein Vergleich der HYSORE-Spektren der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster im Zustand I und der mild desorbierten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster im Zustand II mit dem HYSORE-Spektrum der quantitativ readsorbierten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ -Cluster zeigt, hat die totale Desorption bei 573 K für 3 Stunden auch starken Einfluss auf die Bindungseigenschaften der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster. Im Falle der readsorbierten Cluster können im HYSORE-Experiment zwei unterschiedliche Sorten von Protonen detektiert werden und damit energetisch unterschiedliche Adsorptionsstellen auf der  $\text{Pt}_{13}$ -Clusteroberfläche nachgewiesen werden. Offensichtlich zieht die vollständige Desorption bei  $T = 573$  K im Vergleich zu milden Desorptionstemperaturen eine weitreichende Änderung in der elektronischen Struktur der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster nach sich und hat damit deutliche Auswirkungen auf die Bindungssituation der readsorbierten H-Atome auf der  $\text{Pt}_{13}$ -Clusteroberfläche. Wie die HYSORE-Spektren der Abbildung 7.1 und 7.2 ergeben, besitzen die stärker gebundenen H-Atome der äußeren Kreuzpeaks auf der Antidiagonale in beiden Fällen einen identischen Abstand  $r$  zwischen ungepaartem Elektron und  $^1\text{H}$ -Kern von  $\approx 2.9$  Å. Die schwächer gebundenen H-Atome der inneren Kreuzpeaks auf der Antidiagonale der readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster haben hingegen einen etwas größeren Elektron- $^1\text{H}$ -Kernabstand  $r$  von etwa 3.1 Å. Quantitativ readsorbierte  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$ -Cluster (nicht dargestellt) und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{23}$ -Cluster (nicht dargestellt) im 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-

## 7 PULS-EXPERIMENTE

Zeolith führen mit Ausnahme der Intensität zu HYSORE-Spektren identisch mit dem in Abbildung 7.2 der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ -Cluster. Die Messungen wurden unter gleichen Messbedingungen bei 2970 G und bei einer Temperatur von 20 K durchgeführt.

Abbildung 7.3 zeigt in eindimensionaler Auftragung einen Vergleich der Peak-Intensitäten der Kreuzpeaks auf der Antidiagonale der HYSORE-Spektren der quantitativ readsorbierten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$ -Cluster (rot), der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{23}$ -Cluster (blau) und der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ -Cluster (grün). Der Matrixpeak bei  $(\nu_{\text{H}}, \nu_{\text{H}})$  mit  $\nu_{\text{H}} = 12.6$  MHz ist in Abbildung 7.3 nicht mitaufgetragen, da es sich hier um eine Analyse der Peak-Intensitäten handelt und beim HYSORE-Experiment nur die Intensitäten von Kreuzpeaks miteinander verglichen werden sollten. Auf der Diagonale kann es instrumentelle Artefakte geben, die zur Intensität beitragen obwohl sie nicht von Matrixkernen stammen. Wie die Abbildung 7.3 veranschaulicht, ist die Adsorptionsstelle der stärker gebundenen H-Atome der äußeren Kreuzpeaks auf der Antidiagonale bereits nach quantitativer Readsorption von 12 H-Atomen gesättigt.



**Abbildung 7.3:** Eindimensionale Auftragung zum Vergleich der Peak-Intensitäten der Kreuzpeaks auf der Antidiagonalen der HYSORE-Spektren der quantitativ readsorbierten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$ -Cluster (rot), der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{23}$ -Cluster (blau) und der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ -Cluster (grün) im 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolith. Alle HYSORE-Spektren wurden bei 2970 G und einer Temperatur von 20 K aufgenommen.

Die H-Readsorption bis hin zu 38 H-Atomen auf der  $\text{Pt}_{13}$ -Clusteroberfläche führt ausschließlich zur weiteren Besetzung der Adsorptionsstelle der schwächer gebundenen H-Atome der inneren Kreuzpeaks auf der Antidiagonale. Das bedeutet, dass im Falle der readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster deutlich mehr Adsorptionsstellen für schwächer gebundene H-Atome im Vergleich zu stärker gebundenen H-Atomen auf der  $\text{Pt}_{13}$ -Clusteroberfläche existieren. Das impliziert, dass der Hauptteil der chemisorbierten H-Atome der readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster im Vergleich zu  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Clustern in den Zuständen I und II eine größere Entfernung mit  $r \approx 3.1 \text{ \AA}$  zwischen ungepaartem Elektron und  $^1\text{H}$ -Kern aufweist. Das führt letztlich zum Schluss, dass die chemisorbierten H-Atome der readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster überwiegend schwächer gebunden sind als die der nicht bei 573 K total desorbierten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster und somit auch eine niedrigere  $\text{H}_2$ -Desorptionsenergie aufweisen sollten.

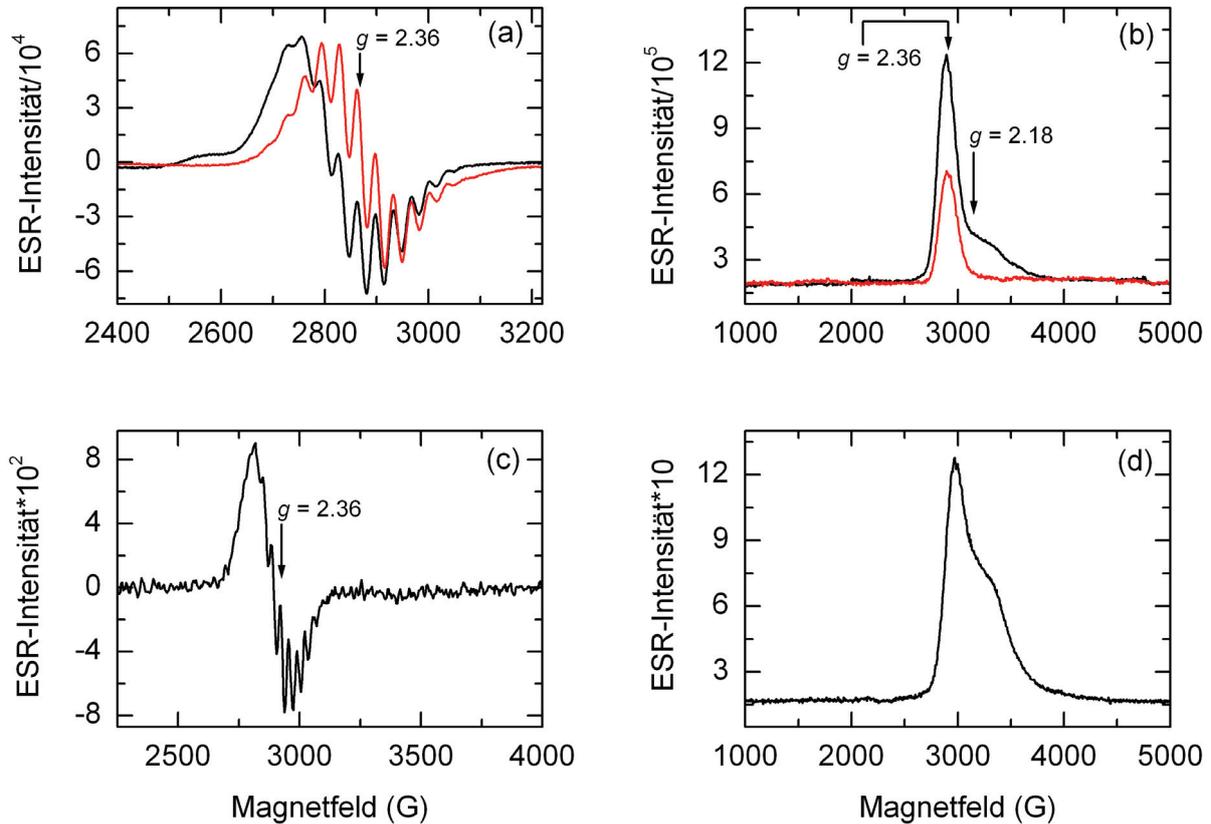
## 7.2 X-Band-ESR

Die gepulsten X-Band-ESR-Spektren der Abbildung 7.4 und 7.5 wurden mithilfe der auch Hahn-Echo genannten 2-Puls-Sequenz  $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$ -Echo aufgenommen. Als Pulslängen wurden  $t_{\pi/2} = 16 \text{ ns}$  und  $t_{\pi} = 32 \text{ ns}$  verwendet.

Abbildung 7.4 (a) zeigt das cw-X-Band-ESR-Spektrum ( $\nu \approx 9.47 \text{ GHz}$ ) der im Zuge der  $\text{H}_2$ -Reduktion der  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen gebildeten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x/\text{KL}(\text{CU})$ -Cluster im Zustand I (schwarz) und der bei 423 K für 30 Minuten desorbierten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x/\text{KL}(\text{CU})$ -Cluster im Zustand II (rot). Die zugehörigen Puls-X-Band-ESR-Spektren ( $\nu \approx 9.67 \text{ GHz}$ ) sind in Abbildung 7.4 (b) dargestellt. Das gepulste Spektrum der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster im Zustand I (schwarz) bestätigt, dass die andere Pt-Spezies mit  $g = 2.18$  bereits nach der  $\text{H}_2$ -Reduktion der  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen neben den  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Clustern mit  $g = 2.36$  in der Zeolithprobe existiert (siehe Kapitel 5.5). Wie Abbildung 7.4 (a) zu entnehmen ist, kommt das ESR-Signal der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster in einem Magnetfeldbereich von ungefähr 2600 G bis 3100 G. Dies steht in Übereinstimmung mit dem gepulsten Spektrum der Abbildung 7.4 (b). Das gepulste ESR-Signal (schwarz) zeigt zusätzlich zum intensitätsstarken  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Clustersignal eine Schulter im Bereich von 3100 G bis etwa 3900 G. Das drunterliegende breite Signal im Magnetfeldbereich von 2600 G bis etwa 3900 G re-

## 7 PULS-EXPERIMENTE

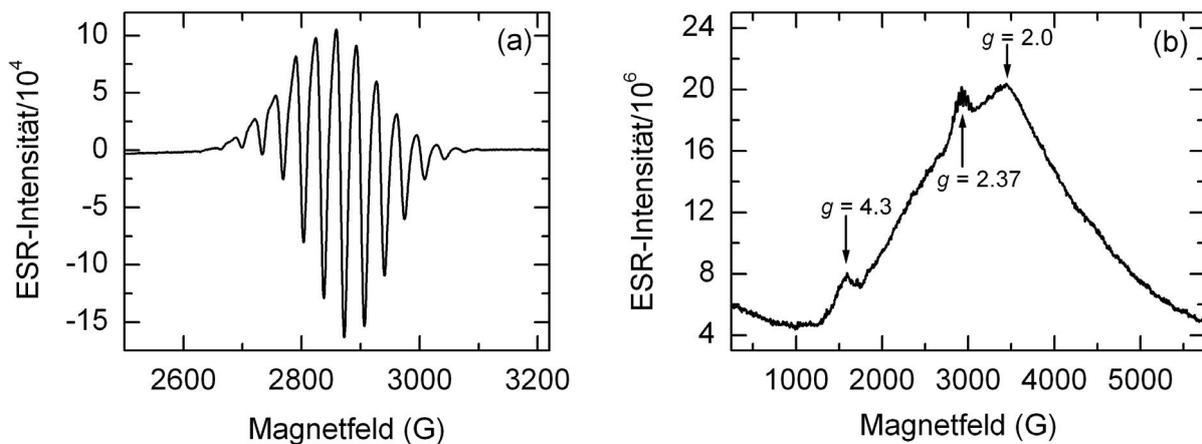
sultiert von der anderen Pt-Spezies mit  $g = 2.18$ . Das ESR-Signal der im Zeolithgerüst sitzenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen bei  $g = 4.3$  ( $\approx 1570$  G) wurde bei den Messungen nicht detektiert. Abbildung 7.4 (c) gibt die 1. Ableitung des gepulsten ESR-Signals der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster mit  $g = 2.36$  im Zustand I (schwarz) wieder.



**Abbildung 7.4:** (a) cw-X-Band-ESR-Spektrum ( $\nu \approx 9.47$  GHz) der im Zuge der  $\text{H}_2$ -Reduktion der  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen gebildeten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x/\text{IKL}(\text{CU})$ -Cluster im Zustand I (schwarz) und der bei 423 K für 30 Minuten desorbierten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x/\text{IKL}(\text{CU})$ -Cluster im Zustand II (rot). Die zugehörigen Puls-X-Band-ESR-Spektren ( $\nu \approx 9.67$  GHz) sind in (b) dargestellt. (c) Erste Ableitung des gepulsten ESR-Signals der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster im Zustand I. Die Erste Ableitung wurde mit einem Polynom 2. Ordnung geglättet (5 Punkte S-G Abweichung). (d) Puls-X-Band-ESR-Spektrum ( $\nu \approx 9.68$  GHz) der mit  $\text{H}_2$ -Gas readsorbierten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ -Cluster im  $\text{KL}(\text{SC})$ -Zeolith nach vollständiger  $\text{H}_2$ -Desorption bei 573 K für 3 Stunden. Die Puls-X-Band-ESR-Spektren wurden bei einer Temperatur von  $T = 20$  K, die cw-X-Band-ESR-Spektren bei  $T = 4.5$  K gemessen. (Puls-X-Band-ESR-Spektren: Aufnahme durch R.-A. Eichel)

Abbildung 7.4 (d) zeigt das gepulste X-Band-ESR-Spektrum ( $\nu \approx 9.68$  GHz) der quantitativ readsorbierten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ -Cluster im KL(SC)-Zeolith nach totaler  $\text{H}_2$ -Desorption bei 573 K für 3 Stunden. Das Spektrum steht auch in Übereinstimmung mit den diskutierten cw-X-Band-ESR-Resultaten in Kapitel 5.5. Aufgrund des intensitätsschwachen ESR-Signals der readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster kommen die Schulter und damit das drunterliegende ESR-Signal der anderen Pt-Spezies mit  $g = 2.18$  gut zum Vorschein.

Abbildung 7.5 (a) zeigt das cw-X-Band-ESR-Spektrum von  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x/\text{KL}(\text{CU})$ -Clustern im Zustand II. Das zugehörige Puls-X-Band-ESR-Spektrum ( $\nu \approx 9.69$  GHz) ist in Abbildung 7.5 (b) über einen großen Magnetfeldbereich dargestellt. Das intensitätsstarke Untergrundsignal mit  $g = 2.0$  resultiert vermutlich von einem instrumentellen Artefakt. Bei dieser Puls-X-Band-ESR-Messung wurde das Signal der im Zeolithgerüst sitzenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen bei  $g = 4.3$  detektiert. Das Multiplettsignal bei  $g = 2.37$  stammt von den  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Clustern im Zustand II.



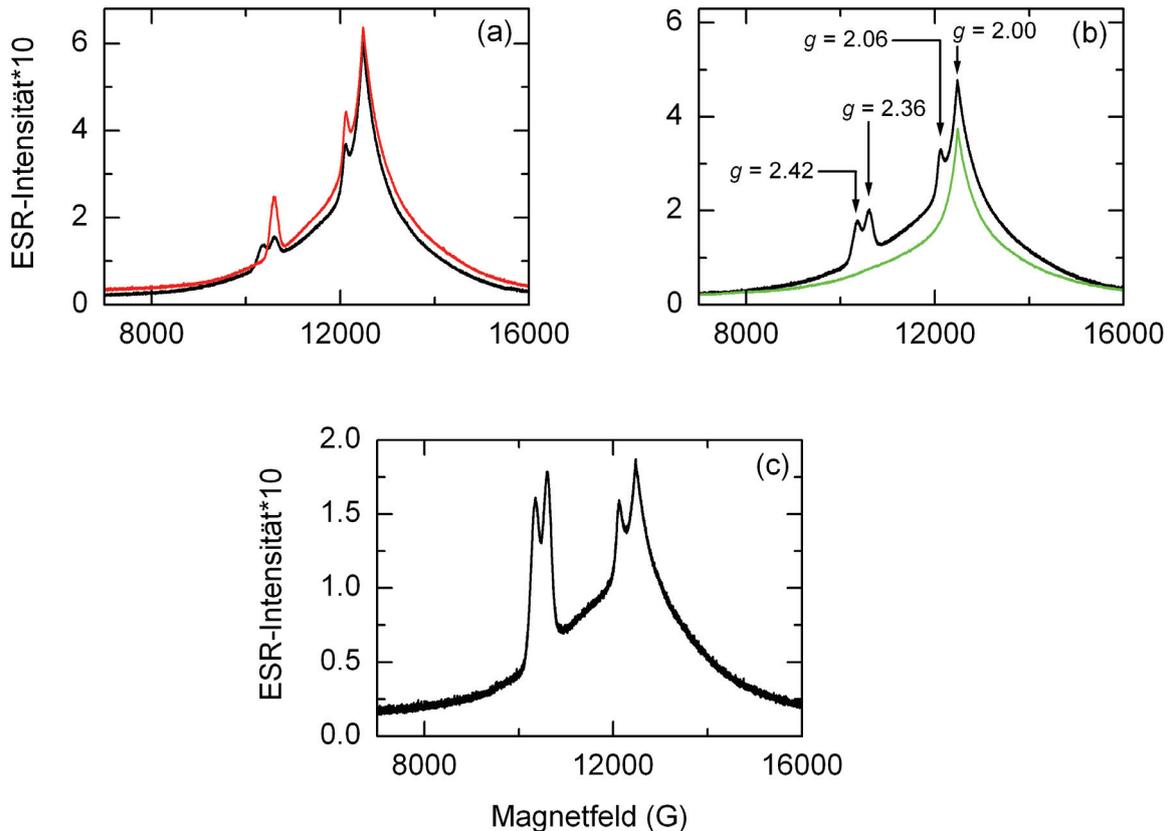
**Abbildung 7.5:** (a) cw-X-Band-ESR-Spektrum ( $\nu \approx 9.47$  GHz) von  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x/\text{KL}(\text{CU})$ -Clustern im Zustand II. Das zugehörige Puls-X-Band-ESR-Spektrum ( $\nu \approx 9.69$  GHz) ist in (b) über einen großen Magnetfeldbereich aufgetragen. Das Multiplettsignal bei  $g = 2.37$  stammt von den  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Clustern. Das Puls-X-Band-ESR-Spektrum wurde bei  $T = 20$  K, das cw-X-Band-ESR-Spektrum bei einer Temperatur von 4.5 K gemessen. (Puls-X-Band-ESR-Spektrum: Aufnahme durch R.-A. Eichel)

### 7.3 Q-Band-ESR

Die Puls-Q-Band-ESR-Spektren wurden immer mithilfe der auch Hahn-Echo genannten 2-Puls-Sequenz  $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$ -Echo gemessen. Abbildung 7.6 zeigt die gepulsten Q-Band-ESR-Spektren der im Zuge der  $H_2$ -Reduktion der  $Pt^{2+}$ -Ionen gebildeten  $Pt_{13}H_x$  / KL(CU)-Cluster (jeweils schwarz) mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung im Zustand I. Folgende Pulslängen  $t_{\pi/2}$  und  $t_{\pi}$  kamen bei den einzelnen Messungen zum Einsatz: (a) 20 ns und 40 ns, (b) 40 ns und 80 ns und (c) 60 ns und 120 ns. Die Zeitspanne zwischen beiden Pulsen betrug jeweils  $\tau = 200$  ns. Wie das Spektrum der  $Pt_{13}H_x$ -Cluster in Abbildung 7.6 (b) anschaulich zeigt, kann mithilfe der Puls-Q-Band-ESR-Spektroskopie die in Kapitel 5.2.2 bereits diskutierte Überlagerung des ESR-Signals des Zustands I gut aufgetrennt und damit bestätigt werden. Die  $g$ -Faktoren für die  $Pt_{13}H_x$ -Cluster mit  $g = 2.36$  und für die zweite Pt-Spezies mit  $g = 2.42$  stimmen mit den Resultaten aus der cw-X-Band-ESR-Spektroskopie gut überein. Das ESR-Signal der intensitätsschwachen dritten Pt-Spezies mit  $g = 2.18$  ist in den Puls-Q-Band-ESR-Experimenten nicht nachweisbar. Das intensitätsstarke Untergrundsignal mit  $g = 2.00$  resultiert vermutlich von einem instrumentellen Artefakt (siehe auch Abbildung 7.5 (b)). Das ESR-Signal bei  $g = 2.06$  kann nicht zugeordnet werden und steht auch nicht im Fokus dieser Auswertung.

Abbildung 7.6 (a) zeigt neben dem Puls-Q-Band-ESR-Spektrum der  $Pt_{13}H_x$ -Cluster im Zustand I das von  $Pt_{13}D_x$  / KL(CU)-Clustern mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung im Zustand III (rot). Die Messung wurde mit den Pulslängen  $t_{\pi/2} = 20$  ns und  $t_{\pi} = 40$  ns sowie einer Zeitspanne zwischen beiden Pulsen von  $\tau = 200$  ns durchgeführt. In Übereinstimmung mit den Resultaten aus der cw-X-Band-ESR-Spektroskopie in Kapitel 5.2.2 zeigt das Spektrum lediglich das ESR-Signal der  $Pt_{13}D_x$ -Cluster im Zustand III. Die milde  $H_2$  /  $D_2$ -Desorption der Pt-Spezies des Zustands I führt zum irreversiblen Verschwinden des ESR-Signals der weiteren Pt-Spezies mit  $g = 2.42$  und kann daher im Zustand III nicht mehr detektiert werden. Abbildung 7.6 (b) zeigt das Puls-Q-Band-ESR-Spektrum der bei 573 K für 3 Stunden vollständig desorbierten  $Pt_{13}$ -Cluster im KL(CU)-Zeolith mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung (grün). Das Puls-Spektrum wurde mithilfe folgender Parameter gemessen:  $t_{\pi/2} = 20$  ns,  $t_{\pi} = 40$  ns und  $\tau = 200$  ns. In Übereinstimmung mit den durchgeführten cw-X-Band-ESR-Messungen

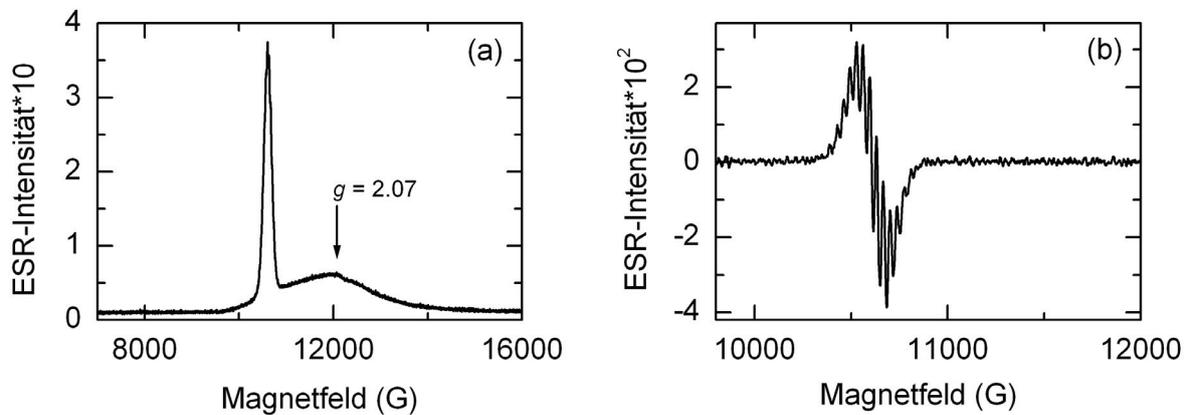
führt die totale Desorption bei 573 K für 3 Stunden auch im gepulsten Q-Band-ESR-Spektrum zum Verschwinden des  $\text{Pt}_{13}$ -Clustersignals. Das ESR-Signal bei  $g = 2.06$  wird nach totaler Desorption ebenfalls nicht mehr detektiert. Das Puls-Q-Band-ESR-Spektrum der total desorbierten Pt-Zeolithprobe (grün) zeigt aber noch das intensitätsstarke Untergrundsignal mit  $g = 2.00$  und erhärtet damit den Verdacht, dass es sich bei dem Signal höchstwahrscheinlich um einen instrumentellen Artefakt handelt.



**Abbildung 7.6:** Puls-Q-Band-ESR-Spektren von  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x/\text{IKL}(\text{CU})$ -Clustern (jeweils schwarz) mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung im Zustand I. Folgende Pulslängen  $t_{\pi/2}$ ,  $t_{\pi}$  kamen bei den einzelnen Messungen zum Einsatz: (a) 20, 40 ns, (b) 40, 80 ns und (c) 60, 120 ns. Die Zeitspanne zwischen beiden Pulsen betrug jeweils  $\tau = 200$  ns. (a) Puls-Q-Band-ESR-Spektrum von  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x/\text{IKL}(\text{CU})$ -Clustern mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung im Zustand III (rot). (b) Puls-Q-Band-ESR-Spektrum der bei 573 K für 3 Stunden vollständig desorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster im  $\text{KL}(\text{CU})$ -Zeolith mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung (grün). Die Spektren (rot) und (grün) wurden beide mithilfe folgender Parameter durchgeführt:  $t_{\pi/2} = 20$  ns,  $t_{\pi} = 40$  ns und  $\tau = 200$  ns. Alle gepulsten Q-Band-ESR-Spektren wurden bei einer Temperatur von 6 K gemessen.

## 7 PULS-EXPERIMENTE

Abbildung 7.7 (a) zeigt das Puls-Q-Band-ESR-Spektrum von  $Pt_{13}D_x$ -Clustern im KL(SC)-Zeolith mit 5.5 Gew.% Pt-Beladung im Zustand II. Die Messung wurde mit den Pulslängen  $t_{\pi/2} = 20$  ns und  $t_{\pi} = 40$  ns sowie einer Zeitspanne zwischen beiden Pulsen von  $\tau = 200$  ns durchgeführt. Das Spektrum zeigt im Vergleich zum gepulsten Q-Band-ESR-Spektrum der  $Pt_{13}D_x$ -Cluster im KL(CU)-Zeolith im Zustand III trotz gleicher Messbedingungen ein verändertes Untergrundsignal mit  $g = 2.07$  und deutlich geringerer ESR-Intensität. Abbildung 7.7 (b) gibt die zugehörige 1. Ableitung des gepulsten Q-Band-ESR-Spektrums der  $Pt_{13}D_x$ -Cluster im Zustand II im KL(SC)-Zeolith wieder.

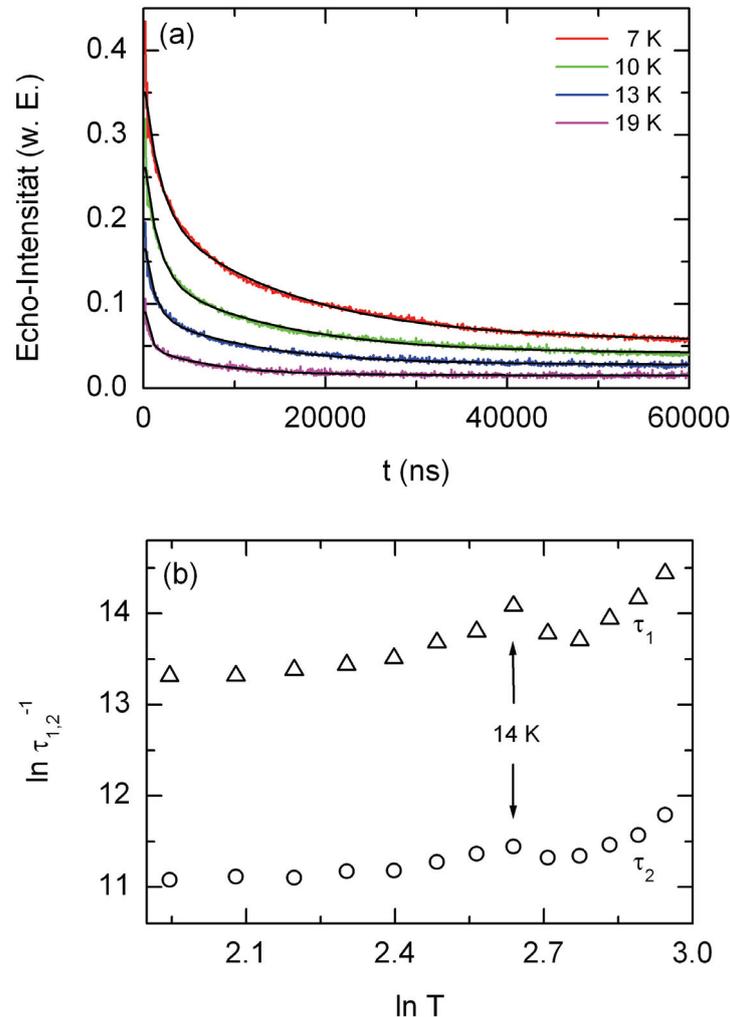


**Abbildung 7.7:** (a) Puls-Q-Band-ESR-Spektrum von  $Pt_{13}D_x$ -Clustern im Zustand II im KL(SC)-Zeolith mit 5.5 Gew.% Pt-Beladung. Die Messung wurde mit den Pulslängen  $t_{\pi/2} = 20$  ns und  $t_{\pi} = 40$  ns sowie einer Zeitspanne zwischen beiden Pulsen von  $\tau = 200$  ns durchgeführt. (b) Darstellung der zugehörigen 1. Ableitung des gepulsten Q-Band-ESR-Spektrums der  $Pt_{13}D_x$ /KL(SC)-Cluster im Zustand II. Die 1. Ableitung wurde mit einem Polynom 2. Ordnung geglättet (11 Punkte S-G Abweichung). Das Puls-Q-Band-ESR-Spektrum wurde bei einer Temperatur von  $T = 6$  K aufgenommen.

### 7.4 $T_1$ -Relaxation

Die Experimente zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  wurden mithilfe der 3-Puls-Sequenz  $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t - \pi/2 - \tau$  -Echo durchgeführt. Die auch unter dem Namen stimuliertes Echo bekannte Puls-Sequenz ist empfindlich für die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  während der Zeitdauer  $t$ . Als Puls-

länge wurde  $t_{\pi/2} = 20$  ns verwendet und für den Abstand zwischen zwei Pulsen eine Zeit  $\tau = 200$  ns gewählt. Die Messungen wurden alle in einem Zeitfenster von 200 ns bis 60000 ns in 60 ns-Schritten aufgenommen.



**Abbildung 7.8:** (a) Verlauf der  $T_1$ -Relaxation der  $Pt_{13}H_x/KL(CU)$ -Zeolithprobe mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung im Zustand I bei 10607 G für ausgewählte Temperaturen und die entsprechende Anpassung mithilfe der biexponentiellen Funktion in Gleichung 7.2. (b) Logarithmische Auftragung der zugehörigen reziproken Spin-Gitter-Relaxationsraten  $\tau_1^{-1}$  und  $\tau_2^{-1}$  als Funktion der Temperatur  $T$ .

Die Bestimmung der  $T_1$ -Relaxationszeit erfolgte für die  $Pt_{13}H_x$ -Cluster im KL(CU)-Zeolith mit  $g = 2.36$  im Zustand I bei einem Magnetfeld von 10607 G. Die Abbildung 7.8 (a) zeigt für ausgewählte Temperaturen den Verlauf der Echo-Intensität als

## 7 PULS-EXPERIMENTE

Funktion der Zeit. Der Verlauf der Relaxation wurde jeweils mithilfe der folgenden biexponentiellen Funktion angepasst.

$$I = I_0 + A_1 \cdot e^{\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)} + A_2 \cdot e^{\left(\frac{-t}{\tau_2}\right)} \quad (7.2)$$

Alle Parameter aus der Anpassung an den Relaxationsverlauf mithilfe der biexponentiellen Funktion sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

**Tabelle 7.1:** Auflistung der Parameter aus der Anpassung an den  $T_1$ -Relaxationsverlauf der  $Pt_{13}H_x/IKL(CU)$ -Zeolithprobe mithilfe der biexponentiellen Funktion in Gleichung 7.2.

$T$ (K)	$I_0$	$A_1$	$\tau_1$ ( $\mu$ s)	$A_2$	$\tau_2$ ( $\mu$ s)
7	0.056	0.157	1.648	0.157	15.407
8	0.051	0.159	1.645	0.128	14.879
9	0.046	0.143	1.541	0.075	15.072
10	0.041	0.147	1.459	0.093	14.015
11	0.045	0.137	1.358	0.082	13.906
12	0.032	0.111	1.142	0.074	12.670
13	0.028	0.093	1.013	0.062	11.607
14	0.026	0.086	0.766	0.053	10.699
15	0.021	0.084	1.036	0.052	12.076
16	0.019	0.072	1.114	0.043	11.867
17	0.017	0.065	0.881	0.040	10.511
18	0.017	0.061	0.703	0.034	9.433
19	0.015	0.061	0.536	0.034	7.553

Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Anpassung mithilfe einer biexponentiellen Funktion deutet darauf hin, dass dem Verlauf der Echo-Intensität in Abhängigkeit der Zeit in Abbildung 7.8 (a) unter Umständen eine Überlagerung aus einer schnell und einer langsam relaxierenden Komponente zugrunde liegt. Mögli-

cherweise wurde bei dem Experiment neben der Relaxation der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster auch die Relaxation der weiteren Pt-Spezies mit dem breiten ESR-Signal bei  $g = 2.18$  detektiert.

Abbildung 7.8 (b) zeigt in logarithmischer Auftragung die reziproken Spin-Gitter-Relaxationsraten  $\tau_1^{-1}$  und  $\tau_2^{-1}$  als Funktion der Temperatur  $T$ . Wie die Abbildung 7.8 (b) des Weiteren veranschaulicht, zeigt der temperaturabhängige Verlauf der reziproken Spin-Gitter-Relaxationsraten bei  $T = 14$  K ein lokales Maximum. Liu [4] untersuchte den Verlauf der  $T_1$ -Relaxation in Abhängigkeit der Temperatur für eine Zeolithprobe  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x / \text{NaY}(\text{CU})$  mithilfe der Puls-X-Band-ESR-Spektroskopie bei 2840 G. Die Anpassung an den Relaxationsverlauf erfolgte ebenfalls mithilfe einer biexponentiellen Funktion. Ein Vergleich der Relaxationsraten ergibt, dass die Spin-Gitter-Relaxation im Falle der  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x / \text{KL}(\text{CU})$ -Zeolithprobe bei den Temperaturen 8, 11 und 15 K im Durchschnitt für  $\tau_1$  etwa um einen Faktor 27 und für  $\tau_2$  etwa um einen Faktor 21 schneller abläuft. Relaxationszeiten sind häufig stark vom Magnetfeld abhängig und die Spin-Gitter-Relaxation verläuft bei steigendem Magnetfeld (X-Band  $\rightarrow$  Q-Band) oft langsamer. Offensichtlich benötigt die Probe  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x / \text{KL}(\text{CU})$  deutlich weniger Zeit, um nach der Puls-Anregung wieder ihren Gleichgewichtszustand einzunehmen. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit den bisherigen Resultaten und bestätigt einmal mehr, dass die Wechselwirkung zwischen den  $\text{Pt}_{13}$ -Clustern und dem kompakten  $\text{KL}(\text{CU})$ -Zeolith viel stärker ist als im Falle der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster im  $\text{NaY}(\text{CU})$ -Zeolith.



## 8 Magnetismus

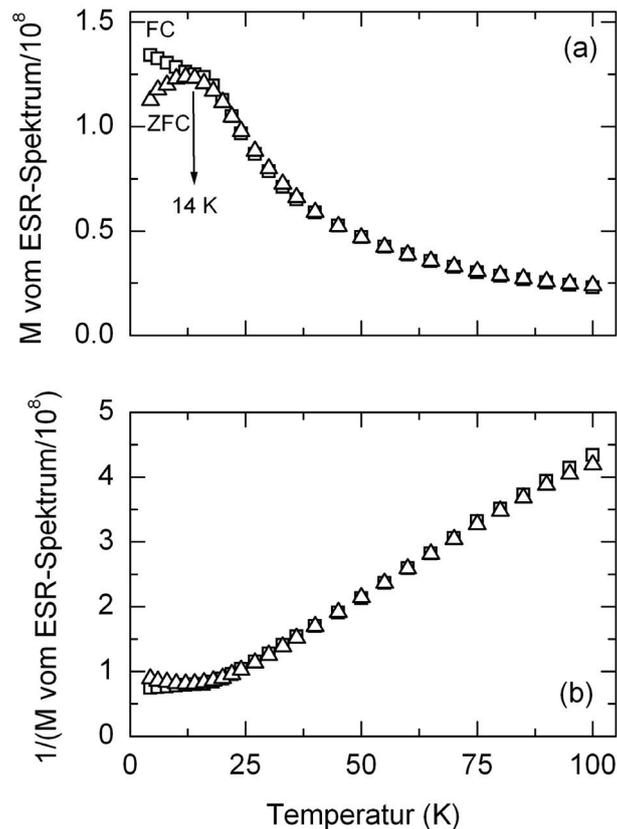
### 8.1 ESR-Magnetisierungsmessungen

Die magnetischen Eigenschaften einer Probe werden für gewöhnlich zum Beispiel mithilfe eines SQUID-Experiments untersucht (Kapitel 8.2). Ein SQUID ist ein Sensor zur sehr präzisen Messung extrem geringer Magnetfeldänderungen und erlaubt die Bestimmung der absoluten Magnetisierung einer Probe. Wie in Kapitel 5.2 bereits erwähnt, führt der Vergleich zwischen einer intensitätsstarken  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x / \text{KL}(\text{CU})$ -Zeolithprobe mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung und einer Standardprobe unter der Annahme, dass die ESR-aktiven  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster im Spinzustand  $S = 1/2$  vorliegen und pro Cluster ein ungepaartes Elektron existiert, zu dem Ergebnis, dass weniger als 1% aller Pt-Atome in der Probe zum ESR-Signal der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster beitragen. Bartolomé *et al.* [41] berichteten für  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster im  $\text{NaY}(\text{CU})$ -Zeolith, dass sich etwa 15–20% des gesamten Platins in der Probe in einem Hochspin-Zustand befinden und der Großteil diamagnetisch vorliegt. Im Vergleich zum SQUID lassen sich mithilfe der ESR-Spektroskopie nur die magnetischen Eigenschaften des geringen Anteils der paramagnetischen  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster in der Probe (<1%) untersuchen, da das Doppelintegral der ersten Ableitung eines ESR-Signals proportional zur Magnetisierung ist.

Abbildung 8.1 (a) zeigt den Verlauf der Magnetisierung für ein field-cooled (FC)- und zero-field-cooled (ZFC)-Experiment in Abhängigkeit der Temperatur für eine  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x / \text{KL}(\text{CU})$ -Zeolithprobe im Zustand II mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung. Beim ZFC-Experiment wird die Probe bei ausgeschaltetem Magnetfeld auf  $\approx 4.5$  K abgekühlt. Anschließend wird das Magnetfeld eingeschaltet und das magnetische Moment der  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x / \text{KL}(\text{CU})$ -Zeolithprobe in Temperaturintervallen bis 100 K gemessen. Beim FC-Experiment wird die Probe im Magnetfeld auf  $\approx 4.5$  K abgekühlt und danach das magnetische Moment der Probe in Abhängigkeit der Temperatur bis 100 K unter

## 8 MAGNETISMUS

Beibehaltung sämtlicher Einstellungen des ESR-Spektrometers gemessen [21]. Die Messung eines FC- und ZFC-Experiments ist eine geeignete Methode um festzustellen, ob die Probe in einem bestimmten Temperaturbereich irreversibles Verhalten zeigt. Abbildung 8.1 (b) gibt die Temperaturabhängigkeit des reziproken Verlaufs der Magnetisierung der FC/ZFC-Experimente der  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x / \text{KL}(\text{CU})$ -Zeolithprobe wieder.



**Abbildung 8.1:** (a) Verlauf der Magnetisierung eines FC/ZFC-Experiments in Abhängigkeit der Temperatur für eine  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x / \text{IKL}(\text{CU})$ -Zeolithprobe im Zustand II. (b) Temperaturabhängigkeit des reziproken Verlaufs der Magnetisierung des FC/ZFC-Experiments derselben Probe mit 5.3 Gew.% Pt-Beladung. Alle Messungen wurden unter Beibehaltung sämtlicher Einstellungen des ESR-Spektrometers durchgeführt.

Wie Abbildung 8.1 (a) klar veranschaulicht, weichen die beiden Messkurven ZFC und FC unterhalb der Temperatur  $T = 14$  K voneinander ab. Daraus lässt sich auf eine magnetische Wechselwirkung von  $RT \approx 116 \text{ J mol}^{-1}$  oder  $\approx 1.2 \text{ meV}$  schließen. Im Temperaturbereich zwischen  $\approx 14$ – $100$  K gehorchen die  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Cluster mit  $S = 1/2$  im  $\text{KL}(\text{CU})$ -Zeolith dem Curie-Paramagnetismus (siehe auch 8.1 (b)). Im Gegensatz

hierzu zeigen wie Liu *et al.* [19] berichteten, FC/ZFC-Messungen von  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Clustern im NaY(CU)-Zeolith keinen Unterschied im Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur.

## 8.2 SQUID-Magnetisierungsmessungen

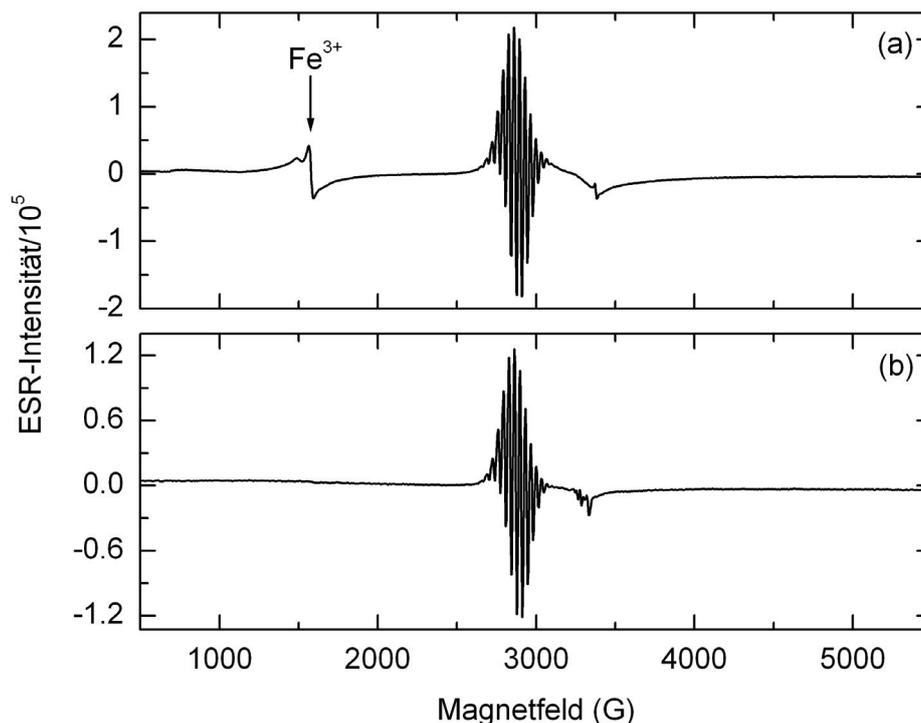
Für gewöhnlich werden mit einem SQUID zwei grundlegende Magnetisierungsmessungen durchgeführt. Einerseits erfolgt die Messung der Magnetisierung als Funktion des angelegten Magnetfelds  $M(H)$  und andererseits als Funktion der Temperatur  $M(T)$ . Eine SQUID-Messung erlaubt die präzise Bestimmung der absoluten Magnetisierung einer Probe. Wie bereits diskutiert, liegen die  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster in drei unterschiedlichen elektronischen und magnetischen Zuständen vor: <1% ist paramagnetisch, 15–20% befinden sich in einem Hochspin-Zustand und der Rest der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster ist diamagnetisch [41]. Die Koexistenz verschiedener Zustände gleicher Cluster lässt sich vermutlich auf die unterschiedliche lokale Umgebung der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster im KL-Zeolith zurückführen. So befindet sich beispielsweise in direkter Nachbarschaft der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster eine unterschiedliche Anzahl von Al-Atomen aufgrund deren ungeordneter Verteilung im Zeolithgerüst sowie von  $\text{K}^+$ -Gegenkationen. Des Weiteren hängt das gemeinsame Auftreten verschiedener Zustände gleicher  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster auch von deren unterschiedlicher Wasserstoffbedeckung ab.

Grundlage zum Verständnis der folgenden Diskussion sind die Ausführungen und Abbildungen zur elektronischen Struktur der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster in Kapitel 2.4. Kleine Metall-Cluster können in Analogie zu Atomen als sogenannte „pseudo-Atome“ oder „Superatome“ betrachtet werden. DFT-Rechnungen von Neukermans *et al.* [15] für einen ikosaedrischen  $\text{AlPb}_{12}^+$ -Cluster zeigten eine große Ähnlichkeit zwischen den delokalisierten Molekülorbitalen des Clusters und den vertrauten Atomorbitalen des Wasserstoffatoms. Watari und Ohnishi studierten die elektronische Struktur von  $\text{Pt}_{13}$ -Clustern in Abhängigkeit ihrer Wasserstoffbedeckung mithilfe von DFT-Rechnungen [16]. Diese führten zum Ergebnis, dass die Cluster eine Schalen-Struktur besitzen. Das zugehörige Energieniveaudiagramm zeigt nahezu entartete HOMO-LUMO-Orbitale mit acht ungepaarten Elektronen im HOMO [18]. Die Magnetisierung der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster ist von deren Wasserstoffbedeckung abhängig. Jedes chemisorbierte H-Atom

## 8 MAGNETISMUS

benötigt ein Elektron aus dem HOMO, so dass die resultierende Magnetisierung für ein  $\text{Pt}_{13}\text{H}_8$ -Cluster Null sein sollte. Im weiteren Verlauf der Chemisorption werden nun sukzessive die Elektronen der energetisch tieferliegenden Clusterorbitale beansprucht. Diese Vorstellung hätte eine oszillierende Magnetisierung der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster in Abhängigkeit der H-Chemisorption auf der Clusteroberfläche zur Folge [17].

Wie in Kapitel 5.5 bereits ausgeführt, wurden für die SQUID-Magnetisierungsmessungen Proben mit der Bedeckung  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{29}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{23}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$  durch quantitative Readsorption der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster und Charakterisierung mittels ESR-Spektroskopie hergestellt. Solche Untersuchungen geben Einblick in die elektronische und magnetische Struktur der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster und sind fundamental für das Verständnis wie Magnetismus in nicht magnetischen Elementen entsteht [17].



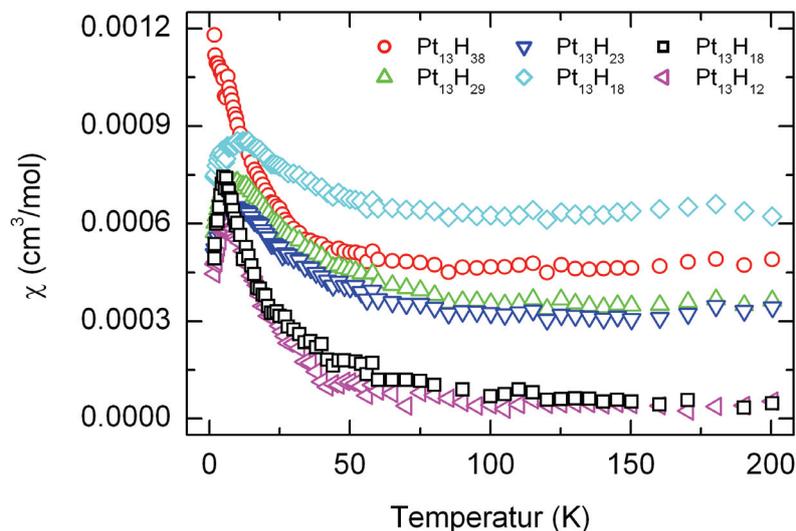
**Abbildung 8.2:** ESR-Spektren von  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Clustern im Zustand II im KL(CU)-Zeolith in (a) und im eisenfreien KL(SC)-Zeolith in (b). Beide ESR-Spektren wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K gemessen.

Zum Ausschluss eines Beitrags des Eisens im Zeolith zur Magnetisierung kam ein eisenfreier KL-Zeolith zum Einsatz. Details zur Synthese und Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und NMR des eigens für die SQUID-Magne-

tisierungsmessungen hergestellten eisenfreien KL(SC)-Zeoliths durch die Firma Süd-Chemie sind der Referenz Roduner *et al.* [28] zu entnehmen. Abbildung 8.2 zeigt am Vergleich der ESR-Spektren von  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Clustern im Zustand II im KL(CU)-Zeolith in (a) und im KL(SC)-Zeolith in (b) eindeutig den Erfolg der Synthese des eisenfreien KL-Zeoliths.

### 8.2.1 $M(T)$ -Messungen

Abbildung 8.3 zeigt die SQUID-Messungen (ZFC) der Magnetisierung pro mol Pt-Atome als Funktion der Temperatur  $M(T)$  der quantitativ mit  $\text{H}_2$ -Gas reabsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster im eisenfreien KL(SC)-Zeolith mit 5.5 Gew.% Pt-Beladung.



**Abbildung 8.3:**  $M(T)$ -SQUID-Messungen (ZFC) pro mol Pt-Atome der quantitativ reabsorbierten Cluster im eisenfreien 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolith mit zugehörigem Messdatum der jeweiligen Proben:  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  (19.03.11),  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{29}$  (20.03.11),  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{23}$  (20.03.11),  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  (19.03.11) und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$  (21.03.11). Zur Reproduzierbarkeit der Messungen wurde eine weitere Probe mit der Bedeckung  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  (11.05.11) hergestellt und gemessen (schwarzes Quadrat). Aus dieser Messung wurden die Messwerte (Ausreißer) mit  $T = 50, 85, 95$  und  $180$  K entfernt. Alle SQUID-Messungen wurden bei einem Magnetfeld von  $2500$  G und mittels derselben Messsequenz durchgeführt. Der Pt-Beitrag zur Magnetisierung wurde jeweils durch Subtraktion der anteiligen Zeolith-Magnetisierung errechnet.

## 8 MAGNETISMUS

Es wurden Proben mit der Bedeckung  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{29}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{23}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$  gemessen. Zur Reproduzierbarkeit der SQUID-Messungen wurde eine weitere Probe mit der Bedeckung  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  hergestellt und gemessen. Der quantitativen  $\text{H}_2$ -Readsorption der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster ging jeweils eine vollständige Desorption der Pt-Zeolithproben bei 573 K für 3 Stunden voraus. Alle SQUID-Messungen (ZFC) wurden bei einem Magnetfeld von 2500 G und mittels derselben Messsequenz durchgeführt. Der Pt-Beitrag zur Magnetisierung der 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolithproben wurde jeweils durch Subtraktion der anteiligen Zeolith-Magnetisierung errechnet.

Wie Abbildung 8.3 veranschaulicht, zeigen die  $M(T)$ -SQUID-Messungen der quantitativ readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Clusterproben ein Maximum in der magnetischen Suszeptibilität bei  $T \approx 14$  K, außer für  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ . Im Temperaturbereich zwischen  $T \approx 20$ –70 K gehorchen die mit  $\text{H}_2$ -Gas readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster dem Curie-Paramagnetismus. Mit weiter ansteigender Temperatur gewinnt die Fraktion der diamagnetischen  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster als Hauptteil des Cluster-Gleichgewichts zunehmend an Bedeutung, wie auch die SQUID-Messungen  $M(H)$  zeigen. Der Verlauf der Magnetisierung als Funktion der Temperatur in Abbildung 8.3 im Bereich  $T = 20$ –70 K wurde für die einzelnen H-Bedeckungen der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster jeweils mithilfe der folgenden Gleichung angepasst:

$$\chi_m = \frac{C_m}{T} + b \quad (8.1)$$

mit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_m$ , der Curie-Konstanten  $C_m$ , der Temperatur  $T$  und der Konstanten  $b$ .

Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  wird für gewöhnlich in Einheiten des Bohrschen Magnetons  $\mu_B$  angegeben. Am schnellsten lässt sich das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  (in  $\mu_B$ ) aus der Curie-Konstanten  $C_m$  (in  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} / \text{mol}$ ) über folgende Beziehung erhalten [21]:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.82 C_m^{1/2} \quad (8.2)$$

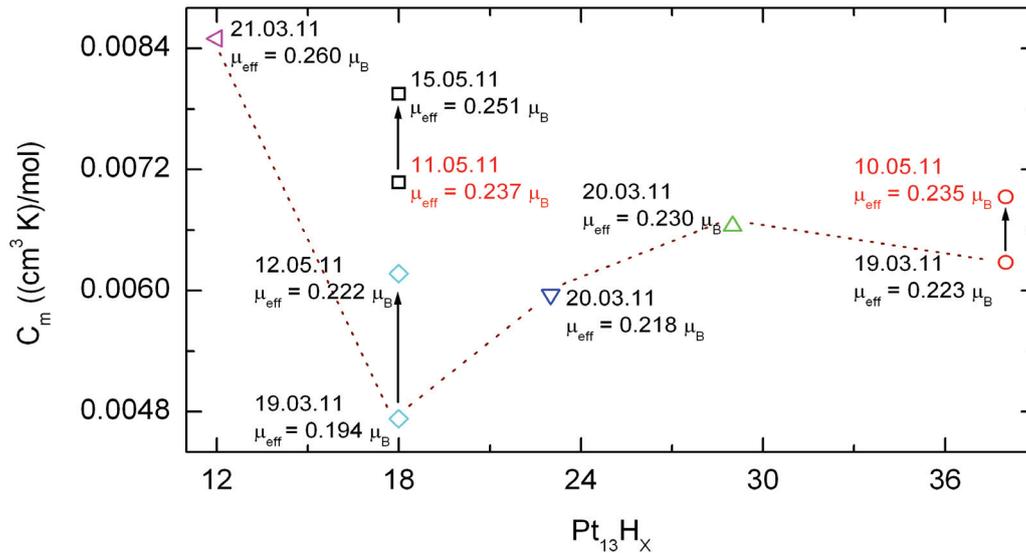
Die Parameter aus der Anpassung mit Gleichung 8.1 an den  $M(T)$ -Verlauf der quantitativ mit  $H_2$ -Gas readsorbierten  $Pt_{13}$ -Clusterproben sind in Tabelle 8.1 mit dem zugehörigen Messdatum der jeweiligen Probe aufgeführt.

**Tabelle 8.1:** Parameter aus der Anpassung an den  $M(T)$ -Verlauf der Proben  $Pt_{13}H_{38}$ ,  $Pt_{13}H_{29}$ ,  $Pt_{13}H_{23}$ ,  $Pt_{13}H_{18}$  und  $Pt_{13}H_{12}$  im Bereich  $T = 20\text{--}70$  K.

Probe	Messdatum	$C_m$ (( $\text{cm}^3$ K)/mol)	b
$Pt_{13}H_{12}$	21.03.11	0.00850	$0.7 \cdot 10^{-4}$
$Pt_{13}H_{18}$	19.03.11	0.00473	$5.8 \cdot 10^{-4}$
$Pt_{13}H_{18}$	12.05.11	0.00617	$7.5 \cdot 10^{-4}$
$Pt_{13}H_{18}$	11.05.11	0.00707	$0.3 \cdot 10^{-4}$
$Pt_{13}H_{18}$	15.05.11	0.00795	$1.0 \cdot 10^{-4}$
$Pt_{13}H_{23}$	20.03.11	0.00596	$2.8 \cdot 10^{-4}$
$Pt_{13}H_{29}$	20.03.11	0.00664	$3.2 \cdot 10^{-4}$
$Pt_{13}H_{38}$	19.03.11	0.00628	$3.8 \cdot 10^{-4}$
$Pt_{13}H_{38}$	10.05.11	0.00693	$4.3 \cdot 10^{-4}$

Abbildung 8.4 zeigt die aus der Anpassung an den  $M(T)$ -Verlauf der Proben  $Pt_{13}H_{38}$ ,  $Pt_{13}H_{29}$ ,  $Pt_{13}H_{23}$ ,  $Pt_{13}H_{18}$  und  $Pt_{13}H_{12}$  erhaltenen Curie-Konstanten  $C_m$  in Abhängigkeit der H-Bedeckung. Das jeweilige effektive magnetische Moment pro Pt-Atom  $\mu_{\text{eff}}$  in  $\mu_B$  wurde aus den Curie-Konstanten nach Gleichung 8.2 errechnet und ist bei den entsprechenden H-Bedeckungen der  $Pt_{13}$ -Cluster mit dem zugehörigen Messdatum der Probe in Abbildung 8.4 mitaufgetragen. Der Verlauf der Curie-Konstanten als Funktion der H-Bedeckung der ersten SQUID-Messreihe für die Proben mit der Bedeckung  $Pt_{13}H_{38}$ ,  $Pt_{13}H_{29}$ ,  $Pt_{13}H_{23}$ ,  $Pt_{13}H_{18}$  und  $Pt_{13}H_{12}$  ist durch die gestrichelte braune Linie gekennzeichnet. Wie der Auftragung deutlich zu entnehmen ist, lässt sich eine schwankende Magnetisierung in Abhängigkeit der H-Bedeckung der  $Pt_{13}$ -Cluster feststellen. Dies steht in Übereinstimmung mit der bereits diskutierten Vorstellung einer oszillierenden Magnetisierung der  $Pt_{13}$ -Cluster in Abhängigkeit der H-Chemisorption auf deren Clusteroberfläche.

## 8 MAGNETISMUS



**Abbildung 8.4:** Auftragung der Curie-Konstanten  $C_m$  in Abhängigkeit der H-Bedeckung der  $Pt_{13}$ -Cluster aus der Anpassung mit Gleichung 8.1 an den  $M(T)$ -Verlauf der Proben  $Pt_{13}H_{38}$ ,  $Pt_{13}H_{29}$ ,  $Pt_{13}H_{23}$ ,  $Pt_{13}H_{18}$  und  $Pt_{13}H_{12}$  in Abbildung 8.3 im Temperaturbereich von 20–70 K. Das effektive magnetische Moment pro Pt-Atom  $\mu_{eff}$  ist bei den entsprechenden H-Bedeckungen der  $Pt_{13}$ -Cluster mit dem zugehörigen Messdatum der Probe mitaufgetragen. Die Pfeile ( $\uparrow$ ) symbolisieren die Zeitabhängigkeit der SQUID-Messungen der quantitativ H-bedeckten  $Pt_{13}$ -Clusterproben.

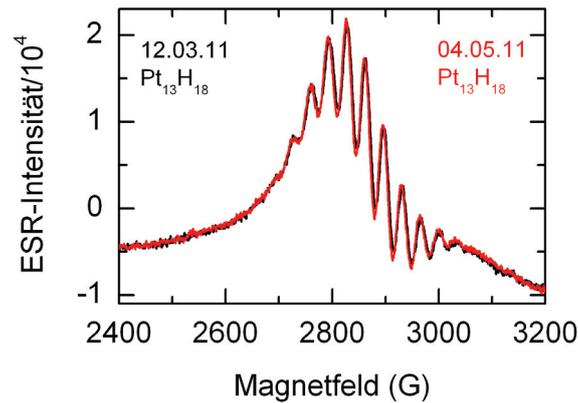
Wie in Kapitel 5.5 bereits erläutert, geben die Angaben  $Pt_{13}H_{38}$ ,  $Pt_{13}H_{29}$ ,  $Pt_{13}H_{23}$ ,  $Pt_{13}H_{18}$  und  $Pt_{13}H_{12}$  jeweils die Durchschnittsbedeckung aller in der Probe im Gleichgewicht vorliegender  $Pt_{13}$ -Cluster wieder. Aus diesem Grund ist es nicht möglich einer bestimmten H-Bedeckung der  $Pt_{13}$ -Cluster ein exaktes effektives magnetisches Moment zuzuordnen. Die Beobachtung der oszillierenden Magnetisierung in Abhängigkeit der Durchschnittsbedeckung in Abbildung 8.4 lässt jedoch auf eine schmale Verteilung der H-Bedeckungen der  $Pt_{13}$ -Cluster schließen.

Erneute SQUID-Messungen  $M(T)$  der Proben  $Pt_{13}H_{18}$  und  $Pt_{13}H_{38}$  ungefähr 2 Monate später weisen in beiden Fällen einen signifikanten Anstieg des effektiven magnetischen Moments pro Pt-Atom auf. In Übereinstimmung mit den Resultaten aus der ESR-Spektroskopie (Kapitel 5.2) belegen auch die SQUID-Messungen, dass es sich bei den zuvor total desorbierten (573 K für 3 Stunden) und anschließend quantitativ reabsorbierten Pt/KL(SC)-Zeolithproben um ein sehr dynamisches System

handelt. Offensichtlich findet nach Ende der Readsorption noch reger  $H_2$ -Austausch sowohl zwischen den Clustern als auch zwischen den Clustern und dem Zeolithtr ager statt und hat daher Einfluss auf die elektronische Struktur und den Magnetismus der  $Pt_{13}$ -Cluster. Allgemein zeigen Proben mit hoher H-Bedeckung und entsprechend größerem  $H_2$ -Gleichgewichtsdruck  $p_2$  nach Ende der quantitativen Readsorption im Vergleich zu Proben mit niedrigerer H-Bedeckung der  $Pt_{13}$ -Cluster eine geringere Dynamik. Dieses Verhalten der quantitativ readsorbierten Proben verhindert eine eindeutige Zuordnung eines effektiven magnetischen Moments für eine bestimmte H-Bedeckung der  $Pt_{13}$ -Cluster.

Wie Abbildung 8.4 des Weiteren darstellt, führte die zur Reproduzierbarkeit durchgeführte SQUID-Messung  $M(T)$  der zusätzlich hergestellten Probe der  $Pt_{13}H_{18}$ -Cluster (schwarzes Quadrat) im Vergleich zur ersten Probe der Cluster  $Pt_{13}H_{18}$  (türkise Raute) zu einem deutlich höheren effektiven magnetischen Moment  $\mu_{\text{eff}}$  pro Pt-Atom. Ein Vergleich der Datumsangaben zwischen den Abbildungen 8.4 und 8.5 zeigt, dass zwischen dem Tag der quantitativen  $H_2$ -Readsorption der  $Pt_{13}$ -Cluster und dem Tag der SQUID-Messung  $M(T)$  für beide Proben  $Pt_{13}H_{18}$  genau 7 Tage lagen. Auch diese Beobachtung lässt somit keine eindeutige Zuordnung eines effektiven magnetischen Moments für eine bestimmte quantitative H-Bedeckung der  $Pt_{13}$ -Cluster zu. SQUID-Messungen der Magnetisierung als Funktion des angelegten Magnetfelds  $M(H)$  erfolgten für die Proben  $Pt_{13}H_{18}$  und  $Pt_{13}H_{38}$  (Messdatum und  $\mu_{\text{eff}}$  sind rot markiert in Abbildung 8.4).

Abbildung 8.5 zeigt die ESR-Spektren der beiden identisch hergestellten Proben  $Pt_{13}H_{18}$  nach Ende der quantitativen Readsorption mit zugehörigem Messdatum. Wie die Überlagerung der Spektren klar veranschaulicht, führt das Verfahren der quantitativen  $H_2$ -Readsorption der  $Pt_{13}$ -Cluster zu deckungsgleichen ESR-Signalen und bestätigt daher dessen hervorragende Reproduzierbarkeit bezüglich der  $Pt_{13}$ -Cluster mit  $S = 1/2$ . Wie der Vergleich mit den SQUID-Resultaten verdeutlicht, lässt sich mithilfe der ESR-Spektroskopie eben nur der paramagnetische Anteil (<1%) des Gleichgewichts der  $Pt_{13}$ -Cluster beobachten. Die 15–20% im Hochspin-Zustand sowie der große Rest der diamagnetischen  $Pt_{13}$ -Cluster im Gleichgewicht stehen bei der ESR-Spektroskopie aussen vor [41].



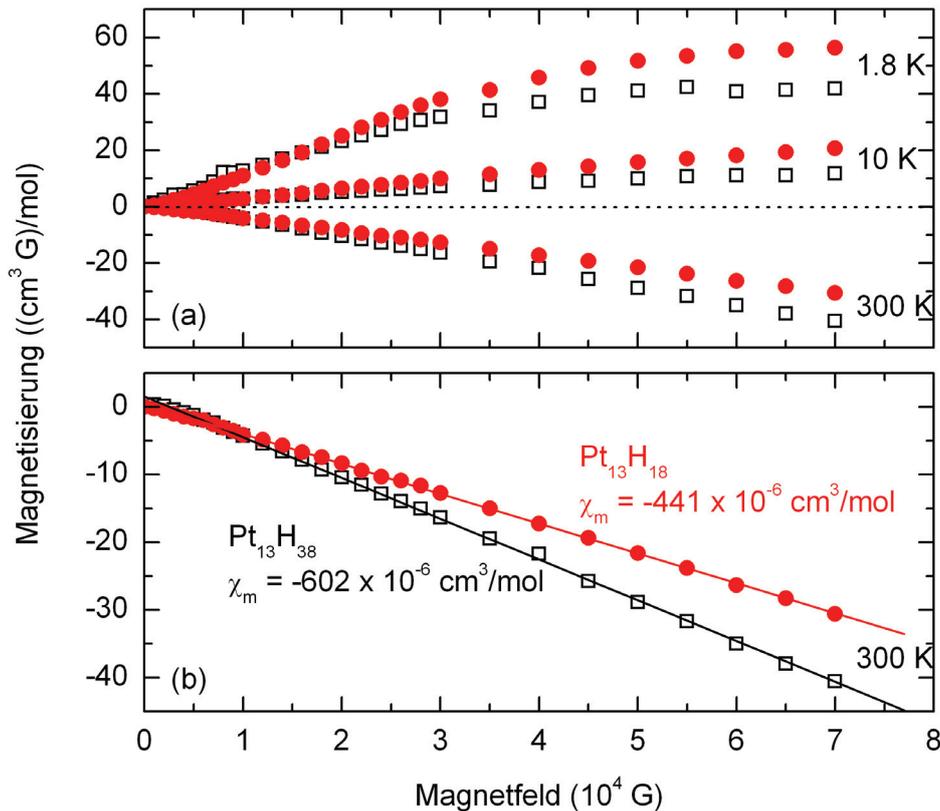
**Abbildung 8.5:** Überlagerung der ESR-Spektren der beiden identisch hergestellten Proben  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  im 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolith nach Ende der quantitativen  $\text{H}_2$ -Readsorption. Beide ESR-Messungen wurden bei gleichen Einstellungen und einer Temperatur von 4.5 K durchgeführt.

### 8.2.2 $M(H)$ -Messungen

Der folgende Abschnitt diskutiert die Ergebnisse der SQUID-Messungen  $M(H)$  der Magnetisierung als Funktion des angelegten Magnetfelds für die Proben  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ . Für beide Proben ergibt sich aus den  $M(T)$ -Messungen ein effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  pro Pt-Atom von  $0.236(2) \mu_{\text{B}}$ . Unter der Annahme, dass das magnetische Moment ausschließlich auf elektronischen Momenten beruht, entspricht dies  $J = 1.53$  für das  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster oder 3 ungepaarte Elektronen. XMCD-Messungen von Bartolomé *et al.* [41] mit  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Clustern im NaY(CU)-Zeolith ergaben ein Verhältnis des magnetischen Bahn- zu Spin-Moments  $m_L / m_S$  von  $0.30(2)$ . Dies entspricht einem Beitrag des Bahndrehimpulses zum Paramagnetismus von  $\approx 23\%$  und damit deutlich weniger als für *bulk*-Pt mit etwa 28%.

Abbildung 8.6 (a) zeigt die Sättigungskurven der Magnetisierung pro mol Pt-Atome für die Proben  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  bei den Temperaturen 1.8 K, 10 K und 300 K. Der Pt-Beitrag zur Magnetisierung der 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolithproben wurde jeweils durch Subtraktion der anteiligen Zeolith-Magnetisierung errechnet. Die SQUID-Messungen  $M(H)$  bei 1.8 K und 10 K zeigen deutlich die paramagnetische Natur der Zeolithproben bedingt durch die  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster mit  $S = 1/2$  (<1%) und dem Anteil der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster im Hochspin-Zustand (15–20% [41]) des Cluster-Gleichgewichts. Im Vergleich zu den  $M(H)$ -SQUID-Messungen bei 1.8 K und 10 K skaliert die Magnetisie-

rung bei 300 K und  $H > 2000$  G mit negativer Steigung linear mit dem angelegten Magnetfeld. Dies impliziert, dass das Verhalten der Zeolithprobe bei 300 K eindeutig vom Hauptteil der diamagnetischen  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster am Cluster-Gleichgewicht bestimmt wird.



**Abbildung 8.6:** (a) Sättigungskurven der Magnetisierung pro mol Pt-Atome für die Proben  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  bei den Temperaturen 1.8 K, 10 K und 300 K. Der Pt-Beitrag zur Magnetisierung der 5.5 Gew.% Pt/KL(SC)-Zeolithproben wurde jeweils durch Subtraktion der anteiligen Zeolith-Magnetisierung errechnet. Alle  $M(H)$ -SQUID-Messungen wurden mittels derselben Messsequenz durchgeführt. (b) Vergrößerte Darstellung und Anpassung an den  $M(H)$ -Magnetisierungsverlauf der Probe  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  bei  $T = 300$  K. Die negative Steigung entspricht jeweils der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_m$  pro mol Pt-Atome in der cgs-Einheit.

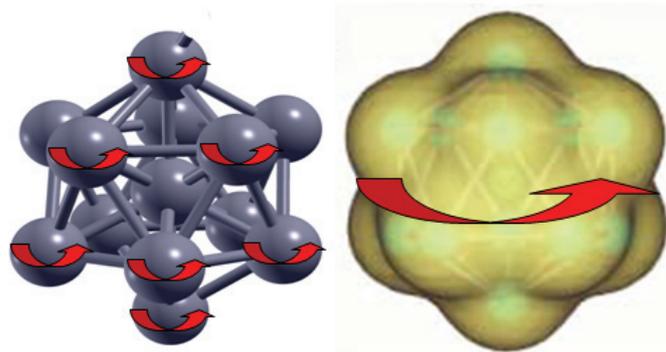
Abbildung 8.6 (b) zeigt in vergrößerter Darstellung den Verlauf und die Anpassung an die  $M(H)$ -SQUID-Magnetisierungskurve der Probe  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  bei 300 K. Die negative Steigung entspricht jeweils der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_m$  pro mol Pt-Atome in der cgs-Einheit. Die Werte  $\chi_m = -441 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$  für die

## 8 MAGNETISMUS

Probe  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  und  $\chi_m = -602 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$  für die Probe  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  sind spektakulär und um einen Faktor 37–50 größer im Vergleich zu den erwarteten Werten für nicht-metallisches, diamagnetisches Pt [55]:

$$(1) \quad \chi_m(\text{Pt}) \approx 2\chi_m(\text{PtCl}_2) - \chi_m(\text{PtCl}_4) = -11 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$(2) \quad \chi_m(\text{Pt}) \approx \chi_m(\text{PtCl}_2) - \chi_m(\text{Cl}_2) = -13.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$$



**Abbildung 8.7:** Das Phänomen des großen Diamagnetismus in Metall-Nanoclustern lässt sich mithilfe des Modells der „Superatome“ erklären. Die durch das externe Magnetfeld induzierten Ringströme um die einzelnen Pt-Atome des  $\text{Pt}_{13}$ -Clusters erzeugen jeweils ein magnetisches Moment, welches mit dem Quadrat des Radius skaliert und antiparallel zum angelegten Magnetfeld ist (links). Die induzierten Ringströme fließen in den delokalisierten Clusterorbitalen um die  $\text{Pt}_{13}$ -Clusteroberfläche (rechts). Der stark erhöhte Diamagnetismus beruht nun auf dem  $\text{Pt}_{13}$ -Clusterradius und der großen Anzahl der beteiligten Elektronen.

Diese Beobachtung steht in Einklang mit der theoretischen Voraussage eines anormal großen Diamagnetismus in Metall-Nanoclustern von Kresin [20] und Buzdin *et al.* [56]. Das Phänomen lässt sich wieder mithilfe des Modells der „Superatome“ erklären. Abbildung 8.7 (links) zeigt die durch das externe Magnetfeld induzierten Ringströme um die einzelnen Pt-Atome eines ikosaedrischen  $\text{Pt}_{13}$ -Clusters. Diese Ströme erzeugen jeweils ein magnetisches Moment, welches mit dem Quadrat des Clusterradius skaliert und antiparallel zum angelegten Magnetfeld ist. Die induzierten Ringströme fließen in den delokalisierten Clusterorbitalen um die  $\text{Pt}_{13}$ -Clusteroberfläche (rechts). Der stark erhöhte Diamagnetismus beruht nun auf dem Clusterradius

und der großen Anzahl der involvierten Elektronen. Der Effekt ist analog zur großen chemischen Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Atome des Benzolmoleküls in der NMR-Spektroskopie.

Roduner *et al.* [28] erklären den stark erhöhten Diamagnetismus in  $\text{Pt}_{13}$ -Clustern nahezu quantitativ auf Grundlage des Modells der „Superatome“ und einer einfachen Gleichung zur diamagnetischen Suszeptibilität. Die Rechnung zeigt, dass sich der Effekt gut mit dem Beitrag der Elektronen der Pt 5d und 6s Clusterorbitale sowie der delokalisierten Hydrid-Schale erklären lässt. Für die Probe  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  ergibt sich für die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_m$  pro mol Pt-Atome in der cgs-Einheit ein Wert von  $\chi_m = -325 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$  und  $\chi_m = -455 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$ . Wie der Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt, stimmt das Verhältnis der beiden Werte für die Proben  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  gut überein. Die Werte aus der Berechnung sind allerdings absolut betrachtet  $\approx 34\%$  zu klein. Unter Berücksichtigung der zahlreichen Näherungen bei der Berechnung der Werte ist das Resultat aber durchaus annehmbar und stützt damit die, von der Theorie bereits vorhergesagte, experimentelle Beobachtung einer anormal großen diamagnetischen Suszeptibilität kleiner Metall-Cluster und die Korrektheit der „Superatom“-Vorstellung.



## 9 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Pt-Clustern im KL-Zeolith eingehend untersucht und konsequent quantifiziert. Schwerpunkt der Arbeit war hierbei ein besseres Verständnis des Einflusses der Wasserstoffbedeckung auf die Eigenschaften der Pt-Cluster und der Zusammenhang mit dem Magnetismus und der chemischen Reaktivität. Weiterhin wurde anhand verschiedener Experimente eine vergleichende Betrachtung der Zeolithsysteme Pt/KL und Pt/NaY [4] hinsichtlich von Trägereffekten durchgeführt. Die Charakterisierung und Untersuchung erfolgte unter Einsatz von ESR-Methoden, EXAFS- und SQUID-Messungen sowie HRTEM-Aufnahmen.

Mithilfe der cw/Puls-ESR-Spektroskopie ist es unter anderem gelungen neben den bereits bekannten Pt<sub>13</sub>-Clustern [3], [4] zwei weitere Pt-Spezies zu identifizieren. Die Beobachtung mehrerer Pt-Spezies trägt einerseits zu einem realistischeren Bild sowie vertieften Verständnis der Zusammenhänge in der Pt/KL-Zeolithprobe bei, andererseits erschwert diese die exakte Quantifizierung physikalischer und chemischer Eigenschaften hinsichtlich einer Pt-Spezies. Um Einblicke in die Beziehung zwischen Bedeckung und Eigenschaften der Pt-Cluster zu gewinnen, wurden zahlreiche Experimente zur H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Desorption und -Readsorption der Cluster durchgeführt und mittels ESR-Spektroskopie verfolgt. Zum besseren Verstehen und der Übersicht wegen wurde eine Einteilung der Pt-Cluster in Abhängigkeit ihrer Wasserstoffbedeckung in die Zustände I (vollständig bedeckt) bis IV, V (vollständig desorbiert) vorgenommen. Im Folgenden werden wichtige Eigenschaften der verschiedenen Pt-Spezies in den einzelnen Zuständen kurz zusammengefasst.

Der Zustand I beschreibt das Zeolithsystem Pt/KL im Anschluss an die bei 1 bar im H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Fluss durchgeführte Reduktion der Pt<sup>2+</sup>-Ionen und Bildung der Pt-Cluster.

## 9 ZUSAMMENFASSUNG

Die Charakterisierung mittels EXAFS ergab für die Pt–Pt-Koordinationszahl einen Wert von  $5.5 \pm 0.6$ . Die durchschnittliche Größe der Pt-Partikel wurde mithilfe mehrerer HRTEM-Aufnahmen zu  $\approx 1.2$  nm bestimmt. Beide Resultate bestätigen, dass es sich bei den Pt-Clustern tatsächlich um sehr kleine Teilchen handelt.

Das ESR-Spektrum des Zustands I ist einzigartig und nach erfolgter  $H_2 / D_2$ -Desorption durch anschließende Readsorption der Pt-Cluster nicht erneut zu detektieren. Des Weiteren unterscheidet es sich signifikant vom entsprechenden ESR-Spektrum des Zeoliths Pt/NaY, welches eher Ähnlichkeit mit den ESR-Spektren der desorbierten Pt/KL-Zeolithproben aufweist. Mithilfe der 2. Ableitung des ESR-Signals und des Differenzspektrums aus dem Zustand I und II sowie mit gepulsten Q-Band-ESR-Messungen konnte neben den bereits bekannten  $Pt_{13}H_x$ -Clustern mit  $g = 2.36$  eine weitere Pt-Spezies mit  $g = 2.42$  nachgewiesen werden. Die deutlichen Unterschiede in den ESR-Spektren der Pt-Zeolithe KL und NaY resultieren somit überwiegend aus der Überlagerung der Signale und sind nur zum Teil Folge eines Anisotropie-Effekts. Im NaY-Zeolith wird offensichtlich die zweite Pt-Spezies mit  $g = 2.42$  im Laufe der  $H_2$ -Reduktion der  $Pt^{2+}$ -Ionen nicht gebildet. Puls-X-Band-ESR-Messungen belegen zudem die Existenz einer dritten Pt-Spezies in allen Zuständen mit einem sehr breiten ESR-Signal bei  $g = 2.18$ , welche aus den cw-ESR-Experimenten wegen der teilweisen Überlagerung des Signals und deren geringen Konzentration nur schwierig zu identifizieren war.

HYSCORE-Messungen geben Auskunft über die auf der  $Pt_{13}$ -Clusteroberfläche chemisorbierten H/D-Atome.  $Pt_{13}H_x$ -Cluster im Zustand I zeigen nur eine Sorte von Protonen mit einer Kopplung von  $A_{iso}^H = 12.4$  MHz. Mittels der  $\Delta v_S$ -Verschiebung der beiden Kreuzpeaks von der Antidiagonalen lässt sich die dipolare Hyperfeinkopplung zu  $T = 3.3$  MHz berechnen. Auf Basis der Punkt-Dipolnäherung ergibt sich daraus die Entfernung des ungepaarten Elektrons vom  $^1H$ -Kern zu  $\approx 2.9$  Å.

Der Zustand II beschreibt das Pt/KL-Zeolithsystem nach der  $H_2 / D_2$ -Desorption bei  $\approx 393$  K für  $\approx 30$  Minuten und der Zustand III nach der Desorption bei bis zu 473 K. Die milde Desorption führt stets zum Intensitätsanstieg des ESR-Multiplettsignals der  $Pt_{13}$ -Cluster und gleichzeitig zum irreversiblen Verschwinden der zweiten Pt-Spezies mit  $g = 2.42$ . Allgemein sind  $Pt_{13}D_x$ -Cluster gegenüber  $Pt_{13}H_x$ -Clustern energetisch

bevorzugt und führen immer zu einem um den Faktor 2–3 höheren ESR-Signal. Beide Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass sich die ESR-aktiven  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster im Gleichgewicht mit einem Reservoir ESR-inaktiver  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster befinden. Der Vergleich zwischen einer intensitätsstarken  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$  / KL-Zeolithprobe mit einer Pt-Beladung von 5.3 Gew.% und einer Standardprobe führt unter der Annahme, dass die ESR-aktiven  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster im Spinzustand  $S = 1/2$  vorliegen und pro Cluster ein ungepaartes Elektron existiert, zu dem Ergebnis, dass maximal nur etwa 0.3% aller Pt-Atome in der Probe zum ESR-Signal der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster beitragen.

Die ESR-Spektren der  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ - und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster im Zustand III konnten sehr gut simuliert werden, da hier keine Überlagerung mehrerer ESR-Signale mehr vorliegt. Die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wurde für das ESR-Spektrum der  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Cluster im Zustand III mit 12 äquivalenten Pt-Kernen, einem anisotropen  $g$ -Tensor mit  $g_{\text{iso}} = 2.3675$  ( $g_{\perp} = 2.3615$ ,  $g_{\parallel} = 2.3795$ ), einem isotropen  $A$ -Tensor mit  $A_{\text{iso}}^{\text{Pt}} = 68.1$  G sowie einer intrinsischen Linienhalbwertsbreite von 5.7 G erzielt. Des Weiteren konnte mittels der Simulationen ein Zusammenhang zwischen der Menge der Bedeckung und der Größe der  $g$ -Anisotropie hergestellt werden. HYSORE-Messungen zeigten für  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster im Zustand II ebenfalls nur eine Sorte von Protonen identisch mit denen in Zustand I.

Experimente zur Bestimmung der  $\text{D}_2$ -Desorptionsenergie von  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Clustern bei 453, 463 und 473 K ergaben einen Wert von 2.1 eV. Im Vergleich hierzu beträgt die Desorptionsenergie von  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Clustern im NaY-Zeolith nur 1.36 eV [4]. Der Zeolith hat offensichtlich enormen Einfluss auf die Eigenschaften der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster und es hat den Anschein, als spürten die Cluster, welcher Zeolith sie umgibt. Als Ursachen kommen das unterschiedliche Si/Al-Verhältnis sowie die verschiedenen Strukturen beider Zeolithe in Frage.

Die Zustände IV und V beschreiben das Pt/KL-Zeolithsystem nach vollständiger  $\text{H}_2$  /  $\text{D}_2$ -Desorption der chemisorbierten Atome von der Oberfläche der Pt-Cluster. Zahlreiche Experimente zeigten letztlich, dass für die totale Desorption eine Temperatur von 573 K für 3 Stunden praktikabel ist. Die vollständige Desorption führt zum

## 9 ZUSAMMENFASSUNG

Verschwinden des ESR-Multiplettsignals der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster und offenbart anschließend das intensitätsschwache und breite ESR-Signal resultierend von der dritten Pt-Spezies mit  $g = 2.18$  (Zustand V). Die Desorption zieht eine Änderung in der elektronischen Besetzung der Clusterorbitale nach sich und verschiebt das Gleichgewicht in Richtung der ESR-inaktiven  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster mit  $S \neq 1/2$  (Zustand IV). Die anschließende  $\text{H}_2/\text{D}_2$ -Readsorption führt dann sukzessive zum Wiederscheinen des  $\text{Pt}_{13}$ -Multiplettsignals.

Die Charakterisierung mittels EXAFS ergab für eine vollständig desorbierte Pt/KL-Zeolithprobe eine Pt–Pt-Koordinationszahl von  $4.3 \pm 0.6$ . Die totale  $\text{H}_2/\text{D}_2$ -Desorption bei 573 K für 3 Stunden geht also mit strukturellen Veränderungen in der Probe einher. Dies steht auch in Einklang mit der Vorhersage einer bedeckungsabhängigen Umstrukturierung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -getragerten Pt-Clustern [40]. Die EXAFS-Messungen belegen zusätzlich eindeutig den Zusammenhang zwischen der Wasserstoffbedeckung der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster und der Pt–Pt-Bindungslänge. Jedes hinzukommende H/D-Atom zieht Elektronendichte aus den Pt–Pt-Bindungen ab und führt folglich zu einer Verlängerung der Bindungen. So haben die mit  $\text{H}_2$ -Gas reduzierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster eine Pt–Pt-Bindungslänge von 2.70 Å, die vollständig  $\text{H}_2$ -desorbierten Cluster hingegen nur eine Pt–Pt-Bindungslänge von 2.59 Å.

HYSCORE-Messungen zeigten, dass die vollständige Desorption bei 573 K weitreichende Änderungen in der elektronischen Struktur der  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster nach sich zieht und damit deutliche Auswirkungen auf die Bindungssituation der readsorbierten H/D-Atome auf der Clusteroberfläche hat. Im Falle der readsorbierten Cluster  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{23}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  konnten im HYSCORE-Experiment zwei verschiedene Sorten von Protonen detektiert werden und damit energetisch unterschiedliche Adsorptionsstellen auf der  $\text{Pt}_{13}$ -Clusteroberfläche nachgewiesen werden. Die Hyperfeinwechselwirkung der stärker gekoppelten Protonen ergibt sich zu  $A_{\text{iso}}^{\text{H}1} = 13.3$  MHz, die der schwächer gekoppelten Protonen zu  $A_{\text{iso}}^{\text{H}2} = 6.6$  MHz. Mithilfe der  $\Delta\nu_{\text{S}}$ -Verschiebung und der dipolaren Hyperfeinkopplung errechnet sich daraus eine Entfernung des ungepaarten Elektrons vom  $^1\text{H}$ -Kern zu  $r \approx 2.9$  Å bzw.  $r \approx 3.1$  Å. Ein Vergleich der Peak-Intensitäten der Kreuzpeaks auf der Antidiagonalen der HYSCORE-Spektren

der drei quantitativ readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Clusterproben führt letztlich zu dem Schluss, dass die chemisorbierten H-Atome der readsorbierten Cluster überwiegend schwächer gebunden sind als die der nicht bei 573 K total desorbierten  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$ -Cluster.

Die quantitative Readsorption der Pt/KL-Zeolithproben ergab in Summe 2.9 H/Pt. Dieser Wert ist beeindruckend und deutlich höher als in der Literatur bisher berichtet. Das Resultat hat weitreichende Folgen für die Katalyse und die Bestimmung der Pt-Verteilung in einer Probe. Unter der Annahme, dass alle Pt-Atome in der KL-Zeolithprobe in Form von  $\text{Pt}_{13}$ -Clustern vorliegen, führt die Umrechnung des Verhältnisses  $\text{H/Pt} = 2.9$  zu dem Ergebnis, dass  $\approx 38$  H-Atome pro  $\text{Pt}_{13}$ -Clusteroberfläche ( $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ ) chemisorbiert sind. Die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der theoretischen Arbeiten von Mager-Maury *et. al.* [40] und von Chen *et al.* [46].

Für gewöhnlich reagieren Sauerstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Platin explosionsartig in der sogenannten Knallgasreaktion miteinander.  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Cluster reagieren mit  $\text{O}_2$ -Gas vergleichsweise langsam und zeigen keine Knallgasreaktion. Offensichtlich blockiert die D-Bedeckung die  $\text{O}_2$ -Adsorption auf der Clusteroberfläche. Im Verlauf der  $\text{O}_2$ -Adsorption sind zwei entgegengesetzte Trends zu beobachten. Einerseits führt die Zugabe von  $\text{O}_2$ -Gas zur Abnahme der ESR-Intensität des  $\text{Pt}_{13}$ -Multipletts und andererseits zur Intensitätszunahme des ESR-Signals der dritten Pt-Spezies mit  $g = 2.18$ . Die Versuche zur chemischen Reaktivität von  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Clustern mit  $\text{O}_2$ -Gas zeigten eine Abhängigkeit von der Deuteriumbedeckung. So reagieren nahezu vollständig bedeckte  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$ -Cluster im Zustand II im ersten Schritt der  $\text{O}_2$ -Adsorption ungefähr um den Faktor 10 langsamer als quantitativ readsorbierte  $\text{Pt}_{13}\text{D}_{15}$ -Cluster mit mittlerer Bedeckung im Zustand III.

Die magnetischen Eigenschaften quantitativ readsorbierter  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster wurden mithilfe von SQUID-Magnetisierungsmessungen untersucht. Im Temperaturbereich zwischen  $T \approx 20\text{--}70$  K gehorchen die mit  $\text{H}_2$ -Gas readsorbierten  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster dem Curie-Paramagnetismus. Die Bedeckung der Cluster hat Auswirkungen auf die elektronische Besetzung der Orbitale und folglich Einfluss auf das resultierende magne-

## 9 ZUSAMMENFASSUNG

tische Moment der Cluster. Die  $M(T)$ -Messungen der quantitativ reabsorbierten Cluster mit der Bedeckung  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{29}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{23}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$  bestätigten eine deutliche Abhängigkeit des effektiven magnetischen Moments pro Pt-Atom von der H-Bedeckung.

$M(H)$ -SQUID-Messungen erfolgten für die quantitativ reabsorbierten Cluster mit der Bedeckung  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  und  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$ . Im Vergleich zu den Messungen bei 1.8 K und 10 K skaliert die Magnetisierung bei 300 K und  $H > 2000$  G mit negativer Steigung linear mit dem angelegten Magnetfeld. Dies impliziert, dass das Verhalten der Zeolithprobe bei 300 K eindeutig vom Hauptteil der diamagnetischen  $\text{Pt}_{13}$ -Cluster am Cluster-Gleichgewicht bestimmt wird. Hieraus konnte die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_m$  pro mol Pt-Atome für die Probe  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  zu  $\chi_m = -441 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$  und für die Probe  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  zu  $\chi_m = -602 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$  bestimmt werden. Die Werte sind spektakulär und um einen Faktor 37–50 größer im Vergleich zu den erwarteten Werten für nicht-metallisches, diamagnetisches Pt [55]. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der theoretischen Voraussage eines anormal großen Diamagnetismus in Metall-Nanoclustern von Kresin [20] und Buzdin *et al.* [56]. Das Phänomen lässt sich mit dem Modell der „Superatome“ gut erklären. Der Effekt ist analog zur großen chemischen Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Atome des Benzolmoleküls in der NMR-Spektroskopie.

## 10 Summary

In this thesis the behaviour of Pt clusters in KL zeolite was examined in detail and thoroughly quantified. The aim of the study was to gain a better understanding of the influence of hydrogen coverage on the characteristics of the Pt clusters as well as the relation to magnetism and chemical reactivity. Furthermore, by means of various experiments a comparison was made between the zeolite systems Pt/KL and Pt/NaY [4] with regard to support effects. EPR methods, EXAFS and SQUID measurements as well as HRTEM images were used to carry out characterisation and examination.

With the use of cw/pulse EPR spectroscopy two additional Pt species besides the already known Pt<sub>13</sub> clusters [3], [4] were successfully identified. Observing several Pt species contributes to a more realistic picture and to a deeper understanding of the connections in the Pt/KL zeolite sample on the one hand and, on the other hand, to a complication of quantifying physical and chemical properties regarding one Pt species. In order to gain insights into the relationship between coverage and properties of Pt clusters numerous experiments were performed on H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> desorption and re-adsorption of the clusters. These experiments were observed using EPR spectroscopy. For more clarity and understanding a division was made between the Pt clusters depending on their hydrogen coverage into states I (completely covered) to IV, V (completely desorbed). In the following the important characteristics of various Pt species in their individual states are summarized.

State I describes the zeolite system Pt/KL after H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> reduction at 1 bar of the Pt<sup>2+</sup> ions and creation of the Pt clusters. Characterisation using EXAFS resulted in a value of 5.5±0.6 for the Pt–Pt coordination number. With the aid of several HRTEM images the average size of the Pt particles was determined to be ≈1.2 nm. Both results confirm that the Pt clusters are, indeed, very small particles.

## 10 SUMMARY

The EPR spectrum of state I is unique and after  $H_2 / D_2$  desorption through following re-adsorption of the Pt clusters it cannot be detected again. Furthermore, it differs significantly from the corresponding EPR spectrum of the Pt/NaY zeolite which resembles the EPR spectra of the desorbed Pt/KL zeolite samples. In addition to the already known  $Pt_{13}H_x$  clusters with  $g = 2.36$ , a further Pt species with  $g = 2.42$  was verified with the help of the second derivative of the EPR signal and the differential spectrum from states I and II as well as with the pulsed Q-Band EPR measurements. The marked differences between the EPR spectra of the Pt zeolites KL and NaY therefore are a result of the superposition of the signals and are only a partial result of an anisotropy effect. Evidently the second Pt species with  $g = 2.42$  is not produced in the NaY zeolite during the course of  $H_2$  reduction of the  $Pt^{2+}$  ions. Furthermore, pulse X-Band EPR measurements verify the existence of a third Pt species in every state with a very broad EPR signal at  $g = 2.18$ , which was very difficult to identify from the cw EPR experiments due to the partial superimposing of the signals and their low concentration.

HYSCORE measurements provide information about chemisorbed H/D atoms on the  $Pt_{13}$  cluster surface.  $Pt_{13}H_x$  clusters in state I show only one type of protons with a coupling of  $A_{iso}^H = 12.4$  MHz. The dipolar hyperfine coupling  $T$  can be calculated by means of the  $\Delta v_s$ -displacement of the two cross peaks from the antidiagonal to a value of 3.3 MHz. On the basis of the point dipole approximation the result is the distance of the unpaired electron to the  $^1H$  nucleus to  $\approx 2.9$  Å.

State II describes the Pt/KL zeolite system after  $H_2 / D_2$  desorption at  $\approx 393$  K for 30 minutes and state III after desorption up to 473 K. Gentle desorption leads always to an increased intensity of the EPR multiplet signal of the  $Pt_{13}$  clusters and simultaneously to the irreversible disappearance of the second Pt species with  $g = 2.42$ . In general,  $Pt_{13}D_x$  clusters are energetically favoured in comparison to  $Pt_{13}H_x$  clusters and always lead to an EPR signal higher by a factor of 2–3. Both observations lead to the conclusion that the EPR active  $Pt_{13}$  clusters are in equilibrium with a reservoir of EPR inactive  $Pt_{13}$  clusters. The comparison between a high intensity  $Pt_{13}D_x$  /KL zeolite sample with a Pt load of 5.3 wt.% and a standard sample assuming that the EPR active clusters are in the spin state  $S = 1/2$  and one unpaired electron exists per

cluster leads to the conclusion that maximum only approximately 0.3% of all Pt atoms in the sample contribute to the Pt<sub>13</sub> cluster's EPR signal.

The EPR spectra of the Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> and Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub> clusters in state III were easily simulated since there was no superimposition anymore of several EPR signals. The best correlation between simulation and experiment was achieved for the EPR spectrum of the Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> clusters in state III with 12 equivalent Pt nuclei, an anisotropic *g*-tensor with  $g_{\text{iso}} = 2.3675$  ( $g_{\perp} = 2.3615$ ,  $g_{\parallel} = 2.3795$ ), an isotropic *A*-tensor with  $A_{\text{iso}}^{\text{Pt}} = 68.1$  G as well as an intrinsic (single-crystal) line width of 5.7 G. Furthermore, by means of the simulation a link between the amount of coverage and the size of the *g*-anisotropy was established. HYSCORE measurements showed also only one type of protons for Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub> clusters in state II identical with those in state I.

Experiments to determine the D<sub>2</sub>-desorption energy of the Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> clusters at 453, 463 and 473 K produced a value of 2.1 eV. In comparison the desorption energy of Pt<sub>13</sub>D<sub>x</sub> clusters in the NaY zeolite is only 1.36 eV [4]. The zeolite obviously has an enormous influence on the characteristics of the Pt<sub>13</sub> clusters and it seems as though the clusters sense which zeolite surrounds them. Two possible explanations are the different Si/Al ratio and the different structures of the zeolites.

States IV and V describe the Pt/KL zeolite system after complete H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> desorption of the chemisorbed atoms from the surface of the Pt clusters. Numerous experiments have shown that for total desorption a temperature of 573 K for a length of 3 hours works best. Complete desorption leads to the disappearance of the EPR multiplet signal of the Pt<sub>13</sub> clusters and then reveals the weak and broad EPR signal resulting from the third Pt species with  $g = 2.18$  (state V). The desorption brings with it a change in the electronic occupation of the cluster orbitals and moves the equilibrium towards the EPR inactive Pt<sub>13</sub> clusters with spin  $S \neq 1/2$  (state IV). The following H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> readsorption then leads to the gradual reappearance of the Pt<sub>13</sub> multiplet signal.

The characterisation of a completely desorbed Pt/KL zeolite sample using EXAFS resulted in a Pt–Pt coordination number of  $4.3 \pm 0.6$ . Therefore, the total H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> desorption at 573 K for 3 hours causes structural changes in the sample. This is also

## 10 SUMMARY

consistent with the prediction of a coverage dependent restructuring of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported Pt clusters [40]. The EXAFS measurements also substantiate the connection between the hydrogen coverage of the  $\text{Pt}_{13}$  clusters and the Pt–Pt bond length. Every additional H/D atom withdraws electronic density from the Pt–Pt bondings and therefore leads to a lengthening of the bondings. The  $\text{Pt}_{13}$  clusters reduced by means of  $\text{H}_2$  gas have a bonding length of 2.70 Å, the completely  $\text{H}_2$  desorbed clusters, however, a Pt–Pt bonding length of only 2.59 Å.

HYSCORE measurements showed that complete desorption at 573 K leads to far reaching changes in the electronic structure of the  $\text{Pt}_{13}$  clusters and therefore, it has a significant influence on the bonding situation of the readsorbed H/D atoms on the cluster surface. In the case of the readsorbed clusters  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{23}$  and  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  two different types of protons could be detected in the HYSCORE experiment, thereby proving energetically different adsorption sites on the  $\text{Pt}_{13}$  cluster surface. The hyperfine interaction of the more strongly coupled protons is  $A_{\text{iso}}^{\text{H}1} = 13.3$  MHz, that of the more weakly coupled protons is  $A_{\text{iso}}^{\text{H}2} = 6.6$  MHz. Using the  $\Delta\nu_{\text{S}}$ -displacement and dipolar hyperfine coupling, the distance of the unpaired electron from the  $^1\text{H}$  nucleus was calculated at  $r \approx 2.9$  Å and  $r \approx 3.1$  Å respectively. A comparison of the cross peak intensities on the antidiagonal of the HYSCORE spectra of the three readsorbed  $\text{Pt}_{13}$  cluster samples leads to the conclusion that the chemisorbed H atoms of the readsorbed clusters are predominantly more weakly bound than those of the  $\text{Pt}_{13}\text{H}_x$  clusters not totally desorbed at 573 K.

The result of quantitative readsorption of the Pt/KL zeolite samples was 2.9 H/Pt. This value is impressive and considerably higher than what has been published up to now. This result has far reaching implications for the catalysis and determining of Pt distribution in a sample. Assuming that all Pt atoms in the KL zeolite sample are  $\text{Pt}_{13}$  clusters, then the conversion of the ratio  $\text{H/Pt} = 2.9$  leads to the result that approximately 38 H atoms per  $\text{Pt}_{13}$  cluster surface ( $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ ) are chemisorbed. These results conform to a high degree with those of Mager-Maury's *et al.* [40] as well as Chen's *et al.* [46] theoretical papers.

Normally the result of oxygen and hydrogen together in the presence of platinum is explosive, namely the so called oxyhydrogen reaction.  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$  clusters react comparatively slowly with  $\text{O}_2$  gas and do not result in a oxyhydrogen reaction. Evidently the D-coverage blocks the  $\text{O}_2$  adsorption on the cluster surface. In the course of  $\text{O}_2$  adsorption two opposing trends can be observed. On the one hand, the addition of  $\text{O}_2$  gas leads to a decrease in the EPR intensity of the  $\text{Pt}_{13}$  multiplet and on the other hand to an increase in the intensity of the EPR signal of the third Pt species with  $g = 2.18$ . Experiments on the chemical reactivity of the  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$  clusters with  $\text{O}_2$  gas showed a dependence on the deuterium coverage. Thus almost completely covered  $\text{Pt}_{13}\text{D}_x$  clusters in state II reacted by a factor of 10 more slowly than quantitatively readsorbed  $\text{Pt}_{13}\text{D}_{15}$  clusters with partial coverage in state III.

The magnetic characteristics of quantitatively readsorbed  $\text{Pt}_{13}$  clusters were examined using SQUID magnetization measurements. In a temperature range of  $T \approx 20\text{--}70$  K the  $\text{Pt}_{13}$  clusters readsorbed with  $\text{H}_2$  gas are governed by Curie paramagnetism. The coverage of the clusters has an influence on the electronic occupation of the orbitals and, therefore, also on the resulting magnetic moment of the clusters. The  $M(T)$  measurements of the quantitatively readsorbed clusters with the coverage  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{29}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{23}$ ,  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  and  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$  confirm a considerable dependence of the effective magnetic moment per Pt atom on the H-coverage.

$M(H)$ -SQUID measurements occurred for the quantitatively readsorbed clusters with the coverage  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  and  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$ . Compared to the measurements at 1.8 K and 10 K the magnetization scaled at 300 K and  $H > 2000$  G with negative gradient in a linear fashion with the applied magnetic field. This implies that at 300 K the behaviour of the zeolite sample in the cluster equilibrium is clearly determined by the bulk of the diamagnetic  $\text{Pt}_{13}$  clusters. From this it was possible to determine the molar magnetic susceptibility per mol Pt atoms for the sample  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}$  to  $\chi_m = -441 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$  and for the sample  $\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}$  to  $\chi_m = -602 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$ . The results are spectacular and by a factor of 37–50 times greater in comparison to the expected results for non-metallic, diamagnetic Pt [55]. This observation is consistent with the theoretical prediction by Kresin [20] and Buzdin *et. al.* [56] of an anomalous large diamagnetism in

## 10 SUMMARY

metal nanoclusters. The phenomenon is easily explained by the model of “superatoms”. The effect is analogue to the huge chemical shift of the  $^1\text{H}$  atoms of the benzene molecule in NMR spectroscopy.

## Literaturverzeichnis

- [1] W. A. Herrmann, *Zukunftstechnologie Katalyse*, Manuskript, Technische Universität München.
- [2] B. K. Teo, N. J. A. Sloane, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 4545.
- [3] T. Schmauke, *Untersuchungen an Platinclustern, -ionen und bimetallischen Eisen-Platin-Systemen in Faujasit- und Linde L-Zeolithen*, Dissertation, Universität Stuttgart, **2002**.
- [4] X. Liu, *Pt clusters in NaY zeolite studied by EPR, ENDOR, and SQUID measurements, and by DFT calculations*, Dissertation, Universität Stuttgart, **2006**.
- [5] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [6] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Krieger Publishing Company, Malabar, USA, **1974**.
- [7] B. L. Mojet, J. T. Miller, D. E. Ramaker, D. C. Koningsberger, *Journal of Catalysis* **1999**, *186*, 373.
- [8] E. Roduner, *Nanoscopic Materials: Size-Dependent Phenomena*, RSC Publishing, Cambridge, **2006**.
- [9] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1992**.
- [10] G. Jeschke, *Einführung in die ESR-Spektroskopie*, Manuskript, Universität Mainz, **1998**.
- [11] A. Schweiger, *Angewandte Chemie* **1991**, *103*, 223.
- [12] M. Brustolon, E. Giamello, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [13] P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenführ, M. Mehring, *Chemical Physics Letters* **1986**, 132, 279.
- [14] A. Pöpl, L. Kevan, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 3387.
- [15] S. Neukermans, E. Janssens, Z. F. Chen, R. E. Silverans, P. v. R. Schleyer, P. Lievens, *Physical Review Letters* **2004**, 92, 163401.
- [16] N. Watari, S. Ohnishi, *Journal of Chemical Physics* **1997**, 106, 7531.
- [17] E. Roduner, *Chemical Society Reviews* **2006**, 35, 583.
- [18] N. Watari, S. Ohnishi, *Physical Review B* **1998**, 58, 1665.
- [19] X. Liu, H. Dilger, R. A. Eichel, J. Kunstmann, E. Roduner, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 2013.
- [20] V. Kresin, *Physical Review B* **1988**, 38, 3741.
- [21] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements*, Quantum Design, Inc., San Diego, USA, **1994**.
- [22] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [23] <http://de.wikipedia.org/wiki/Paramagnetismus>, abgerufen am 30.09.2012.
- [24] C. Jensen, J. van Slageren, P. Jakes, R.-A. Eichel, E. Roduner, *Support Effects on Hydrogen Desorption, Isotope Exchange, Chemical Reactivity and Magnetism of Platinum Nanoclusters in KL Zeolite*, Manuskript in Arbeit.
- [25] I. Tkach, A. Baldansuren, E. Kalabukhova, S. Lukin, A. Sitnikov, A. Tsvir, M. Ischenko, Y. Rosentzweig, E. Roduner, *Applied Magnetic Resonance* **2008**, 35, 95.
- [26] C. Jensen, D. Buck, H. Dilger, M. Bauer, F. Phillipp, E. Roduner, *Chemical Communications* **2013**, 49, 588.
- [27] D. Goldfarb, M. Bernardo, K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan, H. Thomann, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 6344.
- [28] E. Roduner, C. Jensen, J. van Slageren, R. A. Rakoczy, O. Larlus, M. Hunger, *Anomalous diamagnetic susceptibility in 13-atom Pt nanocluster superatoms*, Manuskript eingereicht.
- [29] M. Hunger, J. Weitkamp, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, 40, 2954.
- [30] W. M. H. Sachtler, *Catalysis Today* **1992**, 15, 419.
- [31] M. S. Tzou, B. K. Teo, W. M. H. Sachtler, *Journal of Catalysis* **1988**, 113, 220.

- [32] Y. Akdogan, C. Vogt, M. Bauer, H. Bertagnolli, L. Giurgiu, E. Roduner, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 2952.
- [33] K. Dyrek, M. Che, *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 305.
- [34] T. Schmauke, R. A. Eichel, A. Schweiger, E. Roduner, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 3076.
- [35] W. A. de Heer, *Reviews of Modern Physics* **1993**, *65*, 611.
- [36] S. J. Cho, W. S. Ahn, S. B. Hong, R. Ryoo, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 4996.
- [37] J. de Graaf, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, D. C. Koningsberger, *Journal of Catalysis* **2001**, *203*, 307.
- [38] X. Liu, M. Bauer, H. Bertagnolli, E. Roduner, J. van Slageren, F. Phillipp, *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 253401.
- [39] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr, E. A. Stern, *Physical Review B* **1993**, *47*, 14126.
- [40] C. Mager-Maury, G. Bonnard, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *Chemcatchem* **2011**, *3*, 200.
- [41] J. Bartolome, F. Bartolome, L. M. Garcia, E. Roduner, Y. Akdogan, F. Wilhelm, A. Rogalev, *Physical Review B* **2009**, *80*, 014404.
- [42] Y. Ji, A. M. J. van der Eerden, V. Koot, P. J. Kooyman, J. D. Meeldijk, B. M. Weckhuysen, D. C. Koningsberger, *Journal of Catalysis* **2005**, *234*, 376.
- [43] S. C. Badescu, P. Salo, T. Ala-Nissila, S. C. Ying, K. Jacobi, Y. Wang, K. Bedürftig, G. Ertl, *Physical Review Letters* **2002**, *88*, 136101.
- [44] D. C. Koningsberger, M. K. Oudenhuijzen, J. H. Bitter, D. E. Ramaker, *Topics in Catalysis* **2000**, *10*, 167.
- [45] D. Buck, *Untersuchung der Chemisorption von Wasserstoff auf Pt-Cluster und Nanopartikel*, Zulassungsarbeit, Universität Stuttgart, **2011**.
- [46] L. Chen, C.-G. Zhou, J.-P. Wu, H.-S. Cheng, *Frontiers of Physics in China* **2009**, *4*, 356.
- [47] K. Fukutani, A. Itoh, M. Wilde, M. Matsumoto, *Physical Review Letters* **2002**, *88*, 116101.
- [48] Y. Akdogan, S. Anantharaman, X. Liu, G. K. Lahiri, H. Bertagnolli, E. Roduner, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 2352.
- [49] K. Gustafsson, S. Andersson, *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 076101.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [50] J. B. MacNaughton, L.-A. Naslund, T. Anniyev, H. Ogasawara, A. Nilsson, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 5712.
- [51] F. Zaera, G. A. Somorjai, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 2288.
- [52] J. C. Schlatter, M. Boudart, *Journal of Catalysis* **1972**, *24*, 482.
- [53] M. Keppeler, *Wasserstoff-Adsorption und chemische Reaktion von Ethen auf zeolithgeträgerten Pt<sub>13</sub>- und Pt<sub>13</sub>H<sub>x</sub>-Clustern*, Zulassungsarbeit, Universität Stuttgart, **2012**.
- [54] M. K. Oudenhuijzen, J. H. Bitter, D. C. Koningsberger, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4616.
- [55] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 55. Auflage, CRC Press, Cleveland, OH, **1974-75**.
- [56] A. I. Buzdin, O. V. Dolgov, Y. E. Lozovik, *Physics Letters A* **1984**, *100*, 261.

## Danksagung

- Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Emil Roduner für die Ermöglichung dieser Arbeit, die langjährige gute Betreuung und den stets zuvorkommenden und herzlichen Umgang.
- Großer Dank gebührt auch Herrn Prof. Dr. Michael Hunger für die Bereitschaft zur Übernahme des Mitberichts.
- Besonderen Dank verdient auch Herr Prof. Dr. Joris van Slageren für seine Bereitschaft zur Übernahme des Prüfungsvorsitzes sowie für seine große Hilfe bei der Durchführung der SQUID-Messungen.
- Dank gebührt auch Herrn Dr. Herbert Dilger für die Hilfe bei technischen Problemen sowie für die Einführung in das Simulationsprogramm.
- Herzlicher Dank gebührt auch dem Glasbläser Herrn Werner Hopf für seine stets gute und zuverlässige Arbeit.
- Dank auch den CTA's, speziell Frau Gabriele Bräuning für die Organisation der Elementaranalysen.
- Dank auch den Männern von der Tieftemperaturtechnik für die gute Zusammenarbeit.
- Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Rüdiger-A. Eichel für die Durchführung der HYSORE-Messungen und die nette Zeit in Freiburg.
- Dank auch an Herrn Jun.-Prof. Dr. Matthias Bauer für die EXAFS-Messungen.
- Dank an Herrn Dr. Fritz Phillipp für die HRTEM-Aufnahmen.
- Mein Dank gilt auch Alexander Kromer für seine große Hilfe bei den Q-Band-ESR-Messungen und für die schöne Zeit am Institut.
- Dank an Doris Buck für die Adsorptionsmessungen an den Pt-Clustern.
- Dank auch an Dirk Schmid für seine Hilfe bei den elektrostatischen Problemen in der Glovebox.

## DANKSAGUNG

- Dank an meine Forschungspraktikanten Sebastian Weber und Michal Gorski.
- Bester Dank gebührt auch meinem Freund Johannes Kollmer für seine Hilfe bei der Erstellung der 3D-Grafiken.
- Dank auch an Frau Karin Kollmer für die Hilfe beim Summary.
- Dank auch an meinen Freund Dr. Jesus Zerpa für die schöne gemeinsame Zeit am Institut.
- Dank auch allen weiteren Zimmerkollegen während der gesamten Zeit für die stets angenehme Atmosphäre. Dies waren: Yasar Akdogan, Prof. Ovidio Almanza, Fabian Barrera, Tobias Bach und Max Schwilk.
- Großer Dank gebührt auch Tobias Kittel für seine stets qualifizierte Hilfsbereitschaft und den freundschaftlichen Umgang.
- Dank auch allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Roduner für das angenehme Arbeitsklima.
- Mein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern, ohne deren dauerhafte Unterstützung meine Ausbildung nicht möglich gewesen wäre.
- Großer Dank gebührt auch meiner Freundin Katharina für ihre umfassende Unterstützung und ihr stetes Verständnis für die häufig zu kurz gekommene gemeinsame Freizeit.

# Lebenslauf

## **Jens Christopher Jensen**

geboren am 23.06.1979 in Bad Saulgau

### **Schulbildung**

1986-1990	Grundschule in Bad Saulgau
1990-1996	Störck-Gymnasium in Bad Saulgau
1996-1999	Wirtschaftsgymnasium in Bad Saulgau
Juni 1999	Abitur

### **Zivildienst**

September 1999 bis Juli 2000	Haslachmühle, Heim für Mehrfach-behinderte
------------------------------	--

### **Studium**

Oktober 2000 bis Februar 2001	Studienbeginn Diplom-Biologie an der Universität Bremen. Wechsel während des 1. FS auf Diplom-Chemie
März 2001 bis März 2003	Fortsetzung des Studiums Diplom-Chemie an der Universität Tübingen
März 2003	Vordiplom in Chemie
April 2003 bis Juli 2008	Fortsetzung des Studiums Diplom-Chemie an der Universität Stuttgart
Juli 2008	Diplom in Chemie
seit September 2008	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart