

Untersuchungen an Platinclustern, -ionen und bimetallischen Eisen-Platin-Systemen in Faujasit- und Linde L-Zeolithen

von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Thorsten Schmauke

aus Johannesburg

Hauptberichter: Prof. Dr. E. Roduner

Mitberichter: Prof. Dr. M. Hunger

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 2002

Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart

2002

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung

1.1 Allgemeine Eigenschaften von Zeolithen und ihre kommerzielle Verwendung	5
1.1.1 Industrielle Verwendung von Zeolithen	5
1.1.2 Strukturen wichtiger Zeolithe	7
1.2 Metallcluster in Zeolithen	14
1.3 Untersuchungsmethoden für Metallcluster in Zeolithkatalysatoren	16
1.4 Motivation für diese Arbeit	20

2. Methoden zur Analyse von Übergangsmetallclustern und -ionen

2.1 EPR-Spektroskopie	22
2.1.1 Theoretische Grundlagen	22
2.1.2 Messgeräte	25
2.2 Magnetismus und die Messung der Magnetisierung unter Verwendung eines SQUID	26
2.2.1 Theoretische Grundlagen	26
2.2.2 Messgeräte	30
2.3 Mößbauerspektroskopie	30
2.3.1 Theoretische Grundlagen	30
2.3.2 Messgeräte	31

3. Methoden der Probenpräparation

3.1 Vorbehandlung	32
3.2 Ionenaustausch mit $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	32
3.3 Imprägnation mit $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ bzw. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	32
3.4 Calcinierung mit O_2	33
3.5 Reduktion mit H_2 im statischem System	33
3.6 Reduktion mit H_2 im Flussreaktor	33

4. Unterschiedlich präparierte Pt/NaY-Systeme und ihre	
Untersuchung mittels EPR-Spektroskopie	34
4.1 Einleitung	34
4.2 Pt/NaY nach Reduktion mit H₂ im Flussreaktor	39
4.2.1 Experimentelle Details	39
4.2.2 Resultate	39
4.2.3 Diskussion	47
4.3 Pt/NaY nach Reduktion im H₂ im statischen System	50
4.3.1 Experimentelles Details	50
4.3.2 Resultate	50
4.3.3 Diskussion	54
5. EPR-Spektroskopische Untersuchung von in Linde L- und	
Faujasit-Katalysatoren	57
5.1 Einleitung	57
5.2 Experimentelle Details	59
5.3 Untersuchung der Struktur eines EPR-aktiven Pt-Clusters	62
5.3.1 Resultate	62
5.3.1.1 CW-EPR	62
5.3.1.2 Untersuchung der unaufgelösten H-, D- und Al-	
Superhyperfeinaufspaltung mit gepulsten EPR-Methoden	70
5.3.1.2.1 ENDOR	71
5.3.1.2.2 ESEEM	74
5.3.1.2.3 HYSCORE	74
5.3.1.3 SQUID-Magnetisierungsmessungen	79
5.3.2 Diskussion	81
5.4 Untersuchung der chemischen Eigenschaften des Clusters	
mittels EPR nach Adsorption von Wasserstoff, Methan,	
Benzol, Sauerstoff und Kohlenmonoxid	89
5.4.1 Experimentelle Details	89
5.4.2 Resultate	90
5.4.2.1 CO-Adsorption	90
5.4.2.2 Adsorption von Benzol, Methan sowie Wasserstoff an Pt/KL	91

5.4.3 Diskussion	91
6. Untersuchung des gegenseitigen Einflusses von Platin und Eisen im bimetallichen Pt–Fe/KL–Katalysator	94
6.1 Einleitung	94
6.2 Experimentelle Details	100
6.3 Resultate	101
6.3.1 Calciniertes Fe/KL und Pt–Fe/KL	101
6.3.2 Reduziertes Fe/KL	107
6.3.3 Reduzierter Pt–Fe/KL–Katalysator	112
6.4 Diskussion	116
7. Zusammenfassung	124
8. Summary	130
9. Literaturverzeichnis	140
10. Abkürzungs– und Variablenverzeichnis	151

1. Einleitung

1.1 Allgemeine Eigenschaften von Zeolithen und ihre kommerzielle Verwendung

1.1.1 Industrielle Verwendung von Zeolithen

Der schwedische Mineraloge Cronstedt führte bereits im Jahr 1759 den Begriff "Zeolith" für einige in der Natur vorkommende Aluminosilikate in Anlehnung auf ihr Verhalten beim Erhitzen ein [1]. Aufgrund von mehreren ungünstigen Eigenschaften der natürlichen Zeolithe mangelte es lange Zeit an sinnvollen Verwendungsmöglichkeiten für diese altbekannte Materialklasse. So weisen natürlich vorkommende Zeolithe stets einen gewissen Grad an Verunreinigungen auf. Erschwerend kommt noch hinzu, dass die genaue chemische Zusammensetzung in der Natur sogar innerhalb einer einzigen Lagerstätte variieren kann. Der wichtigste Aspekt aber, der den industriellen Einsatz unmöglich machte, war die Tatsache, dass natürliche Mineralien für viele Anwendungen nicht optimiert sind.

Die erste Verwendung dieser Materialklasse war die selektive Adsorption von bestimmten Molekülsorten (Molekularsiebe) und geht auf Untersuchungen von J.W. McBain im Jahre 1932 zurück. Eine besonders wichtige Grundlage für die kommerzielle Anwendung wurde Mitte des 20. Jahrhunderts mit den Synthesen der Zeolithe A, X und Y geschaffen, die in der Natur nicht vorkommen. Eine der ersten Anwendung der synthetisch hergestellten Zeolithe beruht auf der Entdeckung der Firma Linde, dass Zeolithe vom Typ A in der Lage sind, Kohlenwasserstoffe mit unverzweigten Ketten von solchen mit verzweigter Kette zu trennen [2]. Als nächstes folgte die Anwendung der Faujasite X und Y beim katalytischen Cracken von schweren Erdöldestillaten. Anfang der 60er Jahre stellte diese Neuerung sicherlich

Einleitung

die wichtigste Errungenschaft war, da sie zu tief greifenden technologischen Änderungen in der petrochemischen Industrie führte und so auch dem Automobil als Massenverkehrsmittel zum Durchbruch verhalf.

Der Weltmarkt für Zeolithe wies in den vier vergangenen Jahrzehnten starke Wachstumsraten auf und umfasst heute $1,6 \cdot 10^6$ Tonnen pro Jahr. Natürliche Zeolithe finden ausschließlich als Ionentauscher und Adsorptionsmittel Verwendung, und mit 290.000 Tonnen pro Jahr stellen sie einen Anteil von 18% am Gesamtmarkt dar [3].

Die Verwendung von synthetischen Zeolithen, die mittels Hydrothermalsynthesen aber auch anderen Synthesen hergestellt werden, kann im wesentlichen in folgende Bereiche aufgeteilt werden:

–Detergentien: Zeolith A ist in Waschmitteln mit einem Massenanteil von bis zu 40% vertreten und stellt deshalb mit $1,1 \cdot 10^6$ Tonnen pro Jahr den größten Massenanteil von allen Zeolithen dar [3].

–Adsorptions und Trocknungsmittel: In diesem Geschäftsbereich werden hauptsächlich Zeolith A [2] und in geringerem Maß auch Zeolith X u.a. für folgende Anwendungen verwendet: Trocknungsmaterial in doppelverglasten Fenstern, Kühlvorrichtungen, Reinigung von Erdgas und anderen Industriegasen, Trennung von Kohlenwasserstoffen, Trocknen von Alkoholen. In geringeren Mengen werden auch Mordenit und ZSM–5 verwendet. Insgesamt werden jedes Jahr 100.000 Tonnen Zeolith als Adsorptionsmittel verbraucht [3–5].

–Katalyse: Vor allem Zeolith Y, aber auch alle anderen kommerziell verwendeten Zeolithe werden z.B. für Cracking, Hydrocracking, Reforming und Isomerisierung von C_5 – C_6 –Grundsubstanzen oder die Umwandlung von Aromaten (Alkylierungen, Isomerisierungen, Transalkylierungen) verwendet.

Von den zur Zeit 126 bekannten Zeolithstrukturen finden sich nur einige wenige bei kommerziellen Anwendungen wieder [6,7]:

- A: Detergentien, Trocknungsmittel, Stofftrennung
- Faujasite: Zeolith X: Trocknungsmittel, Reinigung, Trennung),
Zeolith Y: Stofftrennung, Katalyse
- LTL: KL-Zeolith: Katalyse, insbesondere Aromatisierungen und Reforming-
reaktionen
- MFI: Silikalith und ZSM-5: Adsorption, Katalyse
- MTW: Zeolith MCM-22: Katalyse
- CHA: SAPO-34: Katalyse
- FER: Ferrierite: Katalyse
- AEL und/oder TON: SAPO-11: Katalyse

1.1.2 Strukturen wichtiger Zeolithe

Zeolithe sind kristalline Substanzen, deren Struktur aus einem Netzwerk eckenverknüpfter Tetraeder besteht. Jeder Tetraeder wiederum wird aus vier O-Atomen, die ein zentrales T-Atom umgeben, aufgebaut. Das Netzwerk enthält Leerräume in Form von Käfigen und Kanälen, welche mit Wassermolekülen und freien Kationen (d.h. Kationen, die nicht wie die T-Atome im Zeolith gebunden sind) besetzt sind. Die Kationen sind bei Aluminosilikaten für die Elektroneutralität des Zeolithen unverzichtbar, andererseits sind sie aber oft austauschbar. Wasserhaltige Zeolithe werden bei Temperaturen unterhalb von 400°C reversibel dehydratisiert. Das Gitternetzwerk kann durch OH-Gruppen oder F-Atome unterbrochen werden [8]. Als T-Atom kommen in der klassischen Definition ausschließlich Si und Al in Frage. In der neueren Literatur wird der Begriff Zeolith auch auf Materialien mit anderen T-Atomen als Si oder Al angewendet [8]. Um die Porosität in die Definition mit einzubeziehen, werden ab der 4th Edition of the Atlas of Zeolite Framework Types [9] alle tetraedrischen Oxidstrukturen mit weniger als 20 T-Atomen pro 1000 Å², ohne Rücksicht auf die Art des T-Atoms, als Zeolith bezeichnet. Beschränkt man sich wieder auf die klassische Definition, in der ausschließlich Aluminosilikate als

Einleitung

Zeolithe bezeichnet werden, so kann man Zeolithe durch die allgemeine Formel $M_{x/n}[\text{Si}_y\text{Al}_x\text{O}_{2(x+y)}]\cdot z\text{H}_2\text{O}$ beschreiben, wobei der Ausdruck in der eckigen Klammer das anionische Alumosilikatgerüst symbolisiert und M für Metallkationen der Ladung $n+$ steht, die zur Kompensation der negativen Ladung der $(\text{AlO}_{4/2})^-$ -Tetraeder im Gerüst erforderlich sind. Das Verhältnis der Zahl von Si- und Al-Atomen im Gerüst (Si:Al) kann zwischen 1 und ∞ variieren, man spricht deshalb von „aluminiumreichen“ (Si:Al ca. 1–5) und „siliziumreichen“ (Si:Al ca. 20– ∞) Zeolithen. Sind zwei Aluminiumatome Nachbarn des gleichen Sauerstoffatoms, so muss mindestens eines der beiden Aluminiumatome eine Koordinationszahl haben, die größer als vier ist [10]. Weil unter diesen Bedingungen kein Zeolith mehr aufgebaut werden kann, muss immer $\text{Si:Al} \geq 1$ erfüllt sein (Löwensteinregel).

Eine systematische Beschreibung, der für das Verständnis der Zeolithchemie wichtigen Gitterstrukturelemente [11], erfolgt über die von Meier und Olson 1970 [12] vorgeschlagene Klassifizierung von Zeolithen nach verschiedenen Gerüsttypen. Diese Beschreibung berücksichtigt lediglich, wie die tetraedrisch koordinierten T-Atome in dem Zeolithgerüst miteinander verbunden sind. Dabei wird betrachtet, wie die primären (Si,Al) O_4 -Bauelemente zu sekundären Bauelementen wie z.B. Sechsecken und diese wiederum schließlich zu Polyedern zusammengesetzt werden. Die endgültige Struktur eines Zeolithen kommt dann durch die Verknüpfung der Polyeder zustande. Die chemische Zusammensetzung, die Symmetrie, sowie die Größe der Einheitszelle werden bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt. Mehrere Zeolithe fallen deshalb oft unter einem Zeolithgerüsttypen zusammen. Andererseits können wichtige Struktureigenschaften wie Art und Größe von Käfigen und die Eigenschaften von Kanälen mit Hilfe dieses Systems bereits beschrieben werden. Die Nomenklatur der Zeolithgerüsttypen wird durch Codes aus drei Buchstaben gebildet, die sich meistens aus den Namen von Zeolithen, Mineralien oder ähnlichen Materialklassen ableiten, z.B. FAU aus dem Mineral **Faujasit** oder LTA aus **Linde Typ A**.

An dieser Stelle werden wichtige Zeolithe, die in dieser Arbeit verwendet wurden, vorgestellt:

Zeolith Y und Zeolith X:

X und Y sind unterschiedliche Zeolithe, obwohl sie topologisch gleiche Aluminosilikat Gerüste besitzen. Die kubische Einheitszelle umfasst 194 $(\text{Si,AlO})_4$ -Tetraeder und ist mit einer Länge von 25 Å sehr groß. Bei Zeolith X liegt das Si/Al-Verhältnis zwischen 1,0 und 1,5 und bei Zeolith Y liegt es zwischen 1,5 und 3,0. Strukturbestimmende Bauelemente von X und Y, die beide durch die Faujasitstruktur beschrieben werden können, sind der Sodalithkäfig (β -Käfig) und das hexagonale Prisma. Bei Zeolithen des Faujasit-Typs ist jede zweite Sechseckfläche eines Sodalithkäfigs über ein hexagonales Prisma mit einem benachbarten Zeolithkäfig verbunden. Im Detail erfolgt dabei die Verknüpfung derart, dass sie identisch mit der Anordnung der Kohlenstoffatome im kubischen Diamant ist [13]. Abbildung 1.1 zeigt einen Ausschnitt der Faujasitstruktur, der der Form des Adamantans entspricht. Im Zentrum dieses Strukturausschnittes befindet sich ein Superkäfig, welcher über vier 12-Ringe (12 Si- bzw. Al-Atome und 12 O-Atome) mit benachbarten Superkäfigen verbunden ist [13].

Folgende in Abbildung 1.1 durch römische Zahlen gekennzeichnete Kationenplätze können bei Faujasiten unterschieden werden [13]:

- ◆ Platz I, befindet sich im Zentrum eines hexagonalen Prismas
- ◆ Platz I', im Inneren des hexagonalen Prismas und gegenüber Platz I etwas verschoben
- ◆ Platz II, im Zentrum eines 6-Rings, welcher wiederum einen Sodalithkäfig begrenzt
- ◆ Platz II*, gegenüber Platz II etwas in den Innenraum eines Sodalith-Käfigs verschoben

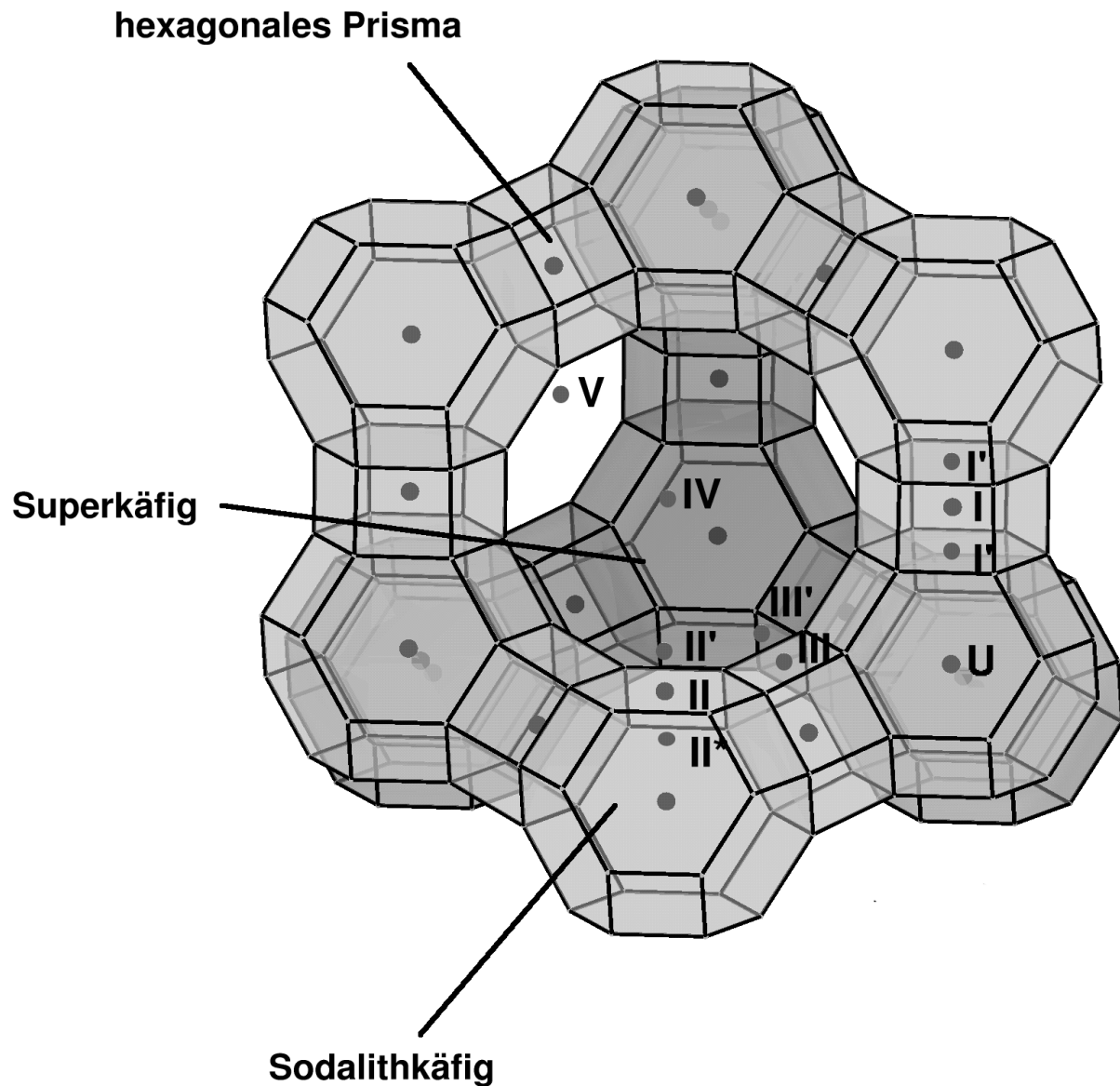


Abbildung 1.1: Faujasitstruktur

- ◆ Platz II', gegenüber Platz II etwas in den Superkäfig verschoben
- ◆ Platz III , im Zentrum eines 4-Ringes
- ◆ Platz III', gegenüber Platz III in Richtung des Superkäfigs verschoben
- ◆ Platz IV, im Zentrum des Superkäfigs
- ◆ Platz V, im Zentrum des 12-Ring Fensters
- ◆ Platz U, im Zentrum des Sodalithkäfigs

Die Verteilung der Kationen auf die verschiedenen Plätze der Faujasithstruktur hängt u.a. von dem Si/Al-Verhältnis, der Art des Kations und dem Wassergehalt des Zeolithen ab. Beim hydratisierten Zeolith X befinden sich 48 von 80 Na⁺-Ionen (pro Einheitszelle) auf den Plätzen I, I' und II [14]. Die übrigen Na⁺-Ionen und Wassermoleküle verhalten sich offensichtlich wie eine starke Elektrolytlösung und sind deshalb frei beweglich [13]. Im dehydratisierten Zeolith X werden neben dem bevorzugten Platz II auch die höheren Plätze III und IV besetzt [14–17]. Beim dehydratisierten Zeolith Y befinden sich durchschnittlich 7,5 Na⁺-Ionen pro Elementarzelle auf Platz I, 19,5 Na⁺-Ionen auf Platz I' und 30 auf Platz II, während die höheren Plätze nicht besetzt werden. Eine neuere Arbeit zeigt, dass sich die Na⁺-Ionen nicht genau im Zentrum des Sodalithkäfigs auf Platz I befinden sondern um 0,6 Å entlang der 111-Richtung verschoben sind [18].

Zeolith L:

Die Kristallstruktur des Zeolithen L wird als **Linde Typ L (LTL)** bezeichnet, und basiert auf dem aus 18 (Si,Al)O₄-Tetraedern aufgebauten ε-Käfig. Im Zeolith L sind die ε-Käfige in der c-Richtung über hexagonale Prismen miteinander verbunden, wobei die Anordnung von jeweils zwei ε-Käfigen spiegelsymmetrisch zu der durch a und b aufgespannten Ebene ist (Abbildung 1.2) [13].

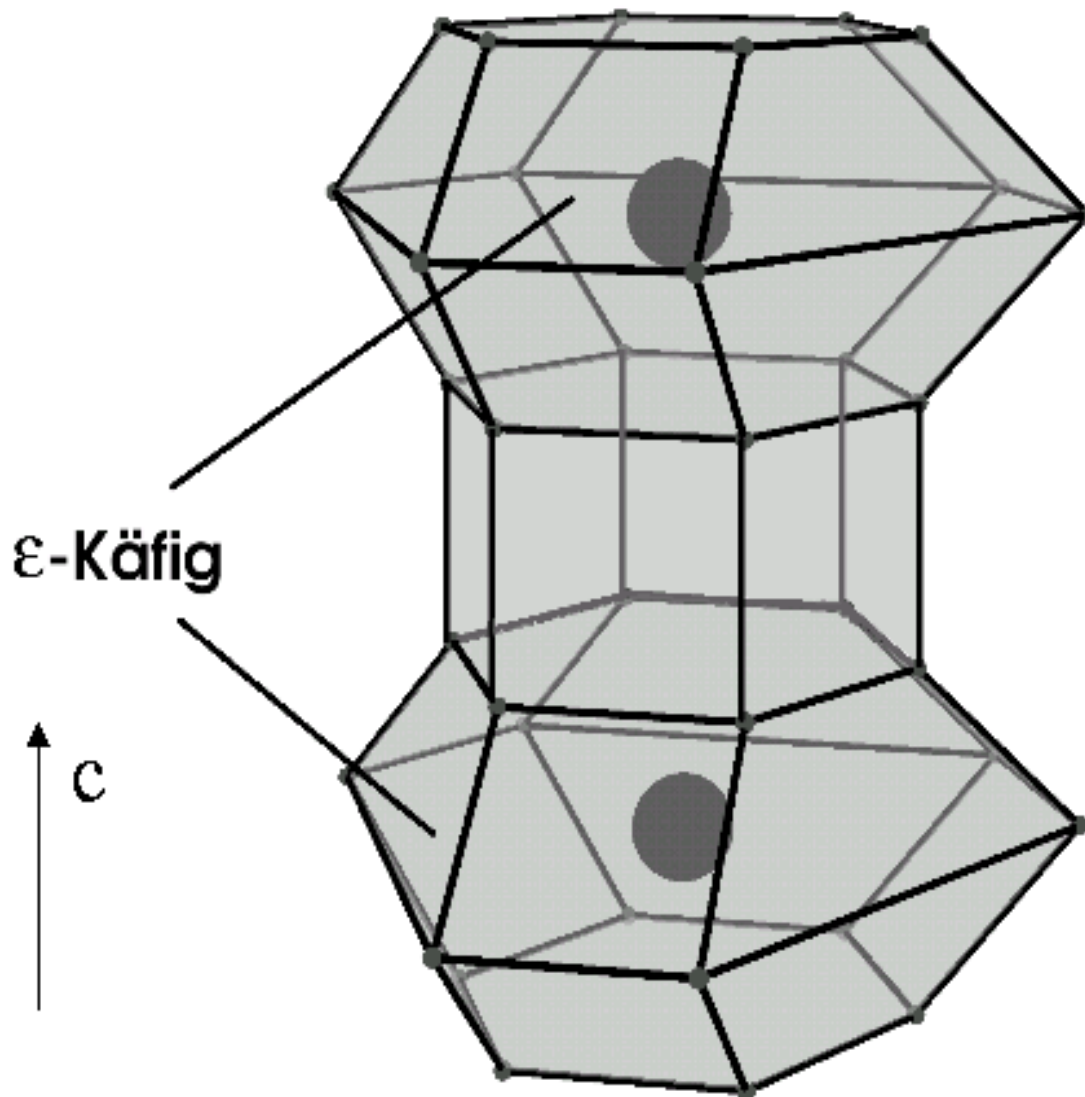


Abbildung 1.2: Spiegelsymmetrische Anordnung von 2 ϵ -Käfigen, die über ein hexagonales Prisma miteinander verbunden sind.

Die ϵ -Käfig – hexagonales Prisma – ϵ -Käfig Reihen sind über Sauerstoffatome miteinander verbrückt, und planare 12-Ringe bilden Kanäle ebenfalls entlang der c-Richtung (Abbildung 1.3) [13].

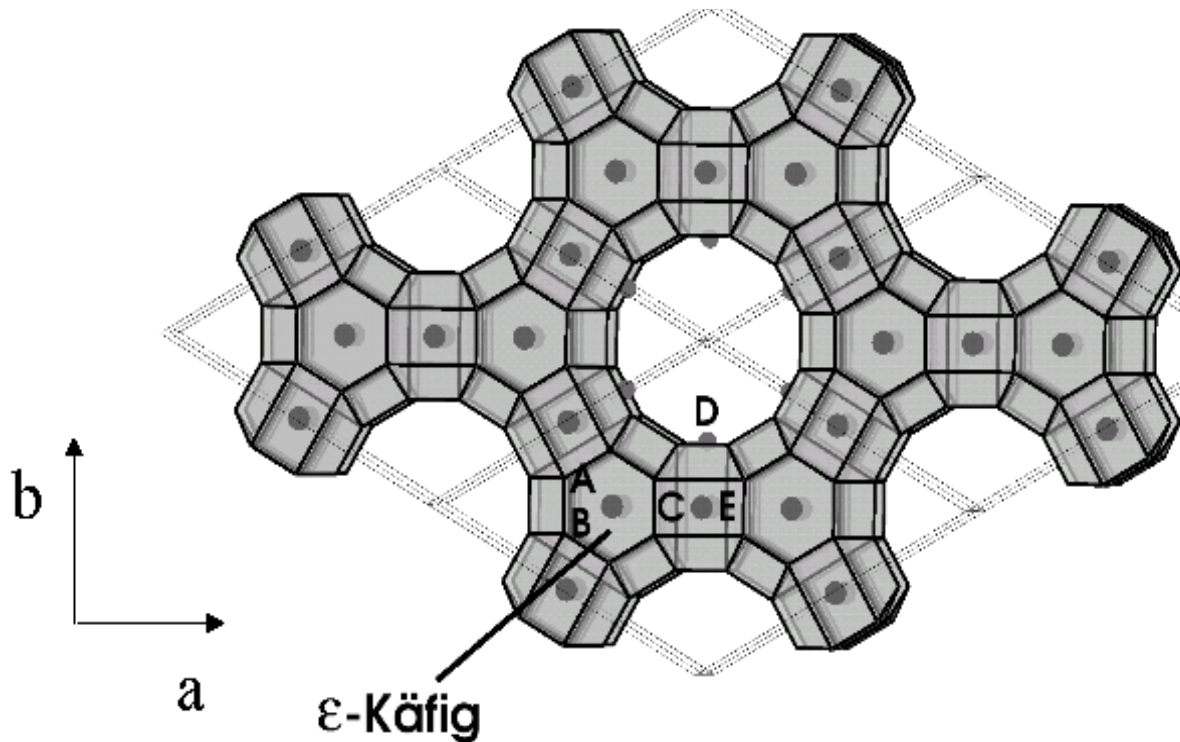


Abbildung 1.3: Struktur von Zeolith L. Zu beachten ist, dass die c-Richtung anders als in Abbildung 1.2 in die Bildebene hinein zeigt, wodurch die hexagonalen Prismen verdeckt werden.

Folgende Kationenpositionen sind für Zeolithe mit LTL-Struktur definiert [13]:

- ◆ Platz A befindet sich im Zentrum der hexagonalen Prismen.
- ◆ Platz B befindet sich im Zentrum der ε-Käfige.
- ◆ Platz C befindet sich zwischen benachbarten ε-Käfigen.
- ◆ Platz D befindet sich an den Wänden der Kanäle.
- ◆ Platz E befindet sich zwischen den Plätzen A.

Im hydratisierten KL Zeolith werden nur die Kationenplätze A, B, C und D besetzt, wohingegen beim Dehydratisieren des KL-Zeolithen ein Teil der K^+ -Kationen von den Plätzen D zu den Plätzen E wandern. Auf den Plätzen D sind die Kationen mit zwei H_2O Molekülen aus den Kanälen koordiniert und bereits bei Raumtemperatur leicht gegen andere Kationen austauschbar [13]. Das Si/Al-Verhältnis liegt nahe bei

3,0, woraus auf eine geordnete Verteilung der Si- und Al-Atome im Gerüst geschlossen werden kann [13].

1.2 Metallcluster in Zeolithen

Metallcluster umfassen einen Bereich von einigen wenigen Atomen bis hin zu 10000 Atomen und stellen somit einen kontinuierlichen Übergang vom einzelnen Atom bis zum makroskopischen Festkörper dar. Nach der Präparation von Clustern mit Hilfe diverser physikalischer oder chemischer Methoden liegt in manchen Fällen keine gleichmäßige Größenverteilung vor, stattdessen kommt es bevorzugt zur Bildung sogenannter magischer Clustergrößen. Die Ursache hierfür liegt in der besonderen Stabilisierung durch elektronische und räumliche Effekte und führt zur Bildung dichtest gepackter Polyeder [19]. Abhängig von ihrer Größe weisen Cluster meistens andere physikalische und chemische Eigenschaften als makroskopische Festkörper des gleichen Materials auf.

Die veränderten physikalischen und chemischen Eigenschaften können im wesentlichen dadurch erklärt werden, dass bei Clustern das Verhältnis von Oberflächenatomen zur Gesamtzahl der Atome erheblich größer ist als bei Agglomerationen makroskopischer Größe. Zusätzlich kommt es bei sehr kleinen Clustern noch zu Quanteneffekten. So hängt die Zustandsdichte von der Anzahl der Atome im Cluster ab [20], und als Folge davon kommt es zum Übergang vom metallischen Leiter zum Halbleiter oder sogar bis zum Isolator, wenn die Anzahl der Atome in einem Cluster reduziert wird. In der Chemie stellt man oft fest, dass kleine Metallcluster im Gegensatz zu Festkörperpartikeln makroskopischer Größe eine stark erhöhte katalytische Aktivität und eine andere Selektivität aufweisen. Zeolithe weisen als Strukturelemente Kanäle und Käfige mit Durchmessern von bis zu etwa 1 nm auf. Aufgrund der damit gegebenen räumlichen Restriktionen eignen sich Zeolithe hervorragend als Matrixmaterial für die Herstellung kleiner Cluster mit hoher

Einleitung

katalytischer Aktivität. Bei chemischen Umsetzungen, die von Metallclustern in einem Zeolith katalysiert werden, gelten die gleichen räumlichen Begrenzungen, so dass hiermit eine hohe katalytische Selektivität gegeben ist. Ein weiterer Vorteil, den die Verwendung von Metallclustern in Zeolithen bietet, ist die Möglichkeit, die Metallcluster mit weiteren katalytisch aktiven Zentren, wie z.B. Brønstedsäurezentren zu kombinieren.

Die Herstellung von hochdisperssem Platin in Zeolithen hat aufgrund der Relevanz von derartigen Katalysatoren bei industriell bedeutsamen Katalysen beachtliches Interesse auf sich gezogen [21–25]. Grundsätzlich kann ein platinhaltiger Zeolithkatalysator durch folgende Schritte hergestellt werden:

1. Einführung von Pt(II)–Komplexverbindungen in den Zeolith.
2. Zersetzung der NH_3 –Liganden durch Calcinierung mit O_2 .
3. Reduktion von Pt(II) zu metallischem Pt mit H_2 .

Weil bereits kleine Details manchmal großen Einfluss auf den Zustand von Platinclustern haben können, ist es wichtig, genaue Kenntnisse über den Einfluss von zahlreichen Faktoren bei der Präparation des Katalysators zu besitzen. Viele Arbeiten haben dazu beigetragen, die elementaren Schritte der Katalysatorherstellung zu verstehen [26–33]:

Bei der Herstellung von platinhaltigen Zeolithen werden $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ –Kationen in wässriger Lösung gegen Kationen des Zeolithen ausgetauscht. Eine Alternative besteht darin, $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ oder $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ –Kationen zusammen mit den Anionen bei einer wässrigen Imprägnation in den Zeolithen einzubringen. Der Zweck einer nachfolgenden Calcinierung besteht darin, Wasser aus dem Zeolith zu entfernen und die NH_3 –Liganden zu zersetzen. Bei diesem Vorgang kommt es leicht zur unerwünschten Autoreduktion von Pt^{2+} –Ionen durch Ammoniakliganden. Unter industriellen Bedingungen wird dies meistens als unerwünschter aber auch

unvermeidbarer Effekt in Kauf genommen. Unter Laborbedingungen kann die Autoreduktion jedoch weitgehend minimiert werden, wenn eine niedrige Heizrate und ein hoher O_2 -Gasstrom eingestellt werden. Ein weiterer unerwünschter Vorgang ist die Migration von Pt^{2+} -Ionen in kleinere Käfige, nachdem die Wasser- und Ammoniak-Liganden entfernt wurden. Pt^{2+} -Ionen auf diesen Kationenpositionen können im später folgenden Reduktionsschritt mit H_2 erst bei erhöhter Temperatur reduziert werden. Findet die Reduktion jedoch bei erhöhter Temperatur statt, so findet wiederum eine erhöhte Migration von neutralen Pt-Atomen oder kleinen Clustern durch Kanäle oder Käfige des Zeolithgerüsts statt, und es kommt vermehrt zu Agglomerationen unter Bildung großer Cluster, die nur geringe katalytische Aktivität und Selektivität aufweisen. Sowohl bei der oxidativen Zersetzung der NH_3 -Liganden als auch bei der Reduktion von Pt^{2+} mit H_2 entstehen Protonen, so dass bei der Calcinierung und vor allem der Reduktion auch die Acidität des Zeolithkatalysators erhöht wird. Ein Teil der Protonen verbrückt die Platincluster mit Sauerstoffatomen des Zeolithgerüsts. Dies ist ein erwünschter Effekt, weil die Platinpartikel dadurch an der Migration durch Kanäle oder Käfige des Trägermaterials gehindert werden. Ein wiederum unerwünschtes Phänomen, das bei hohen Temperaturen auftreten kann, ist die erneute Oxidation von elementarem Platin zu Pt^{2+} -Ionen. Dieser Vorgang stellt die Umkehrung der ursprünglichen Reduktionschemie dar [25] und tritt im Gegensatz zu unedlen Metallclustern bei Platin nur bei einzelnen Atomen auf.

1.3 Untersuchungsmethoden für Metallcluster in Zeolithkatalysatoren

Zur Charakterisierung von Platin- und anderen Metallclustern auf Zeolithen als Trägermaterial stehen zahlreiche Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Darunter befinden sich etablierte Methoden wie die IR-(Infra Red) Schwingungsspektroskopie von an Pt adsorbiertem CO. Weitere verbreitete Methoden sind NMR (Nuclear

Magnetic Resonance), XRD (X-Ray Diffraction) und XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) und H₂-Chemisorptionsexperimente. Partikel, die einen Durchmesser von mindestens 2 nm aufweisen, können sogar mit Hilfe der TEM (Transmission Electron Microscopy) direkt sichtbar gemacht werden.

Die kernmagnetische Resonanz (NMR) kann einerseits an ¹²⁹Xe durchgeführt werden, welches an Platinclustern adsorbiert. ¹²⁹Xe übernimmt damit die Funktion einer Sonde. Alternativ kann auch ¹⁹⁵Pt ($I=1/2$) zur direkten Charakterisierung verwendet werden. Rhodes et al. [34,35] und Stokes et al. [16] untersuchten relativ große diamagnetische Platincluster auf dem Trägermaterial Al₂O₃. Bei der NMR an metallischen Systemen findet eine Abschirmung des äußeren Magnetfeldes durch Magnetfelder statt, die von Leitungselektronen erzeugt werden. Es kommt zu der als Knight-Shift bezeichneten Verschiebung der NMR-Linie. Tief im Inneren eines Metallpartikels wird der maximal mögliche Knight-Shift gefunden, während näher an der Oberfläche die Abschirmung der ¹⁹⁵Pt-Kerne durch Leitungselektronen weniger stark ist, so dass eine radiale Verteilung von Knight-Shifts gefunden wird. Von Rhodes et al. [34] konnte gezeigt werden, dass selbst bei Platinpartikeln mit einem Durchmesser 10 nm immer noch nicht die gleiche Knight-Shift-Verteilung wie bei Partikeln makroskopischer Größe gefunden wird. Gleiches wie für den Knight Shift gilt auch für die Relaxationszeiten T_1 und T_2 . Findet eine Adsorption von Molekülen statt, so werden Leitungselektronen für die Bindung des Adsorbatmoleküls an die Oberfläche verwendet, so dass die Oberflächenatome des Pt Clusters nichtmetallischen Charakter annehmen. Es wurde gezeigt, dass Pt-Atome an der Oberfläche mit sechs OH-Gruppen koordiniert sind [35]. In enger Beziehung zu diesem Verhalten steht die Abhängigkeit der Relaxationszeiten T_1 und T_2 von dem Abstand des ¹⁹⁵Pt-Kernes zur Clusteroberfläche. Dieser Zusammenhang kann mit der Korringa-Beziehung quantitativ beschrieben werden [37].

Alle aufgeführten Methoden besitzen jedoch auch Schwächen, welche die Strukturaufklärung von kleinen Clustern erschweren. So wird bei der Adsorption von

CO an Pt-Clustern aus der starken Wechselwirkung zwischen CO und Platin Nutzen gezogen. Aufgrund dieser Eigenschaft stellt CO ein hervorragendes Sondenmolekül für IR-spektroskopische Messungen dar. Andererseits ist die Wechselwirkung zwischen CO und Platinclustern aber so stark, dass die elektronischen Eigenschaften der Platinpartikel verändert werden und sogar die Verankerung der Cluster durch Protonen aufgehoben wird. Die Auflösung der Protonenverankerung kann zur nachfolgenden Zersetzung der Edelmetallcluster führen. Mojet et al. [38] berichten, dass selbst bei Raumtemperatur eine vollständige Zersetzung der Cluster unter Bildung von noch kleineren Platincarbonyl-Clustern stattfindet. Aufgrund dieser Eigenschaften kann von einer zerstörungsfreien Analyse der Proben nicht gesprochen werden, und eine grundsätzliche Fehlinterpretation von IR-spektroskopisch gewonnenen Ergebnissen ist leicht möglich [38].

Bei der Elektronenmikroskopie wiederum werden die Cluster direkt sichtbar gemacht, andererseits können aber Cluster, die kleiner als 2 nm sind, nicht mehr aufgelöst werden. Damit bereitet dieser Nachteil vor allem bei der Charakterisierung von kleinen katalytisch aktiven Clustern erhebliche Probleme.

Der Anteil der Platinatome an der Oberfläche, im Vergleich zur Gesamtzahl der Platinatome, kann mittels H₂-Chemisorption bestimmt werden. Diese Methode beruht darauf, dass nur Oberflächenatome eines Clusters H-Atome binden können. Diese Methode wird sehr häufig verwendet, um Platinkatalysatoren zu charakterisieren, obwohl die exakte Stöchiometrie der H₂-Chemisorption bekannt sein muss [39]. Die Stöchiometrie kann durch Effekte wie dem Spillover des Wasserstoffs vom Metallcluster zum Zeolithgerüst oder durch das Vorliegen von Verunreinigungen sowie der Bildung von Hydridverbindungen beeinflusst werden. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich, wenn sich Platincluster in sehr kleinen Käfigen befinden. Dort können sie von H₂-Molekülen nicht oder nur sehr schwer erreicht werden können. Ein weiterer Nachteil ist, dass nur gemittelte Dispersionen des Platins bestimmt werden können, aber nicht die genaue Verteilung von

Clustergrößen.

Paramagnetische Elektronen-Resonanz-(**E**lectron **P**aramagnetic **R**esonance: EPR) Spektroskopie ist eine relativ einfache Untersuchungsmethode, die Informationen über paramagnetische Metallcluster liefern kann und zudem das untersuchte Material, anders als z.B. bei Adsorptionsmessungen mit CO, nicht chemisch verändert. Andererseits ist man natürlich auf paramagnetische Cluster beschränkt. Sogar bei paramagnetischen Materialien kann eine Komplikation entstehen: Wenn die Relaxation, bei Übergangsmetallionen oder -Clustern, selbst bei sehr niedrigen Temperaturen sehr schnell verläuft, werden nur sehr breite Linien erhalten. In manchen Fällen ist aus diesem Grund eine Spezies trotz ungepaarten Elektronen EPR-inaktiv. Trotzdem hat sich die EPR als nützliche Methode für die Charakterisierung von Metallclustern erwiesen [40]. Ni⁺-Ionen auf verschiedenen Kationenplätzen wurden in nickelbeladenem CaY detektiert [41]. In Ag/NaA entstehen durch Radiolyse infolge von einem Elektroneneinfang diamagnetischer Vorstufen paramagnetische Ag₃⁰- und Ag₆⁺-Cluster [42]. Bei der Reduktion von Na⁺- bzw. K⁺-haltigen Zeolithen mit Natrium- oder Kaliumdampf wurden Na₄³⁺- und K₄³⁺-Cluster beobachtet [43]. Wichtige Elementarschritte in der Katalyse, wie der Spillover von Wasserstoff, konnten ebenfalls mit EPR beobachtet werden [44]. Überraschenderweise gibt es bis heute nur wenige Publikationen von EPR-Studien an Pt in Zeolithen. Paramagnetische Resonanz-Messungen an Leitungselektronen (**C**onduction **E**lectron **P**aramagnetic **R**esonance: CEPR) wurden mit relativ großen Platinclustern und anderen Edelmetallclustern in mesoporösen Materialien durchgeführt [45]. Im Einklang mit der Kawabata-Theorie wurde eine Abhängigkeit der Linienbreite von der Partikelgröße gefunden [46].

1.4 Motivation für diese Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, platinbeladene Zeolithkatalysatoren mit Hilfe von Standardmethoden zu präparieren und insbesondere mit Hilfe der EPR-Spektroskopie Informationen über die Größe, Struktur und Ladung (Oxidationsstufe von Pt) von kleinen Platinclustern zu erhalten. Im weiteren sollte an dieser Stelle untersucht werden, welchen Einfluss die Platinkonzentration, sowie andere Parameter wie vor allem die Calciniertungs- und Reduktionstemperatur, auf Größe und Struktur von Platinclustern haben. Dies ist unter anderem auch in Hinsicht auf die Verwendung von platinbeladenen Zeolithen als Katalysatoren bei wichtigen großindustriellen petrochemischen Umsetzungen wichtig. Der genaue Einfluss der Präparationsmethode auf die Struktur und Größe der Platincluster ist oft nur empirisch bekannt. Andererseits sind diese Eigenschaften jedoch von entscheidender Bedeutung für die spätere Verwendung als Katalysator bei industriellen Umsetzungen, die möglichst kostensparend durchgeführt werden müssen. Neben Aussagen über die Pt-Cluster selber sollten auch Aussagen über Kerne in der Umgebung wie z.B. Al oder H gemacht werden. Im Besonderen sind Untersuchungen über H-Atome in der Umgebung des Clusters von großem Interesse, da wichtige Katalyseschritte mit der Chemisorption oder dem Spillover von Wasserstoff an Platinoberflächen in Verbindung gebracht werden. Oft werden in der Industrie anstelle von monometallischen Platinkatalysatoren aus praktischen Gründen bimetallische Katalysatoren verwendet. So weisen z.B. bimetallische Pt-Fe/KL-Katalysatoren gegenüber monometallischen Pt/KL-Katalysatoren eine erhöhte Resistenz gegenüber der Vergiftung durch Schwefelverbindungen auf, was von großer Bedeutung ist, da unter industriellen Bedingungen Edukte immer mit Schwefelverbindungen verunreinigt sind. Pt-Fe/KL-Zeolithe könnten als Reforming-Katalysatoren in der petrochemischen Industrie verwendet werden, wenn es gelänge, die Schwefelresistenz zu optimieren. In dieser Arbeit sollte die wechselseitige Beeinflussung von Pt und Fe bei Pt-Fe/KL-Katalysatoren untersucht werden. Aus der gegenseitigen Beeinflussung von Fe und Pt wiederum ergibt sich

Einleitung

der Mechanismus der hohen Schwefelresistenz bei dem bimetallicen Katalysator.

2. Methoden zur Analyse von Übergangsmetallclustern und -ionen

2.1 EPR-Spektroskopie

2.1.1 Theoretische Grundlagen

Die Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung eines ungepaarten Elektronenspins mit einem Magnetfeld. Bei einem Elektron mit einem Spin $S = \frac{1}{2}$, das mit einem äußeren Magnetfeld B und mit Kernen mit dem Kernspin I wird die Wechselwirkung durch den Spin-Hamilton-Operator:

$$\mathbf{H} = \beta_e \mathbf{B}_0 g \mathbf{S} + h \sum_i \mathbf{S} \mathbf{A}_i^K \mathbf{I}_i^K - h \sum_i \beta_n g_K \mathbf{B}_0 \mathbf{I}_i^K$$

Gl. (2.1)

beschrieben. Die Hyperfeinwechselwirkung setzt sich aus einem isotropen Anteil A_{iso} und einem anisotropen Anteil \mathbf{A}_{dip} zusammen.

$$\mathbf{A} = A_{\text{iso}} \mathbf{1} + \mathbf{A}_{\text{dip}}$$

Gl. (2.2)

A_{iso} beruht auf der Fermi-Kontaktwechselwirkung, d.h. auf der endlichen Elektronendichte des ungepaarten Elektrons am Ort des Kerns. Die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung \mathbf{A}_{dip} wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Kernspin vermittelt, deren Stärke proportional zu $\langle 1/r^3 \rangle$ (r : Abstand Elektron-Kern) ist. In seinem Hauptachsensystem ist \mathbf{A}_{dip} mit den Komponenten A_x , A_y und A_z spurlos. Im Fall axialer Symmetrie sind zwei Komponenten gleich. Die dritte Komponente ist vom Betrag doppelt so groß und besitzt das entgegengesetzte Vorzeichen.

Die dipolare Hyperfeinwechselwirkung kann durch den Tensor \mathbf{T} beschrieben werden. \mathbf{T} hängt seinerseits wiederum von dem Abstand r zwischen Kernspin und Elektronenspin ab.

$$A_x = A_y = -\frac{A_z}{2}$$

Gl. (2.3)

Für Simulationen von CW-EPR-Spektren wurde auf folgende Programme zurückgegriffen:

- Ein ursprünglich von B. Rhode geschriebenes und dann von Heinzer und Roduner erweitertes Programm verwendet die Hochfeldnäherung ($\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \ll \beta_e \cdot \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$), so dass die Wirkung des magnetischen Feldes des Kerns auf die Ausrichtung des Elektronenspins vernachlässigbar ist und das Elektronen-Zeeman-Problem unabhängig gelöst werden kann. Gemäß einem von Gordy [47] für den allgemeinen Fall von willkürlich zueinander orientierten \mathbf{g} - und Hyperfeintensoren entwickelten Algorithmus berechnet das Programm Lösungen für die Kernspinnenergieniveaus 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 dieses Verfahrens 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 Programms im Rahmen dieser Arbeit (Kap. 5) kann dieser Effekt in der Tat für Differenzen zwischen experimentellen und simulierten Spektren verantwortlich sein.
- Die Grundlage von Simfonia[®] [48] (EPR-Simulationsprogramm der Firma Bruker[®]) ist die Störungsrechnung. Bei Verwendung der Störungsrechnung werden die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamiltonoperators unter der Annahme

berechnet, dass die Elektronenzeemanwechselwirkung groß im Vergleich zur Hyperfeinwechselwirkung und diese wiederum groß im Vergleich zur Kernzeemanwechselwirkung ist. Die Störungsrechnung kann auf der Stufe verschieden hoher Störungsordnungen durchgeführt werden und führt zu um so besseren Ergebnissen, je besser die oben genannte Bedingung erfüllt ist. Wenn das Verhältnis der Energien von Elektronenzeemanwechselwirkung und Hyperfeinaufspaltung weniger als 10:1 ist, führt die Anwendung der Störungsrechnung zumindest bei der quantitativen Analyse des experimentellen EPR-Spektrums zu Fehlinterpretationen. Diesem Nachteil steht jedoch auch ein Vorteil der Störungsrechnung gegenüber: Sie ist eine relativ einfache und damit sehr schnelle Methode zur Spektrensimulation.

Die Analyse von ENDOR-(**E**lectron **N**uclear **D**ouble **R**esonance), ESEEM-(**E**lectron **S**pin **E**cho **E**nvelope **M**odulation) und HYSCORE-(**H**yperfine **S**ublevel **C**orrelation Spectroscopy) Spektren beruht auf folgenden Gleichungen:

Bei einem $S=1/2$, $I=1/2$ System werden die Frequenzen für die erlaubten Übergänge zwischen den Kernniveaus durch folgende Gleichungen gegeben [49,50]:

$$\nu_{\alpha,\beta} = \left[\left(\frac{A}{2} \pm \nu_I \right)^2 + \left(\frac{B}{2} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

Gl. (2.4)

Die Kernzeemanfrequenz ist in dieser Formel durch $\nu_I = -(g_n \beta_n B_0)/h$ und die Parameter A und B gegeben [51]:

$$A = A_{\parallel} \cos^2 \theta + A_{\perp} \sin^2 \theta = A_{\text{iso}} + T(3 \cos \theta - 1)$$

$$B = (A_{\parallel} - A_{\perp}) \sin \theta \cos \theta = 3T \sin \theta \cos \theta.$$

Gl. (2.5)

θ ist der Winkel zwischen dem Vektor \mathbf{r} , der den Elektronenspin und den Kern verbindet, und der Hauptachse A_{\parallel} .

Bei einem punktförmigen Dipol ergibt sich für T :

$$T = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g g_n \beta_e \beta_n}{r^3 h}$$

Gl. (2.7)

In einer Näherung erster Ordnung ergibt sich für die Frequenzen ν_{α} und ν_{β} [2]:

$$\nu_{\alpha,\beta} = \left| -\nu_I + \frac{1}{2} A \right|$$

Gl. (2.8)

2.1.2 Messgeräte

Continuous-Wave- (CW) X-Band- (9,5 GHz) EPR-Messungen wurden mit einem Bruker® EMX® Spektrometer im Temperaturbereich zwischen 3,5 K und Raumtemperatur durchgeführt. Q-Band (34,0 GHz) wurden an einem selbst gebauten Gerät des 2. Physikalischen Instituts der Universität Stuttgart bei Temperaturen von 10 K bis Raumtemperatur durchgeführt. Für W-Band (95,0 GHz) Messungen wurde ein Bruker® ElexSys® E600 des 2. Physikalischen Instituts der Universität Stuttgart benutzt.

Puls X-Band-EPR Messungen wurden von Rüdiger-A. Eichel (Laborium für Physikalische Chemie, ETH Zürich) an einem Bruker® ElexSys® E580 Spektrometer unter Verwendung eines zylindrischen dielektrischen TE011 Resonators (EN 4118 Bruker®) durchgeführt. Der Radiofrequenzpuls wurde mit einem 500 W Verstärker (AR 100500A) erzeugt. Die gepulsten Q-Band-EPR- Messungen wurde an einem

selbst gebauten Spektrometer mit einem TE_{012} ENDOR-Resonator durchgeführt [52]. Die Messtemperatur für alle Spektren betrug 8 K. Das magnetische Feld wurde mit einem NMR-Gaussmeter (ER 035M, Bruker®) gemessen

2.2 Magnetismus und die Messung der Magnetisierung unter Verwendung eines SQUID-Gerätes

2.2.1 Theoretische Grundlagen

Curie-Paramagnetismus:

Curie Paramagnetismus wird durch Atome mit ungepaarten Elektronen verursacht. Ein wichtiges Kennzeichen des Curie-Paramagnetismus ist die Proportionalität zwischen der Magnetisierung M und dem Magnetfeld H (Dies gilt allerdings nicht bei extrem großen äußeren Magnetfeldern, weil dann eine Sättigung der Magnetisierung erfolgt). Die Abhängigkeit der Suszeptibilität χ ($\chi=M/H$) von der Temperatur T und der Curie-Konstanten C ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\chi = \frac{C}{T}.$$

Gl. (2.9)

Diamagnetismus:

Die Ursache für den Diamagnetismus ist die Induktion von Kreisströmen durch ein äußeres Magnetfeld. Das durch diesen Vorgang erzeugte Magnetfeld ist dem äußeren Magnetfeld entgegen gerichtet, so dass die Suszeptibilität χ negativ ist. χ ist außerdem von der Temperatur unabhängig. Diamagnetische Suszeptibilitäten weisen kleine Werte auf und dominieren deshalb nur bei Proben, die keine ungepaarten Elektronen enthalten, das magnetische Verhalten.

Pauli-Paramagnetismus:

Pauli-Paramagnetismus wird bei Metallen beobachtet und ist eine Folge der Ausrichtung von Leitungselektronen in einem äußeren Magnetfeld. Weil deren

Verteilung auf die Energieniveaus eines Leitungsbandes durch die Pauli-Statistik vorgegeben ist, ist die Suszeptibilität χ nur sehr klein und nahezu unabhängig von der Temperatur.

Antiferromagnetismus:

Bei antiferromagnetischer Kopplung sind die magnetischen Momente benachbarter ungepaarter Elektronen jeweils entgegengesetzt ausgerichtet, so dass bei einer Temperatur von 0 K nach außen kein effektives magnetisches Moment resultiert. Beim Erreichen der Néel-Temperatur bricht die antiferromagnetische Kopplung vollständig zusammen, und das magnetische Verhalten kann durch den Curie-Weiss-Paramagnetismus gemäß folgender Gleichung beschrieben werden, wobei $\Theta < 0$ ist:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}.$$

Gl. (2.10)

Die Magnetisierung M ist auch unterhalb der Néel Temperatur stets linear zum äußeren Magnetfeld H , so dass die Suszeptibilität χ eine definierte Größe bleibt.

Ferromagnetismus:

Bei ferromagnetischer Kopplung sind die magnetischen Momente ungepaarter Elektronen innerhalb einer Domäne jeweils in die gleiche Richtung ausgerichtet, so dass die Probe ein großes magnetisches Moment besitzt. Eine wichtige Eigenschaft von Ferromagneten ist die Hysterese der $M(H)$ Kurve, die zur Folge hat, dass die Suszeptibilität χ nicht definiert ist. Wichtige Größen der Hysteresekurve sind die remanente Magnetisierung, das Koerzitivfeld und die Sättigungsmagnetisierung. Die Sättigungsmagnetisierung wird im Vergleich zu paramagnetischen Proben schon bei relativ kleinen äußeren Magnetfeldern erreicht. Die magnetische Sättigung beruht darauf, dass bei hinreichend großem Feld alle Spins eines Kornes in einer einzigen Domäne parallel zum äußeren Magnetfeld angeordnet sind. Beim Überschreiten der

Curie Temperatur bricht die ferromagnetische Kopplung vollständig zusammen, und das magnetische Verhalten kann durch Curie–Weiss–Paramagnetismus mit $\Theta > 0$ gemäß Gleichung 2.10 beschrieben werden.

Die Magnetisierung M ist oberhalb der Curie–Temperatur reversibel, so dass die Suszeptibilität χ wieder eine definierte Größe ist.

Superparamagnetismus:

Wenn man das Volumen eines ferromagnetischen Partikels verkleinert, wird unterhalb einer bestimmten Grenze die Energie der magnetischen Anisotropie kleiner als die thermische Energie. In diesem Fall bewirken thermische Fluktuationen eine zufällige Veränderung des magnetischen Moments einer Domäne, so dass die Hysterese der Magnetisierungskurve ausgemittelt wird. Das magnetische Verhalten kann nun wieder mit den Formalismen des Paramagnetismus behandelt werden. Aufgrund des im Vergleich zu einzelnen Spins sehr großen magnetischen Moments einer Domäne wird die Sättigungsmagnetisierung weiterhin bei relativ kleinem äußeren Magnetfeld erreicht und diese Form des Magnetismus als Superparamagnetismus bezeichnet. Die superparamagnetische Relaxationszeit τ bei einer Temperatur T ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}}$$

Gl. (2.11)

In dieser Formel ist $\tau_0 \approx 10^{-10}$ s, K ist die magnetische Anisotropiekonstante, V stellt das Partikelvolumen dar, und k_B ist die Boltzmannkonstante.

Als Blockierungstemperatur T_B wird die Temperatur bezeichnet, oberhalb der superparamagnetisches Verhalten beobachtet wird. Sie ist bei Magnetisierungsmessungen mit einem SQUID–Magnetometer niedriger als bei

Mößbauermessungen. Dies liegt daran, dass die Lebensdauer eines Mößbauerzustandes nur 10^{-8} s beträgt, während die Dauer einer SQUID-Magnetisierungsmessung (s.u.) einige Sekunden beträgt.

Prinzip der Magnetisierungsmessungen unter Verwendung einer **S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice (SQUID):

Als Josephson-Kontakt bezeichnet man eine dünne Oxidschicht zwischen zwei Supraleitern, durch die Cooper-Paare widerstandsfrei durchtunneln. Bis zu einem maximalen supraleitenden Strom I_{max} fällt dabei keine Spannung an der Oxidschicht ab, während beim Überschreiten von I_{max} am Kontakt eine Spannung anliegt, die kleiner ist als man es bei einem normalen Widerstand erwarten würde. Ein SQUID besteht aus einem supraleitenden Ring, der zwei Josephson-Kontakte enthält und von einem Strom durchflossen wird, der größer als I_{max} ist. Wenn magnetische Feldlinien einer äußeren Quelle die Fläche innerhalb des SQUID durchsetzen, nimmt die Wellenlänge der Cooper-Paare zu, die sich in einer Richtung durch den Ring bewegen, während bei Cooper-Paaren, die sich in entgegengesetzter Richtung durch den Ring bewegen, das Gegenteil der Fall ist. Der Effekt dieses quantenmechanischen Phänomens besteht darin, dass es beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes zu Interferenzen des elektrischen Gesamtstroms kommt, der das SQUID durchläuft. Weil der Eingangsstrom größer als I_{max} ist, wird damit eine Spannungsänderung nachweisbar. Bei kommerziell erhältlichen Magnetometern findet keine direkte Detektierung des Magnetfeldes einer Probe durch das SQUID statt. Anstelle der direkten Detektion wird eine Probe durch ein System aus supraleitenden Spulen bewegt, wobei ein Strom induziert wird, der durch ebenfalls supraleitende Drähte zu dem SQUID-Sensor geleitet wird und mit diesem induktiv koppelt.

2.2.2 Messgeräte

SQUID-Messungen der Magnetisierung wurden mit dem MPMS-5S Gerät der Firma Quantum Design durchgeführt. Messungen des magnetischen Dipolmoments einer Probe wurden entweder bei konstantem Feld in Abhängigkeit von der Temperatur oder umgekehrt durchgeführt. Die Proben wurden unter N₂ in einer Glovebox in Kunststoffprobenbehälter gefüllt. Messungen wurden mit Magnetfeldern im Bereich zwischen 0 und 5 T sowie Temperaturen zwischen 3 und 400 K durchgeführt.

2.3 Mößbauerspektroskopie

2.3.1 Theoretische Grundlagen

Die Mößbauerspektroskopie ist eine Kernabsorptions-/Kernemissions-Spektroskopie mit γ -Quanten. Die geringe relative Linienbreite von γ -Quanten ermöglicht den Nachweis sehr kleiner Effekte in der chemischen Umgebung (Elektronenhülle) des absorbierenden Kerns. Über die Dopplerverschiebung von relativ zueinander bewegten γ -Emitter und Absorber wird die Isomerieverschiebung gemessen. Die Ursache für die Isomerieverschiebung ist die elektrische Monopol-Wechselwirkung zwischen dem Atomkern und dem s-Elektron am Kernort, so dass aus der Isomerieverschiebung vor allem Rückschlüsse auf den Oxidationszustand gezogen werden können. Durch die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns und einem inhomogenen elektrischen Feld kommt es zur Quadrupolaufspaltung der Resonanzlinien, woraus Daten über die Symmetrie und die Koordination des Atoms gewonnen werden können. Die magnetische Dipolwechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment des Kerns und einem magnetischen Feld am Kernort führt zur Hyperfeinaufspaltung des Mößbauerspektrums und liefert Informationen über den magnetischen Zustand

(z.B. Ferromagnetismus). Um die Verbreiterung der Spektrallinien durch den Rückstoß der Atomkerne bei Emission und Absorption zu vermeiden, müssen Emitter- und Absorberatome in einen Festkörper eingebaut werden [53]. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass sie nur für Elemente mit geeigneten Isotopen zugänglich ist. Am weitesten verbreitet ist die ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde.

2.3.2 Messgeräte

Die Proben wurden in einer Glovebox unter N_2 in Mößbauerzellen aus Plexiglas überführt. Die Messungen wurden anschließend vom M. Menzel an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin mit Spektrometern des Typs CM-2201 und WISSEL durchgeführt. Die Geräte wurden dabei im konstanten Beschleunigungsmodus betrieben und Isomerieverschiebungen relativ zum metallischen $\alpha\text{-Fe}$ angegeben. Das Anpassen der experimentellen Ergebnisse wurde mit einer entsprechenden Anzahl simulierter Doublett- und Sextett-Spektren durchgeführt, wobei aufgrund der großen Unterschiede zwischen den Proben kein einheitliches Modell für alle Spektren verwendet werden konnte. Kriterien für die Anpassung von Spektren waren einerseits ein minimierter Wert für die Summe der Fehlerquadrate χ^2 , andererseits wurden nur physikalisch sinnvolle Parameter (z.B. positive Linienintensität, bestimmte Linienbreite) zugelassen.

3. Methoden der Probenpräparation

3.1 Vorbehandlung

Um eventuell vorhandene Fremdionen zu entfernen, werden 20 g Zeolithpulver in 500 ml einer 1 mol l⁻¹ wässrigen NaCl- (bei Na haltigen Zeolithen) bzw. KCl- (bei KL) Lösung suspendiert, 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt. Nach dem dritten Ionenaustausch wird der Zeolith abfiltriert und getrocknet. Um möglicherweise vorhandene organische Verunreinigungen zu verbrennen, wird das Zeolithpulver unter Luft bei einer Heizrate von 1K min⁻¹ auf eine Endtemperatur von 773 K erhitzt, die 14 Stunden beibehalten wird. Nach dem Abkühlen wird das Zeolithpulver über einer gesättigten CaCl₂-Lösung gelagert, um einen konstanten Wassergehalt des Materials zu gewährleisten.

3.2 Ionenaustausch mit [Pt(NH₃)₄]Cl₂

2 g Zeolithpulver werden in 1000 ml H₂O suspendiert. Bei einer Temperatur von 343 K wird unter Rühren eine 0,003 mol l⁻¹ [Pt(NH₃)₄]Cl₂-Lösung langsam hinzu getropft und 48 Stunden weiter gerührt. In dieser Zeit findet die Ionenaustauschreaktion von [Pt(NH₃)₄]²⁺ gegen K⁺ bzw. Na⁺ statt. Durch das große Volumen an H₂O wird die theoretisch mögliche Nebenreaktion der Imprägnation mit [Pt(NH₃)₄]Cl₂ verhindert. Der platinionenhaltige Zeolith wird anschließend abfiltriert und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Der Pt-Gehalt wird in Massenprozent angegeben.

3.3 Imprägnation mit cis-Pt(NH₃)₂Cl₂ bzw. Fe(NO₃)₃

2 g Zeolithpulver werden in 20 ml H₂O suspendiert. Bei einer Temperatur von 353 K wird unter Rühren eine 0,003 mol l⁻¹ cis-Pt(NH₃)₂Cl₂-Lösung hinzu getropft und die Suspension bis zur Trockene eingedampft. Das erhaltene Material wird

anschließend unter Vakuum gelagert. Bei diesem Verfahren wird durch den Einsatz des ungeladenen cis-Pt(NH₃)₂Cl₂-Komplexes und der Verwendung einer begrenzten Wassermenge der Ionenaustausch als unerwünschte Nebenreaktion vollständig unterbunden. Der Pt-Gehalt wird in Massenprozent angegeben.

3.4 Calcinierung mit O₂

Es wird platinhaltiger Zeolith in einen Durchflussreaktor gepackt. Unter O₂-Fluss wird das Material bei einer definierten Heizrate auf die vorgegebene Endtemperatur gebracht, welche eine bestimmte Zeit beibehalten wird. Das Abkühlen auf Raumtemperatur wird, ebenso wie bei der nachfolgenden Reduktion, mit der maximal möglichen Rate durch Abschalten des Ofens durchgeführt.

3.5 Reduktion mit H₂ im statischen System

Calciniertes platinhaltiges Zeolith wird dem Durchflussreaktor entnommen und in einem EPR Röhren bei 523 K abgepumpt, bis das Pulver wasserfrei ist. Nach dem Abkühlen wird eine durch ihren Gasdruck definierte Menge H₂ in das System gefüllt. Nun wird das geschlossene EPR-Röhren bei definierter Heizrate auf eine vorgegebene Endtemperatur erhitzt, welche eine bestimmte Zeit beibehalten wird.

3.6 Reduktion mit H₂ im Flussreaktor

Nach der Calcinierung wird der Flussreaktor einige Minuten mit N₂ gespült, um O₂ von der Calcinierung weitgehend zu verdrängen. Dies geschieht jedoch nur aus Sicherheitsgründen und ist für die Qualität des erhaltenen Produkts unerheblich. Unter H₂-Fluss wird bei definierter Heizrate bis zur Endtemperatur geheizt, die drei Stunden beibehalten wird. Nach dem Abkühlen wird die Probe unter N₂ in der Glovebox in ein EPR-Röhren transferiert.

4. Unterschiedlich präparierte Pt/NaY-Systeme und ihre Untersuchung mittels EPR-Spektroskopie

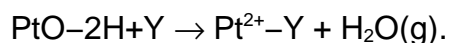
4.1 Einleitung

Die Umwandlung von langkettigen Kohlenwasserstoffen in leichte Kohlenwasserstoffe ist eine petrochemische Reaktion, die als Cracking bezeichnet wird. Beim Hydrocracking wird die Reaktion mit einer Hydrogenierung kombiniert. Dieser Vorgang ist ein wichtiger industrieller Prozess, um hochsiedende Fraktionen der Erdöldestillation in niedrigsiedende Produkte zu konvertieren. Die erhaltenen Produkte wie vor allem Autobenzin oder Flugzeugtreibstoff sind von hoher Bedeutung in der Wirtschaft. Im Rahmen dieser Umsetzung werden gesättigte Kohlenwasserstoffe dehydriert, anschließend gekrackt und die ungesättigten Produkte dieser Reaktion werden schließlich hydrogeniert. Ein weitere Grund für die Notwendigkeit, die Reaktion mit einer Hydrogenierung zu kombinieren, besteht darin, dass durch Hydrogenierungsreaktionen die Koksabscheidung auf dem Katalysator, und damit dessen Deaktivierung, verhindert wird [54]. Moderne Katalysatoren enthalten neben sauren Zentren für die Cracking Reaktion noch ein Edelmetall, um die Hydrogenierung zu bewerkstelligen.

Aufgrund der großen Bedeutung von Pt/NaY bei der industriellen Katalyse von Hydrocracking Reaktionen besteht seit langem ein erhebliches Interesse an einer systematischen Erfassung des Einflusses der Parameter bei der Katalysatorpräparation. Erwünscht ist ein Katalysator, in dem die aktiven Zentren für die Eduktmoleküle leicht zugänglich sind, und gleichzeitig soll das Metall in hochdispenser Form vorliegen. Insbesondere Versuche, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kationen in NH_4Y direkt mit H_2 zu reduzieren, führten zu Katalysatoren mit einer sehr niedriger Metalldispersion. Die Aktivität der Katalysatoren war gering, und eine der Reduktion vorausgehende Calcinierung mit O_2 wurde als essentiell erkannt [55].

Gallezot et al. [56,57] untersuchten an einem 14%(Masse) Pt/NaNH₄Y-Katalysator den Einfluss von Calcinierung und Reduktion auf den Zustand des Platins. Nach einer Calcinierung zwischen 573 K und 673 K im O₂-Strom liegt demzufolge das meiste Platin in Form von Pt²⁺ in den Superkäfigen vor. In späteren Untersuchungen kamen Chmelka et al. [58] hingegen zu der Schlussfolgerung, dass keine freien Pt²⁺-Ionen entstehen. Statt der Erzeugung von Pt²⁺-Ionen findet die Bildung von PtO-Partikeln in den Superkäfigen statt, wie Ramanspektroskopie und ¹²⁹Xe-NMR zeigten.

Findet die Calcinierung bei Temperaturen von nicht mehr als 473 K statt, so kommt es nur zu einer unvollständigen Zersetzung des Pt(NH₃)₄²⁺-Komplexes. Im Gegensatz dazu nimmt bei sehr hohen Calcinierungstemperaturen ab 773 K die Intensität des PtO-Peaks in der Ramanspektroskopie wieder ab. Dies zeigt, dass unter diesen Bedingungen die thermische Zersetzung des Metalloxids in Pt²⁺-Ionen erfolgt:



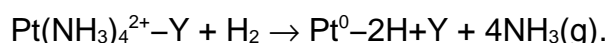
Die in Folge dieser thermischen Zersetzung freigewordenen Pt²⁺-Ionen wandern anschließend in die Sodalithkäfige [56,58–60]. Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, dass die positive Ladung der Pt²⁺-Ionen in den Sodalithkäfigen besser durch negative Ladungen des Zeolithgerüsts neutralisiert werden kann als es auf den Kationenpositionen der Superkäfige der Fall wäre. Im Austausch für das in den Sodalithkäfig gewanderte Pt²⁺-Ion wandern zwei Na⁺-Ionen in die Superkäfige [58].

Ein wichtiger Parameter beim Calcinieren ist, neben der Größe des O₂-Stromes, vor allem die Aufheizrate. Ciccariello et al. [24] zeigten, dass bei sehr schnellem Aufheizen auf 300 °C der [Pt(NH₃)₄]²⁺-Komplex unter Bildung von H₂ zerfällt. Unter diesen Bedingungen findet nun die unerwünschte Autoreduktion und die darauf

folgende Agglomeration zu großen Pt-Clustern statt. Offensichtlich ist es wichtig, dass bei Temperaturen von nicht mehr als 250°C ausreichend Zeit zur Verfügung steht. Nur dann wird beim Zerfall von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ausschließlich NH_3 gebildet, und die schädliche H_2 -Bildung unterbleibt [24].

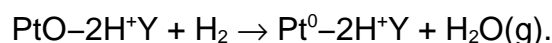
Das Reduktionsverhalten von kationischem Pt wurde mit Hilfe von TPR- (Temperature Programmed Reduction) Experimenten untersucht:

Bei Proben, die bei nur 473 K calciniert wurden, liegt ein großer Teil des Pt als unzersetzte $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Komplexe vor, und die Reduktion verläuft unter Freisetzung größerer Mengen an NH_3 bei einer Reduktionstemperatur von etwa 523 K:



Die Zersetzung der $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Komplexe in einer H_2 -Atmosphäre wurde auch von Exner et al. [61] sowie Reagan et al. [62] beobachtet. Bei der Reduktion wird aber außerdem intermediär das hochgradig mobile Metallhydrid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2$ gebildet [63]. Dieser Vorgang führt letztlich zur Bildung großer katalytisch inaktiver Platincluster auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle [58].

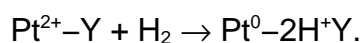
Pt/NaY-Proben, die nach einer Calcinierung zwischen 573 K und 673 K PtO in Superkäfigen enthalten, können bei 673 K vollständig reduziert werden:



Dabei werden Platincluster mit Durchmessern von 6–13 Å in den Superkäfigen gebildet. Diese sind für H_2 leicht zugänglich [56]. Gallezot et al. [56] untersuchten mittels SAXS (Small Angle X-ray Scattering) und H_2 -Chemisorptionsmessungen das Verhalten dieser Platincluster beim Evakuieren bei höheren Temperaturen. Im Bereich von 573 K bis 1073 K wurde keine Destabilisierung der Cluster beobachtet.

Der Grund für die hohe thermische Stabilität liegt darin, dass noch keine ausreichend hohen Amplituden der Gitterschwingungen auftreten und die Platincluster deshalb die 12-Ring-Fenster der Superkäfige nicht durchdringen können. Erst bei mehr als 1173 K im Vakuum wachsen die Partikelgrößen auf 25 bis 30 Å. Gleichzeitig findet eine Zerstörung der Zeolithstruktur statt [56].

Die Reduktion von Pt²⁺-Ionen in Sodalithkäfigen verläuft gemäß folgender Gleichung [58]:



Die Reduktion eines Pt²⁺-Ions in einem Sodalithkäfig durch ein H₂-Molekül ist nur dann möglich, wenn es dem Wasserstoff mit einem Durchmesser von 0,29 nm gelingt, die Barriere, die durch ein 6-Ring-Fenster gebildet wird, zu durchbrechen. Der Durchmesser der Fenster beträgt nur 0,25 nm, so dass erst ab 673 K Gitterschwingungen mit ausreichend großer Amplitude vorhanden sind, um dem H₂-Molekül Zugang zu diesem Strukturelement zu verschaffen [58]. Sind bereits Platincluster in den Superkäfigen vorhanden, so können durch Spillover entstandene H-Atome leichter als H₂-Moleküle bis zum Platin gelangen und die Reduktion von Pt²⁺ bereits bei geringeren Temperaturen bewerkstelligen [58]. Bei der Reduktion entsteht Pt⁰ in atomarer Dispersion. Kleine Strukturelemente sind bei Chemisorptionsexperimenten für H₂ nur schlecht zugänglich, und das H/Pt-Verhältnis ist aus diesem Grund relativ klein [56]. Erhitzen der Proben auf 573 K bis 1073 K im Vakuum führt dazu, dass die Pt-Atome mobil werden und die Sodalithkäfige verlassen. Bei diesem Vorgang bilden sich 15 bis 20 Å große Platinpartikel im Innern der Zeolithkristalle. Erhitzen der Probe auf 1173 K und mehr führt wiederum zur Agglomeration von 25 bis 30 Å großen Partikeln in einem amorphen Festkörper [56]. Abbildung 4.1 zeigt eine Zusammenfassung des Zustandes von Pt/NaY nach Calcinierung und Reduktion.

Pt/NaY

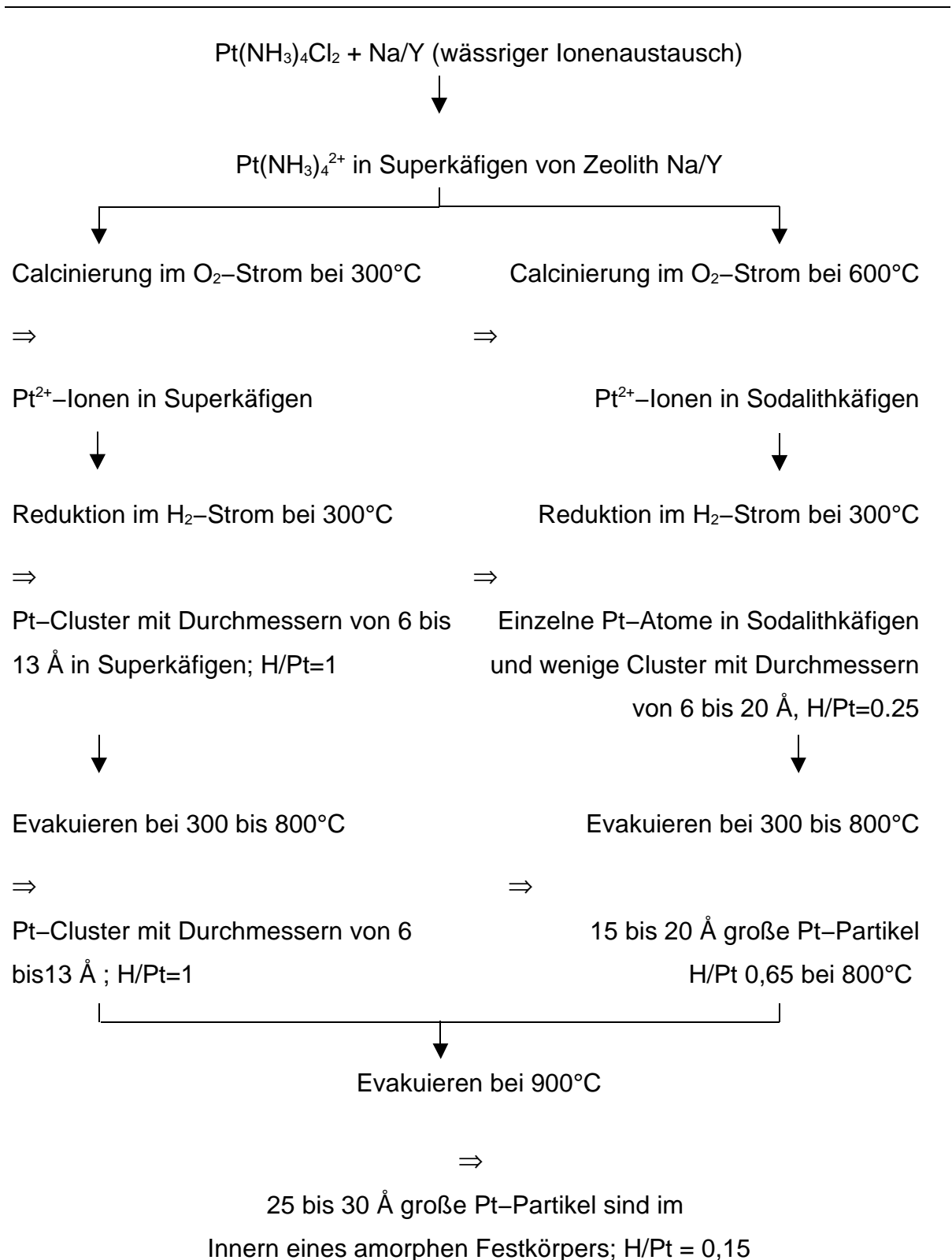


Abbildung 4.1: Zustand von Pt/NaY nach Calcinierung mit O₂, Reduktion mit H₂ und Evakuieren bei erhöhter Temperatur [56]

4.2 Pt/NaY nach Reduktion mit H₂ im Flussreaktor

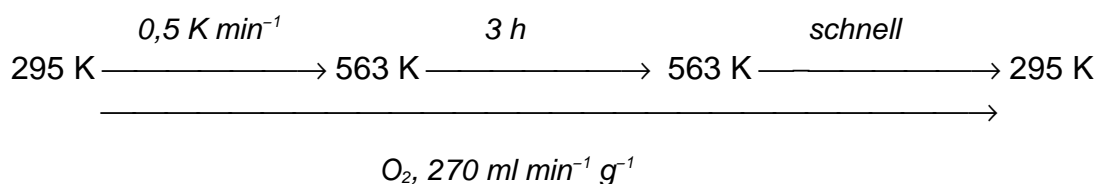
4.2.1 Experimentelle Details

Präparation von Pt/NaY:

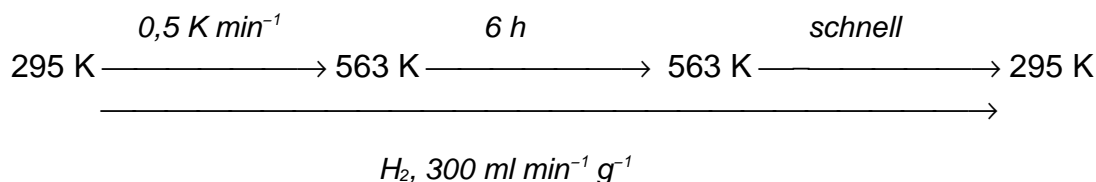
Platin wurde durch Ionenaustausch mit [Pt(NH₃)₄]Cl₂ eingeführt

Platingehalt: 0.01% – 4% (Gew.)

Calcinierung:



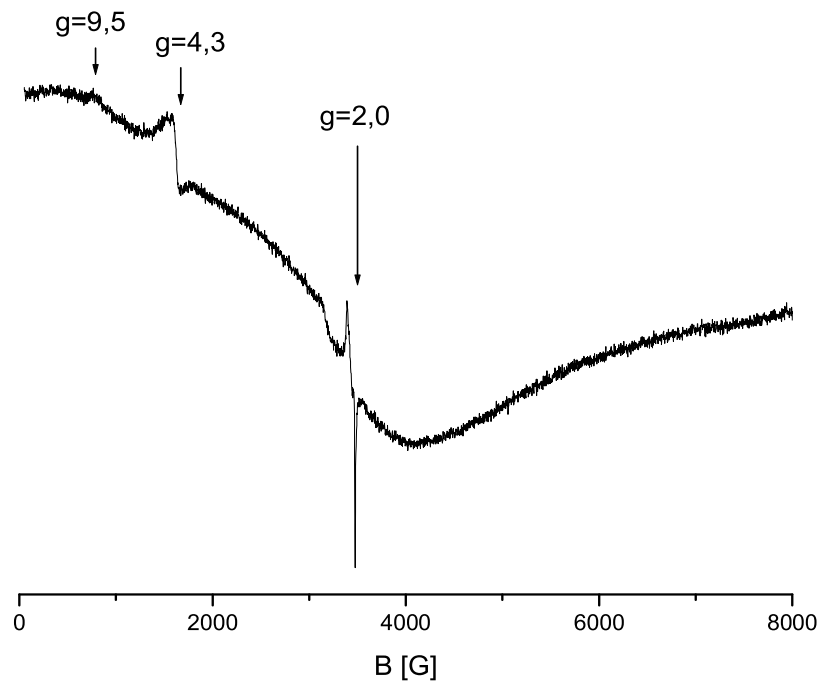
Reduktion:



4.2.2 Resultate

Nach der Calcinierung von Pt/NaY erhält man ein EPR-Spektrum, dessen Peaks zum Teil sehr breit sind (Abbildung 4.2a). Die Peaks bei $g=2,0$ sowie bei $g=2,2 - 2,3$ und $g=4,3$ können auf Fe-Verunreinigen des Ausgangsmaterials zurückgeführt werden. Das schwache Ligandenfeld von Wasser, Hydroxid und Sauerstoffatomen des Zeolithgerüsts ermöglicht nur High-Spin-Zustände von Fe³⁺ [64]. In der Literatur [64] werden die Signale meist folgendermaßen zugeordnet: Fe³⁺ auf Kationenplätzen ($g=2,0$), Eisen(III)oxide und -hydroxide ($g=2,3$) und Fe, das im Zeolithgerüst Al bzw.

a)



b)

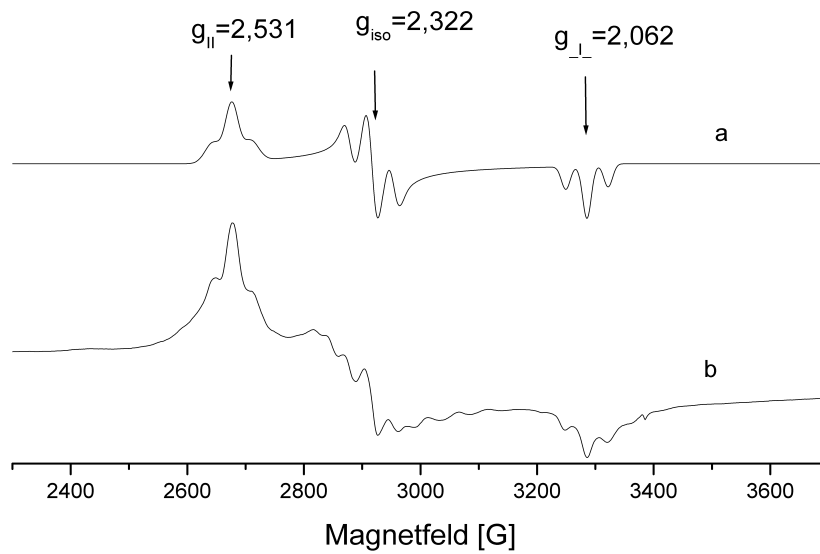


Abbildung 4.2: X-Band-EPR-Spektrum von 1,0% (Gew.) Pt/NaY, das durch Calcinierung im O_2 -Strom und Reduktion im H_2 -Fluss hergestellt wurde: a) Gesamtübersicht, b) Detailansicht.

Si substituiert ($g=4,3$ mit einer Schulter bei $g=9,5$). Abweichend von der konventionellen Zuordnung kann auch das Fe im Zeolithgerüst ein Signal bei $g=2,0$ aufweisen [64]. Zusätzlich zu den EPR-Peaks des Fe befanden sich bei $g\approx 2,0$ weitere Signale, die in Referenzproben ohne Pt-Beladung nicht auftraten (Abbildung 4.2). Die Signalintensität war nur unterhalb einer Beladung von 0,1% Pt von dem Pt-Gehalt der Probe abhängig. Um den Einfluss der Zeolithstruktur zu untersuchen, wurden Proben der Zeolithe NaX, Na/Beta und Na/ZSM-5 unter identischen Bedingungen präpariert. Die Signale bei $g\approx 2,0$ wurden nur bei Pt/NaX in etwa gleicher Intensität vorgefunden, während bei allen anderen Proben überhaupt kein Signal gefunden wurde. Da X- und Y-Zeolithe identische Gerüststrukturen (Faujasit-Struktur) aufweisen und sich nur im Si/Al-Verhältnis unterscheiden, während andere untersuchte Zeolithe langgestreckte Kanäle und Kanalkreuzungen anstelle von Käfigen aufweisen, muss die Bildung der erstmals im Y-Zeolithen gefundenen EPR-aktiven Spezies stark von der Zeolithstruktur abhängen. Bei Raumtemperatur setzte sich das Signal aus der Überlagerung eines axialen Signals mit $g_{\perp}=2,007$ und $g_{\parallel}=2,088$ sowie einem isotropen Signal mit $g_{iso}=2,03$ zusammen. Im Bereich von 0 bis 10000 Gauss erscheinen im X-Band keine weiteren Signale, die auf eine ^{195}Pt -Hyperfeinstruktur hinweisen.

Die Intensität des isotropen Signals wurde mit abnehmender Temperatur kleiner. Der Kehrwert der Suszeptibilität ist in Abbildung 4.3 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Eine getrennt Erfassung des isotropen und anisotropen Signals war nicht möglich. Aus diesem Grund sollten Werte für die Suszeptibilität oberhalb von 100 K kritisch betrachtet werden.

Die Auftragung des Kehrwertes der Suszeptibilität gegen die Temperatur liefert für $T > 25$ K eine Gerade, welche die T -Achse bei negativen Werten ($\Theta < 0$) schneidet. Damit kann auf eine antiferromagnetische Magnetisierung mit einer Néel-Temperatur von etwa 25 K geschlossen werden. Im Gegensatz zu den EPR-Ergebnissen wurde mit SQUID-Magnetisierungsmessungen vor allem

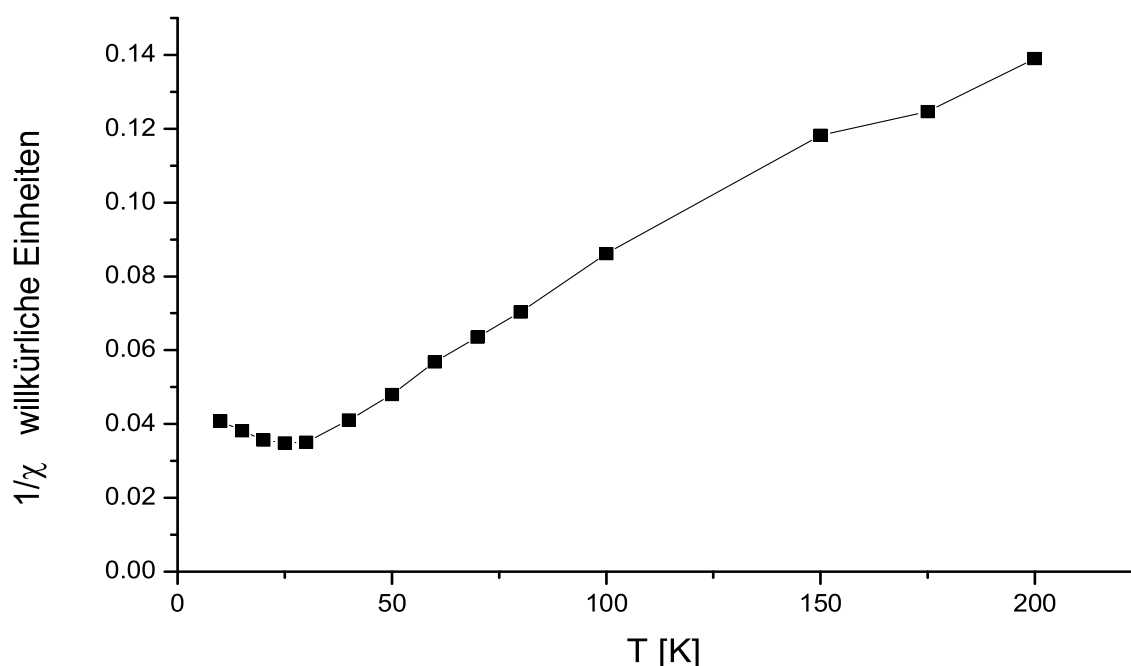


Abbildung 4.3: Kehrwehrt der EPR–spektroskopisch gemessenen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur von 1.0% Pt/NaY.

paramagnetisches Verhalten der Probe gefunden. Daneben konnte noch eine kleine Menge einer ferromagnetischen Verunreinigung gefunden werden (≈ 5 ppm der ferromagnetischen Sättigungsmagnetisierung von metallischen α -Fe). Die Beschreibung der Messdaten (Abbildung 4.4) durch eine Kombination von Curie-Paramagnetismus und Diamagnetismus ergibt die folgenden Parameter: $C=2,5 \cdot 10^{-5}$ emu K g $^{-1}$ und $\chi_{\text{Dia}}=-3,7 \cdot 10^{-6}$ emu g $^{-1}$. Wird χ_{Dia} auf SiO $_2$ -Einheiten bezogen, so ergibt sich eine diamagnetische Suszeptibilität von $\chi_{\text{Dia}}=-2,75 \cdot 10^{-6}$ emu mol $^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit der literaturbekannten diamagnetischen Suszeptibilität von $-2,96 \cdot 10^{-6}$ emu mol $^{-1}$ [65]. Die Berechnung der ferromagnetischen Sättigungsmagnetisierung und des diamagnetischen Anteils aus dem Versatz der Magnetisierungskurven bei unterschiedlichen Magnetfeldern wird in Kapitel 6.3 noch genauer erläutert. Weil die Fe-Signale des EPR-Spektrums sehr intensiv sind, kann angenommen werden, dass Fe-Verunreinigungen bei SQUID-

Magnetisierungsmessungen die Ergebnisse entscheidend beeinflussen. Aus dem Vergleich der Curie-Konstante mit dem Wert für den Spin 5/2 (Fe^{3+}) $C_{5/2}=4,387$ ergibt eine Konzentration von 0,32 mg Fe/ g Zeolith.

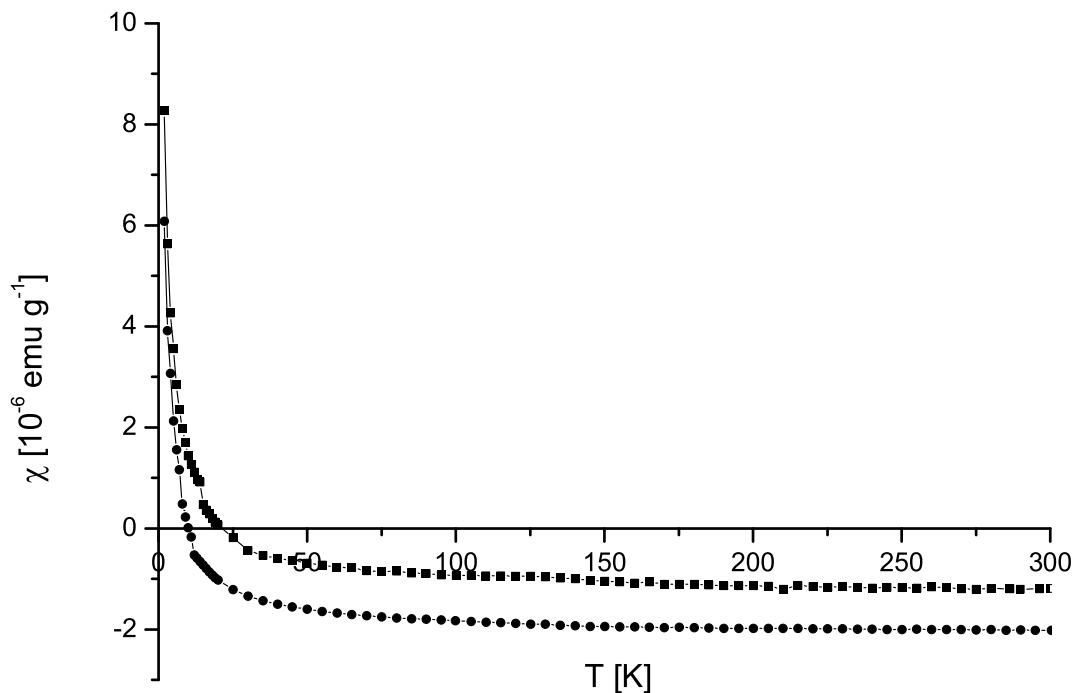


Abbildung 4.4: Mittels SQUID gemessene Suszeptibilität von 1% Pt/NaY. Die Messung erfolgte bei einem äußeren Magnetfeld von 1000 Oe (■) bzw. bei 10000 Oe (●).

Um zu prüfen, ob das System für Puls-EPR-Messungen geeignet ist und um auszuschließen, dass das Ergebnis der Suszeptibilitätsmessungen durch temperaturabhängige Signalsättigung beeinflusst wurde, wurde das Sättigungsverhalten von 1% Pt/NaY bei 295 K und 10 K überprüft. Bei diesen Messungen wurde festgestellt, dass die EPR-Signalsättigung bei 10 K und etwa 9 mW im X-Band begann, während das Signal bei Raumtemperatur, selbst bei der maximal möglichen Mikrowellenleistung des Spektrometers von 200 mW, keine Sättigungserscheinungen zeigt (Abbildung 4.5).

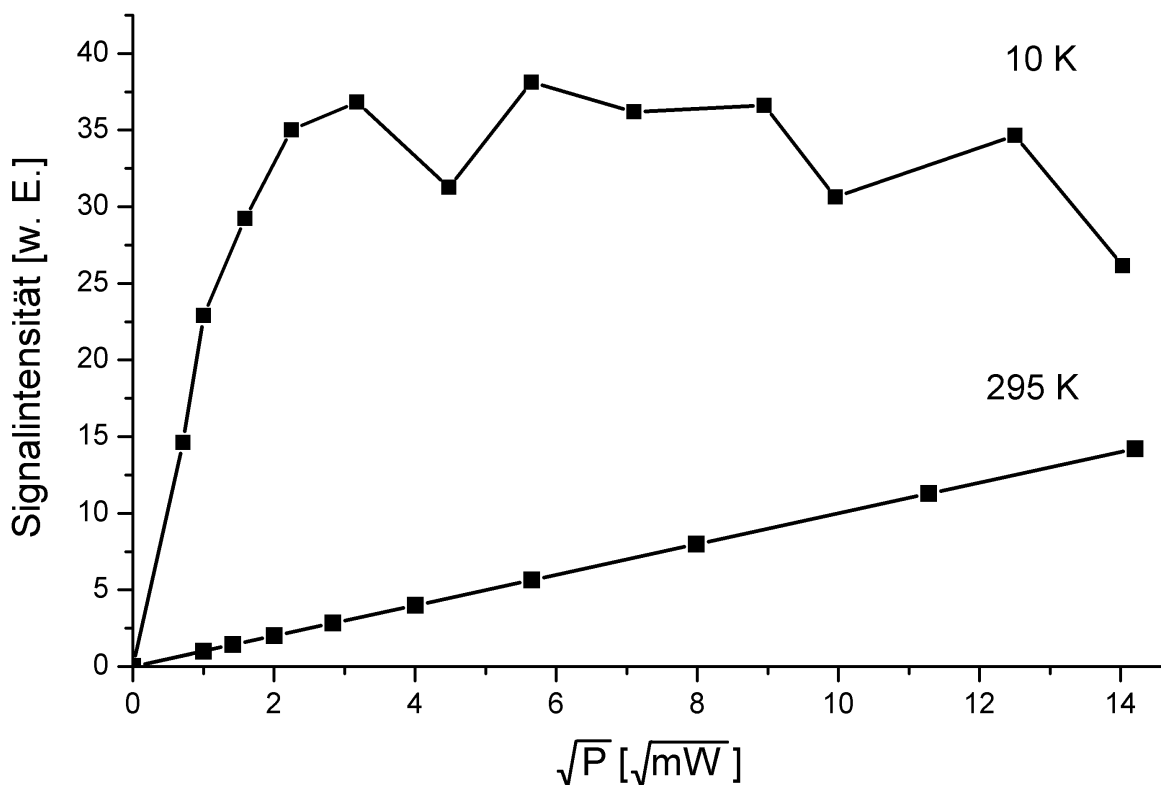


Abbildung 4.5: Sättigungsverhalten von 1.0% Pt/NaY.

Um die Spinnultiplizität des Systems direkt zu ermitteln, wurde die Nutation durch ein Pulsverfahren bei X-Band-Frequenz gemessen. Für das Experiment wurde folgende Pulssequenz angewendet: (Puls mit variabler Länge) $-\tau -(\pi\text{-Puls})-\tau -$ (Echo). Bei dem Experiment wurde die Echointensität in Abhängigkeit von der Länge des ersten Pulses (d.h. in Abhängigkeit des Winkels, um den die Magnetisierung gedreht wurde) gemessen und anschließend eine Fouriertransformation durchgeführt [66]. Allerdings war das erhaltene Echo durch ein stärkeres Signal überlagert (Abbildung 4.6), so dass eine quantitative Messung der Echointensität nicht mit vernünftigem Aufwand machbar war. Das Hintergrundecho wurde bei allen Magnetfeldern gefunden, bei denen auch ein Fe-Signal im CW-EPR-Spektrum vorlag. Deshalb ist zu vermuten, dass als Verunreinigung im Zeolithen vorhandenes Eisen für das Hintergrundecho verantwortlich war.

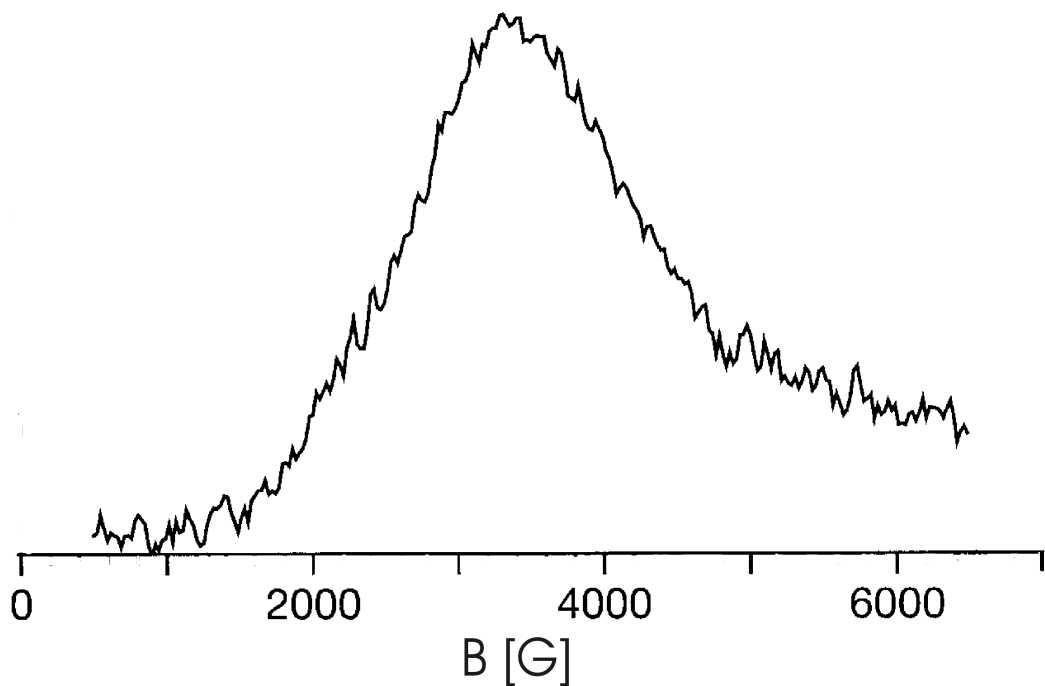


Abbildung 4.6: Echodetektierendes Spektrum von 1% Pt/NaY.

Q-Band- und W-Band-EPR-Spektren:

W-Band-EPR-Messungen zeigten bei Raumtemperatur vier EPR-Signale im Bereich zwischen 0 Gauss und 50000 Gauss. Seltsamerweise verschwanden beim Kühlen drei der vier Linien. Untersuchungen im Q-Band zeigten das gleiche Verhalten, ergaben aber ein bekanntes Spektrum, das molekularem gasförmigen Sauerstoff zuzuordnen ist (Abbildung 4.7).

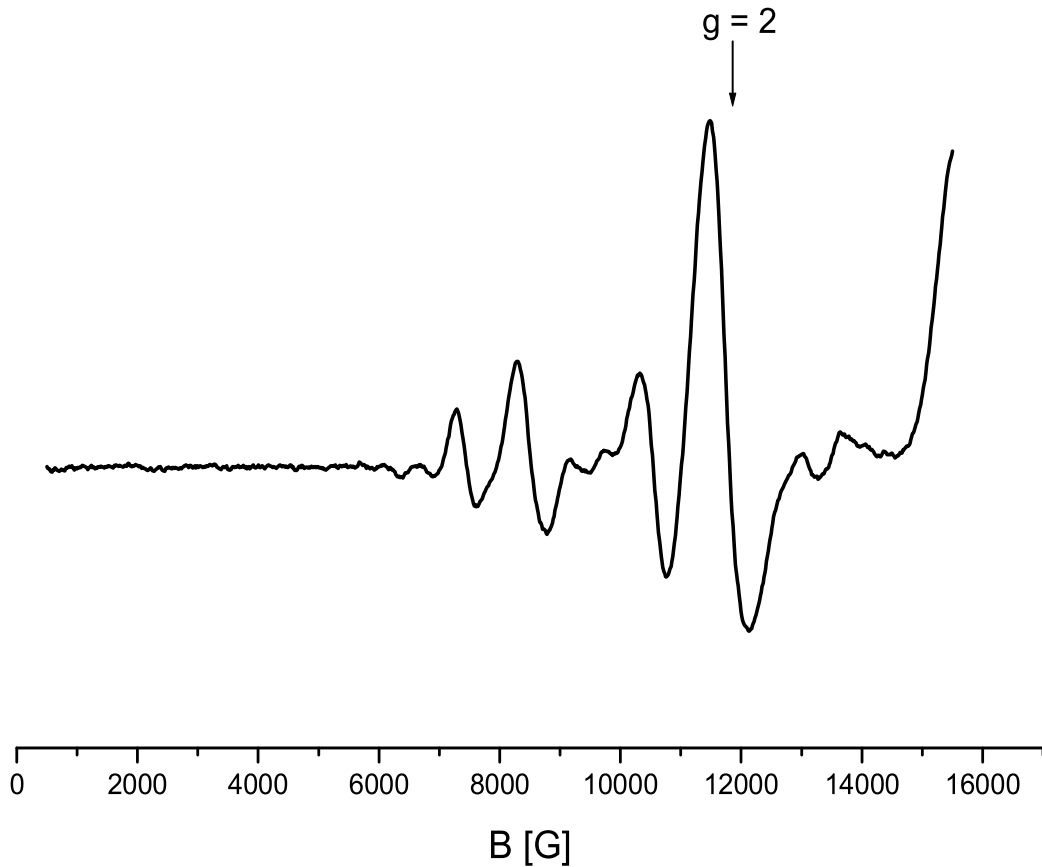


Abbildung 4.7: EPR-Q-Band-Spektrum von Luftsauerstoff bei Raumtemperatur (Baseline korrigiert).

Damit war klar, dass es sich bei den im W-Band gemessenen Signalen offensichtlich um Luftsauerstoff in der ungespülten Cavity handelt, der beim Kühlen mit Helium natürlich ausgeblasen wurde. Das W-Band-EPR-Spektrum (Abbildung 4.8) von gasförmigen O_2 wurde später auch von anderen Autoren beschrieben [67].

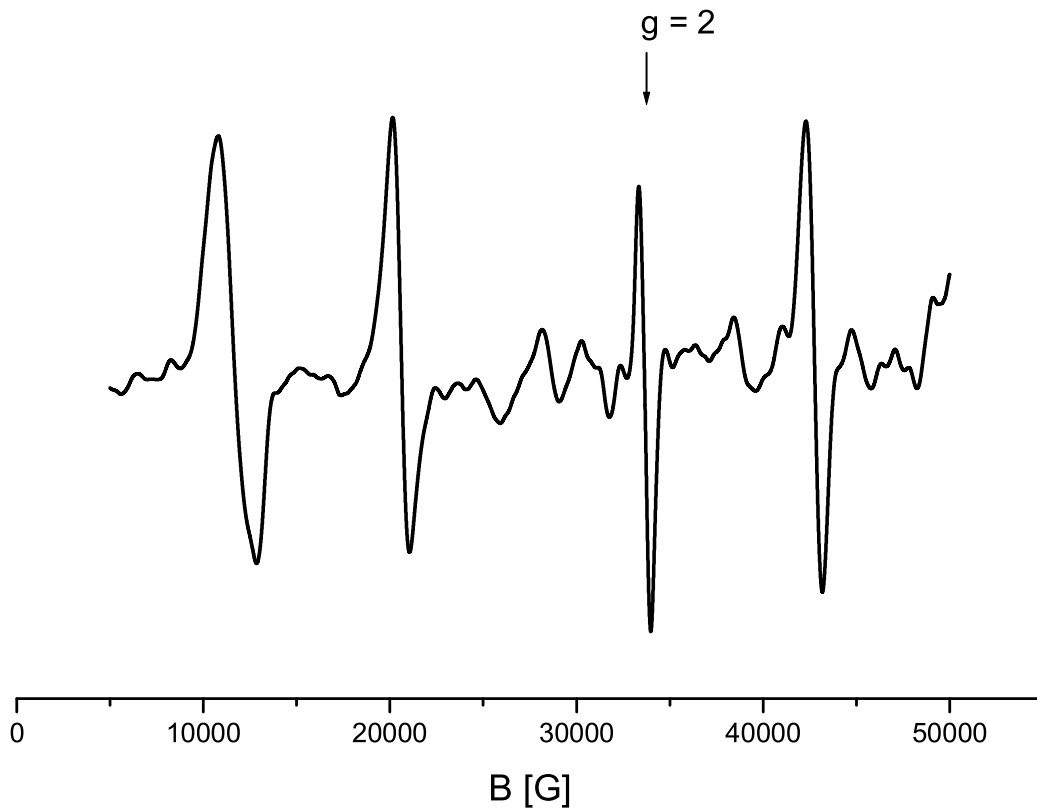


Abbildung 4.8: EPR-W-Band-Spektrum von 1% Pt/NaY bei Raumtemperatur (Spektrum geglättet und Baseline korrigiert). Drei der vier Linien (d.h. alle Linien außer bei $g=2,0$) sind den Luftsauerstoff zuzuordnen.

4.2.3 Diskussion

Die Bedingungen, unter denen Pt/NaY-Katalysatoren präpariert wurden, sind, wie in der Einleitung dieses Kapitels belegt, gut geeignet, um möglichst kleine, katalytisch relevante Platincluster zu präparieren. Die Temperaturabhängigkeit der EPR-Signalintensitäten deuteten auf antiferromagnetisches Verhalten hin, während bei SQUID-Magnetisierungsmessungen im wesentlichen paramagnetisches Verhalten, mit Beimischung eines kleinen Anteils einer ferromagnetischen Verunreinigung,

gefunden wurde. Möglicherweise wurde bei den X-Band-EPR-Messungen antiferromagnetisches Verhalten bei tiefen Temperaturen durch eine temperaturabhängige Güte der Cavity vorgetäuscht. Allerdings muss auf der anderen Seite berücksichtigt werden, dass bei SQUID-Messungen alle magnetischen Eigenschaften einer Probe integral erfasst werden, so dass die Ergebnisse vor allem auch durch das in Zeolithen immer als Verunreinigung vorhandene Eisen beeinflusst werden. Die Eisensignale im EPR-Spektrum sind intensiver als die Pt-Signale, so dass vermutet werden muss, dass die Eisenverunreinigung die SQUID-Messungen sogar dominiert.

Da Pt^0 in der Gasphase als Triplett-Grundzustand mit einer sehr großen isotropen Hyperfeinaufspaltung von etwa 12000 Gauss [68] vorliegt, wurde zunächst die Hypothese verfolgt, dass das beobachtete EPR-Spektrum $(\text{Pt}_2)^+$ zugeordnet werden kann. Dies war im Einklang mit der axialen Struktur des EPR-Spektrums. Die dann erhaltenen W-Band-EPR-Signale waren allerdings nicht kompatibel mit $(\text{Pt}_2)^+$. Die beschriebenen Anzeichen von antiferromagnetischem Verhalten und die Absenz einer Platin-Hyperfeinaufspaltung ließen vermuten, dass die Cluster möglicherweise als austauschgekoppeltes System in einem Hochspinzustand vorliegen. Auch die Q- und W-Band-EPR-Signale bei Raumtemperatur wiesen eindeutig auf ein Hochspinsystem hin, das aber O_2 zugeordnet werden konnte.

Die freie Rotation von Molekülen in der Gasphase ermöglicht die Beobachtung von Rotationsenergieniveaus, deren Aufspaltungen von gleicher Größenordnung sind wie die Energiedifferenzen zwischen Elektron-Zeemanniveaus. Die Kopplung von Spin- und Rotationsenergieniveaus hat ihrerseits wiederum zur Folge, dass die Spinrelaxation von Änderungen des Rotationszustandes abhängig ist [68]. Zu Änderungen des Rotationszustandes kann es kommen, wenn Gasphasenmoleküle miteinander oder auch mit den Behälterwänden kollidieren. Als Konsequenz aus diesem Verhalten ist die Linienbreite von O_2 in der Gasphase von dem Verhältnis zwischen der Mikrowellenfrequenz und der mittleren Zeit zwischen zwei

Zusammenstößen abhängig. Bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ergibt sich für ein Sauerstoffmolekül eine Stoßfrequenz von etwa $7 \cdot 10^{-9}$ Stößen pro Sekunde. Im X-Band sind Mikrowellen- und Stoßfrequenz damit näherungsweise gleich groß, so dass hier nur sehr breite Linien zu erwarten sind.

Hyde und Subczynski [69] publizierten X- und Q-Band EPR-Spektren von atmosphärischem O₂. Im X-Band besteht das Sauerstoff-Spektrum nur aus einer sehr breiten Linie oberhalb von 4000 Gauss, während im Q-Band die Linien näher an $g=2,0$ heranrücken. Aber auch im Q-Band bleiben die Linien noch relativ breit, was zu einer schwachen Intensität des Spektrums führt. Die Intensität der Linien von Luftsauerstoff ist geeignet, um die Qualität eines Q-Band-Spektrometers zu überprüfen [67]. Erst W-Band-Mikrowellenfrequenzen reichen aus, um ein Spektrum mit guter Intensität zu erhalten [67].

Letztlich bleibt ungeklärt, ob das im X-Band beobachtete Spektrum wirklich einer Platin-Spezies zuzuordnen ist. Einerseits wurde das Spektrum nur bei Pt beladenen NaY- bzw. NaX-Zeolith gefunden, was auf eine Platinspezies hindeutet. Andererseits ist es aber denkbar, dass eine Platinspezies nicht direkt beobachtet wird, sondern stattdessen ein Radikal, das mit an Pt adsorbiert wurde. So berichten manche Autoren, dass Superoxidradikale an Rh-Ionen in Zeolithen adsorbieren [70–74]. Ein ähnlicher Vorgang kann auch für Pt-haltige Zeolithe nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

4.3 Pt/NaY nach Reduktion mit H₂ im statischen System

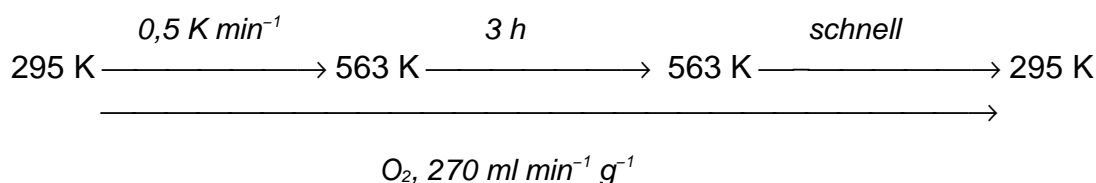
4.3.1 Experimentelle Details

Präparation von Pt/NaY:

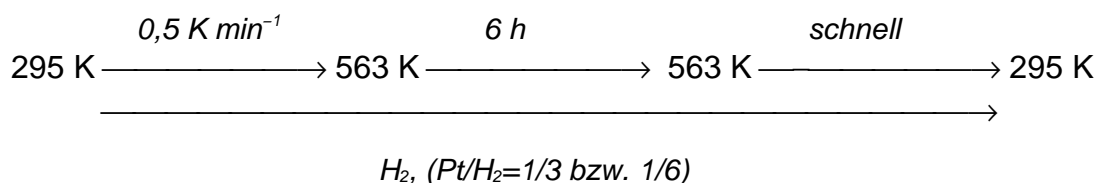
Platin wurde durch Ionenaustausch mit [Pt(NH₃)₄]Cl₂ eingeführt

Platingehalt: 0.01% – 4% (Gew.)

Calcinierung:



Reduktion:



4.3.2 Resultate

Nach der Calcinierung von Pt/NaY erhält man ein EPR-Spektrum, dessen Signale bei $g=2,0$, sowie bei $g=2,2 - 2,3$ und $g=4,3$ auf Fe-Verunreinigen des Ausgangsmaterial zurückgeführt werden können (Abbildung 4.9). Ein EPR-spektroskopischer Hinweis auf Pt³⁺ in calciniertem Pt/NaY wurde nicht erhalten.

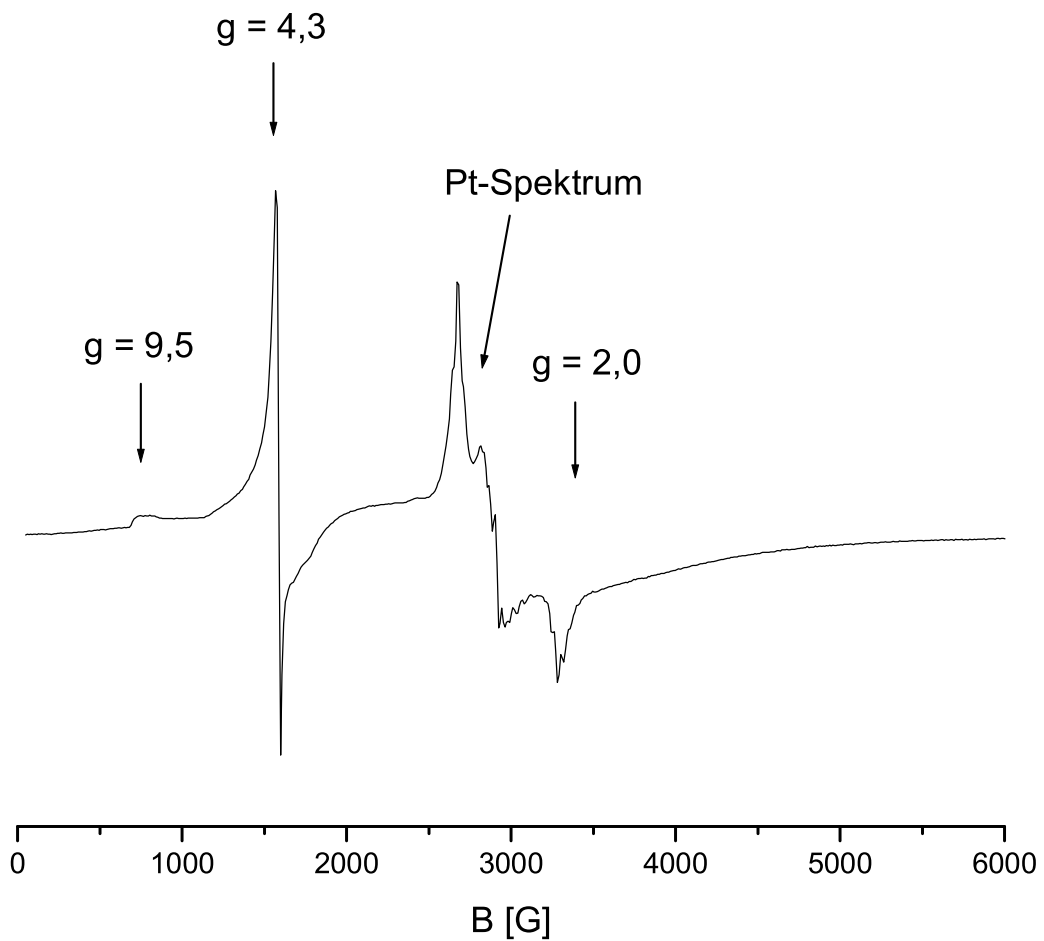


Abbildung 4.9: X-Band-EPR-Spektrum bei 4 K von 4% (Gew.) Pt/NaY, das durch Calcinierung im O₂-Strom und Reduktion mit H₂ im geschlossenen System hergestellt wurde. Messtemperatur: 4 K.

Bei der nachfolgenden Reduktion von calciniertem Pt/NaY in einem geschlossenen System wurden molare Pt/H₂-Verhältnisse von 1:6 und 1:3 verwendet. Bei einem Pt/H₂-Verhältnis von 1:6 wurden keine Signale erhalten, die nicht auch auf Fe Spezies zurückzuführen waren. Hingegen konnten bei der Reduktion mit einer kleineren H₂-Stoffmenge bei tiefen Temperaturen zusätzliche EPR-Peaks gemessen werden (Abbildung 4.9).

Das EPR-Spektrum besteht aus sich überlagernden Signalen. Die aus der Signalintensität ermittelte Spinkonzentration entsprach nur etwa 0,5% der Platinbeladung. Das Hauptsignal zeigte ein gut aufgelöstes ^{195}Pt -Hyperfeinaufspaltungsmuster und konnte durch einen orthorhombischen g -Tensor und einem Hyperfeintensor, der koaxial zum g -Tensor ist, beschrieben werden. Die Simulation mit dem Bruker-EPR-Simulationsprogramm Simfonia [48] ergab folgende Spin Hamilton Parameter: $g_1=2,531$; $g_2=2,322$; $g_3=2,062$; $|A_1|=64,9$ G; $|A_2|=74,6$ G und $|A_3|=72,6$ G (Abbildung 4.10).

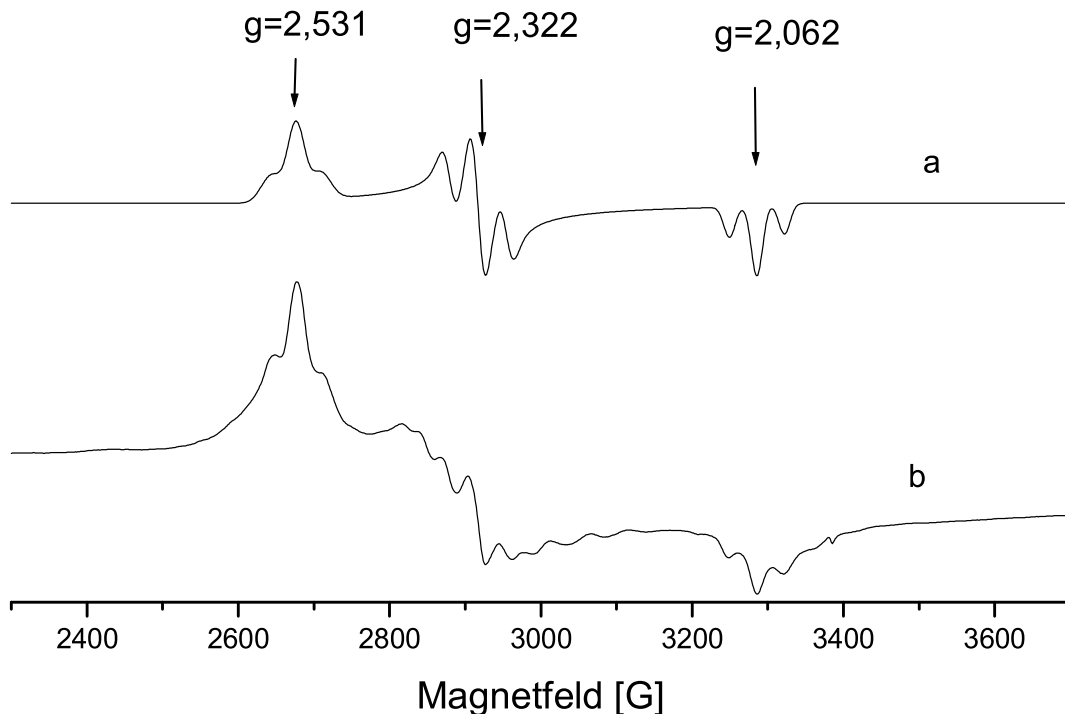


Abbildung 4.10: Simuliertes Spektrum (a) und experimentelles Spektrum (b) von 4%(Gew.) Pt/NaY (Messtemperatur: 4 K).

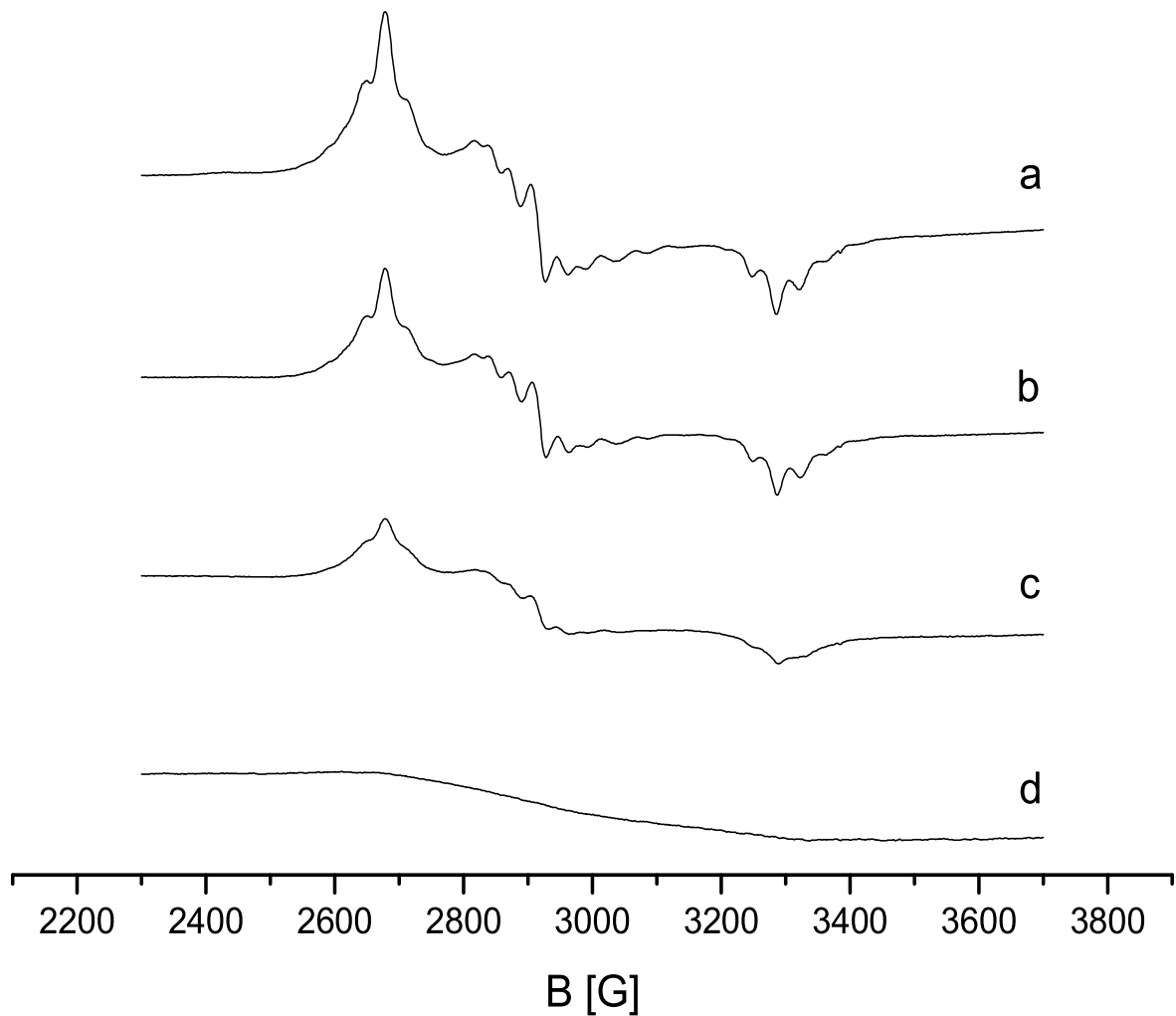


Abbildung 4.11: EPR-Spektrum von 4% (Gew.) Pt/NaY bei a) 30 K, b) 75K, c) 100 K, d) 150 K.

Erhöhte man die Temperatur bei der EPR-Messung, so führte dies zu einer kontinuierlichen Linienverbreiterung bei gleichzeitiger Abnahme der EPR-Intensität. Schließlich ist bei Temperaturen von mehr als 100 K nur noch ein sehr schwaches Spektrum aus breiten Linien beobachtbar (Abbildung 4.11).

4.3.3 Diskussion

Proben aus calciniertem Pt/NaY weisen keine EPR-Signale auf, die Pt-Spezies zugeordnet werden können, insbesondere wurde auch kein Pt³⁺ gefunden. Dies steht im Einklang mit den von Gallezot [56,57] und Chmelka [58] gemachten Beobachtungen, dass Pt in calciniertem Pt/NaY in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. Nach der Reduktion von calciniertem Pt/NaY erhält man ein EPR-Spektrum, welches unter der Annahme, dass ein isolierter Pt-Kern der EPR aktiven Spezies zugrunde liegt, erfolgreich simuliert werden kann. Damit wird gezeigt, dass das Vorliegen eines mehrkernigen Pt-Clusters unmöglich ist. Die Abfolge der g -Werte mit $g_1 > g_2 > g_3 > g_e$ entspricht den Erwartungen [75] für ein ungepaartes Elektron in einer mehr als halb besetzten d-Schale. Als EPR-aktive Spezies kommt bei einer einkernigen Pt-Spezies nur Pt⁺ (d⁹) oder Pt³⁺ (d⁷) in Frage, da die für Pt üblichen Oxidationsstufen +2 und +4 aufgrund der geraden Anzahl von d-Elektronen diamagnetisch sind. Aus chemischer Sicht kann das Vorhandensein von Pt³⁺-Ionen ausgeschlossen werden, da diese, unter den Bedingungen einer Reduktion mit H₂, reduziert werden sollten. In der Literatur [76] wird über zahlreiche Spektren von Pt⁺ mit organischen Liganden berichtet, die Abfolge der g -Werte mit $g_1 > g_2 \approx g_e > g_3$ widerspricht allerdings dieser Schlussfolgerung. Andere Autoren, wie z.B. Braterman et al. [77], gehen dagegen davon aus, dass während der elektrochemischen Präparation derartiger Komplexverbindungen eine Reduktion der organischen Liganden erfolgt und nicht die Reduktion des zentralen Pt²⁺-Ions. Konsequenterweise ist eine Beschreibung als Pt²⁺(L⁻) besser als eine Beschreibung als Pt⁺(L) weil die Spindichte weitgehend auf die Orbitale der Liganden (L) verteilt ist, so dass die Oxidationsstufe +1 für Pt in Pt-Komplexverbindungen mit organischen Liganden nur formaler Natur ist. Da für Pt/NaY diese Abfolge von g -Werten nicht gefunden wurde, kann davon ausgegangen werden, dass ein größerer Anteil der Spindichte auf d-Orbitale des Pt-Ions fällt als dies bei organischen Pt-Komplexen der Fall ist.

Axiale EPR-Spektren von Pt^+ -Ionen in Argon und Krypton wurden von Van Zee und Weltner [78] mit folgenden Hauptwerten für die \mathbf{g} - und \mathbf{A} -Tensoren beschrieben: $g_{\parallel}=3,29$; $g_{\perp}=2,261$; $|A_{\parallel}|\leq 10$ G und $|A_{\perp}|=229$ G bei Argonmatrizen, sowie $g_{\parallel}=3,13$; $g_{\perp}=2,214$; $|A_{\parallel}|\leq 10$ G und $|A_{\perp}|=311$ G bei Kryptonmatrizen. Alle g -Werte sind deutlich größer als g_e (g -Faktor des freien Elektrons), wie für Pt^+ -Ionen zu erwarten ist. Vergleicht man die \mathbf{g} -Tensoren von Pt^+ von Pt/NaY und Pt^+ in Edelgasmatrizen miteinander, so erhält man eine größere Abweichung von g_e und eine größere Anisotropie für Pt^+ -Edelgassysteme. Die Ursache liegt in dem stärkeren Kristallfeld von NaY und der daraus folgenden stärkeren Löschung der Spin-Bahn-Kopplung. Die partielle Löschung der Spin-Bahn-Kopplung bewirkt, dass die g -Werte näher bei g_e liegen als es bei freien Kationen in der Gasphase der Fall wäre.

Beim Vergleich der isotropen Hyperfeinaufspaltung der Pt^+ -EPR-Spektren mit der isotropen Hyperfeinwechselwirkung von isolierten Pt-Atomen, die etwa 12000 G beträgt [68], erhält man einem s-Anteil des ungepaarten Elektrons von 1,4% für Pt^+ in Ar [78], 1,9% für Pt^+ in Kr [78] sowie 0,6% für Pt^+ in NaY. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Erwartungen für Pt^+ , da Pt^+ die Elektronenkonfiguration $5d^9$ aufweist. Aus den anisotropen Anteilen der Hyperfeinwechselwirkung von Pt^+ , sowie den von Morton und Preston [79] berechneten Hyperfeinaufspaltungen für d-Orbitale erhält man einen d-Anteil des ungepaarten Elektrons von 54% für Pt^+ in Ar [78] und 76% für Pt^+ in Kr [78], aber nur 2% für Pt^+ in Pt/NaY (wenn man willkürlich voraussetzt, dass die Vorzeichen der Hyperfeinkomponenten gleich sind). Bei Pt^+ befindet sich sicherlich ein etwas größerer Anteil der Spindichte auf Atomen in der Umgebung des Pt^+ -Ions als dies bei Pt^+ in Edelgasmatrizen der Fall ist. Insbesondere H, O, Al und Si kommen hierfür in Frage. Allerdings kann dies keine ausreichende Erklärung für dieses überraschende Ergebnis sein. Ursachen könnten in dem einfachen Verfahren zur Berechnung der Spindichte liegen, so können z.B. Anteile von angeregten p-Orbitalen [80,81] hier nicht berücksichtigt werden. Ein weiteres Problem ergibt sich daraus, dass mittels CW-EPR nur die Beträge, aber nicht die Vorzeichen der Hyperfeinaufspaltungen bestimmt werden können. Nimmt

man an, dass eine oder zwei Komponenten des Hyperfein-Tensors ein negatives Vorzeichen besitzen, so ergibt sich ein d-Anteil von etwa 36%. Dieses Ergebnis ist kompatibel mit dem Vorliegen von Pt⁺-Ionen.

Der orthorhombische **g**-Tensor für Pt⁺ in Pt/NaY schließt aus, dass sich das Pt⁺-Ion auf einem der üblichen Kationenplätze wie SII befindet. Nur die Kationenposition III weist eine orthorhombische Geometrie auf, allerdings wird sie aber üblicherweise im Y-Zeolith, anders als beim X-Zeolith, nicht besetzt [82]. Eine andere Möglichkeit ist, dass Pt⁺ sich nicht genau auf sondern in der Nähe eines konventionellen Kationenplatzes befindet. Ein derartiges Verhalten wurde für Na⁺ bezüglich der Kationenposition I von Engelhardt anhand von ²³Na-NMR-Messungen beobachtet [83]. Andere Autoren [84–86] geben hingegen an, dass sich Kationen wie z.B. Na⁺ genau auf den auf den Plätzen SII, SI' oder SI befinden. Im Fall von Na⁺, welches leicht verschoben zu der Position SI positioniert ist, konnte Engelhardt [83] zeigen dass die widersprüchlichen Ergebnisse die Folge von unterschiedlichen Messmethoden sind. Ein Teil der Na⁺-Ionen befindet sich auf der Kationenposition SIa, die leicht verschoben zu SI liegt. Die andere Hälfte der Kationen befindet sich auf der Kationenposition SIb, die ebenfalls gegenüber SI verschoben ist. SIa und SIb sind vom Betrag her um die gleiche Streckenlänge verschoben, allerdings in jeweils entgegengesetzte Richtungen. Die üblicherweise verwendete XRD (**X-Ray Diffraction**) liefert dann den Mittelwert zwischen beiden Positionen, der in der Tat genau auf SI liegt. Entsprechende Verhältnisse könnten auch bei den beobachteten Pt⁺-Ionen dafür verantwortlich sein, dass die ungewöhnliche orthorhombische Symmetrie vorgefunden wurde.

5. EPR–spektroskopische Untersuchung von Platinclustern in Linde L– und Faujasit–Katalysatoren

5.1 Einleitung

Reforming Prozesse sind wichtige petrochemische Reaktionen um Kohlenwasserstoff–Moleküle mit niedriger Oktanzahl, wie sie im Rohbenzin vorhanden sind, durch Isomerisierung in Kohlenwasserstoffe mit hoher Oktanzahl umzuwandeln [87]. Mit Pt beladener KL–Zeolith ist ein bemerkenswert guter Reforming– Katalysator, der eine hohe Selektivität für Dehydrocyclisierungs– Reaktionen von leichten Naphtha zu aromatischen Verbindungen besitzt [88]. So wird eine Erhöhung der Oktanzahl vor allem durch eine erhöhte Konzentration von Aromaten, vornehmlich Benzol, Toluol und Xylol im Autobenzin erreicht. Bei der Katalyse von Reforming–Reaktionen wurden früher Katalysatoren wie Pt/ γ –Al₂O₃ oder Pt/Re–Al₂O₃ benutzt, während erst in letzter Zeit Katalysatoren auf Zeolithbasis erfolgreich für die Reformierungsreaktionen eingeführt wurden. Es ist heute bekannt, dass sich der Pt/KL–Katalysator anders verhält als konventionelle bifunktionelle Katalysatoren [89–93], und es konnte gezeigt werden, dass leichte Moleküle wie n–Hexan mit dem Platin in den Kanälen des Zeolithen über einen terminalen Adsorptionsmechanismus wechselwirken [92,93]. Andere Autoren kamen zu dem Schluss, dass die räumlichen Bedingungen in den Kanälen des L–Zeolithen Alkanmoleküle dazu zwingen, eine pseudo–cyclische Anordnung anzunehmen [94].

In früheren Arbeiten zeigten Besoukhanova et al. [95] für Pt/KL–Katalysatoren mit einem Massenanteil von 5% Pt, dass Cluster mit einer Größe von 1,0–2,5 nm die höchste katalytische Aktivität zeigen, während kleinere Cluster in den Zeolith–Kanälen mit Durchmessern von 0,6–0,8 nm nicht in nenneswertem Maße katalytisch aktiv sind. Die Ergebnisse von später durchgeführten Untersuchungen [96,97] an Pt/KL–Katalysatoren widersprechen diesem Befund. Es wurde gezeigt, dass bei Pt/KL mit einem Massenanteil von 0,6% Pt eine Clustergröße von weniger als 0,7

nm entscheidend für eine hohe katalytische Aktivität und Selektivität ist. In diesem Zusammenhang konnte sogar gezeigt werden [96,98], dass die Bildung von größeren Clustern, wie z.B. bei einer Schwefelvergiftung, dazu führt, dass Kanäle in L-Zeolith-Kristallen von beiden Seiten blockiert werden. Auf diese Weise sind Platincluster zwischen solchen Stellen für die Edukte der Katalyse-Reaktion nicht mehr zugänglich. Offensichtlich ist dieser Einschlussmechanismus von Platinclustern auch verantwortlich für die widersprüchlichen Ergebnisse von Besoukhanova et al. [95] und anderen Autoren [96,97]. Systeme mit einer hohen Platinbeladung neigen aufgrund des Massenwirkungsgesetzes zur vermehrten Bildung von größeren Clustern, und die Kanäle des L-Zeolithen werden dann verstopft. Bei den von Besoukhanova et al. [95] präparierten Pt/KL-Katalysatoren waren deshalb vermutlich fast alle kleinen Cluster unzugänglich, da sie in den verstopften Kanälen eingeschlossen wurden. Für die organischen Eduktmoleküle waren deshalb nur die großen Pt-Cluster an den Porenöffnungen zugänglich [98].

Heutzutage besitzt jedoch die Umkehrreaktion der Aromatisierung, d.h. die Hydrierung von Aromaten eine größere Bedeutung, weil mit Hilfe dieser Reaktion giftige und krebserregende aromatische Verbindungen im Autobenzin, wie z.B. Benzol, in weniger bedenkliche aliphatische Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden können [99]. Die Reaktion muss selbstverständlich so durchgeführt werden, dass die Produkte dieser Reaktion nach wie vor eine ausreichend hohe Oktanzahl aufweisen. Pt/KL-Katalysatoren stellen nicht nur gute Reformingkatalysatoren dar, sondern die Hydrogenierung von Aromaten wird ebenfalls auf den Oberflächen von Edelmetallen der Gruppe VIII katalysiert [100–102].

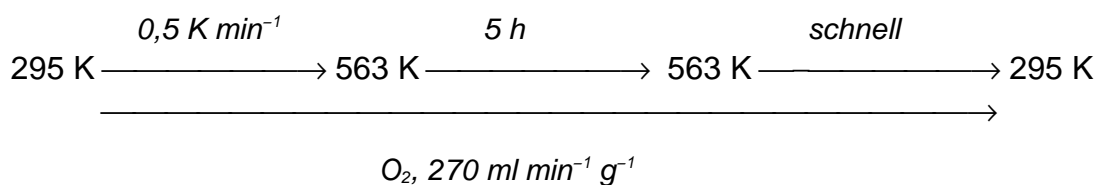
5.2 Experimentelle Details

Präparation von Pt/KL, Pt/NaY, Pt/NaX:

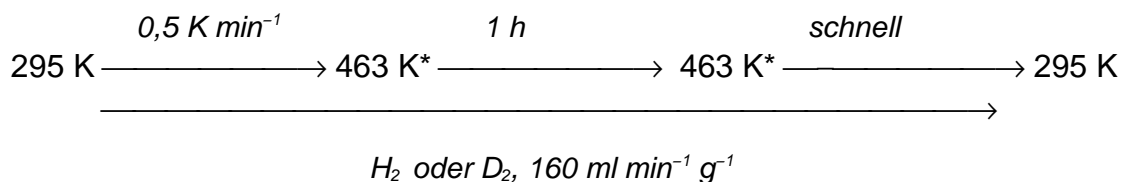
Platin wurde entweder durch Ionenaustausch mit $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ oder durch Imprägnation mit $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ eingeführt.

Platingehalt: 1% bis 10% (Gew.)

Calcinierung:



Reduktion:



*Proben, die durch Imprägnation synthetisiert wurden, wurden bei 563 K reduziert um die EPR-Signalintensität zu optimieren.

Synthese von Li(K)L und Na(K)L durch Alkalimetall-Austausch von KL:

Etwa 4 g KL-Zeolith wurden in 500 ml einer $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ Lösung von LiCl bzw. NaCl suspendiert und 24 Stunden gerührt. Nur 36% des gesamten K^+ können auf diese Weise ausgetauscht werden [103]. Diese Menge entspricht dem leicht austauschbaren [104] K^+ -Anteil auf der Kationenposition D in den Kanälen. Der

größte Teil der verbleibenden K^+ -Ionen befindet sich in den ϵ -Käfigen und kann nur unter drastischen Bedingungen, die zu Strukturschäden des Gitters führen, ausgetauscht werden [105]. Der Zeolith wurde anschließend filtriert, und die Prozedur wurde noch zweimal wiederholt. Schließlich wurde der Zeolith im Vakuum getrocknet und anschließend über einer gesättigten $CaCl_2$ -Lösung gelagert.

Präparation von $[^{194}Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und $[^{195}Pt(NH_3)_4]Cl_2$ [106]:

Angereichertes ^{194}Pt ($I=0$) (2,46% ^{195}Pt) und ^{195}Pt ($I=1/2$) (97,29 % ^{195}Pt) wurden vom Oak Ridge National Laboratory (Tennessee, USA) bezogen. Ein Metallstück mit einer Masse von 50 mg wurde in 4 ml heißem Königswasser aufgelöst. Anschließend wurde die Lösung eingedampft bis gerade der Punkt erreicht war, an dem ein trockenes Produkt vorliegt. Danach wurde der Rückstand wieder in 1 ml konzentrierter HCl aufgenommen und die Prozedur insgesamt viermal durchgeführt. Ziel dieses Vorgangs war die Entfernung von sämtlicher HNO_3 . Der rote Rückstand aus $H_2[PtCl_6]$ wurde nun in 2 ml H_2O gelöst. Nach Zugabe von 42 ml KCl in 2 ml H_2O fiel ein oranger Niederschlag von $K_2[PtCl_6]$ aus. Der nächste Schritt bestand in der Reduktion von $K_2[PtCl_6]$ zu $K_2[PtCl_4]$. Zu diesem Zweck wurden 35,9 mg $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (nur 92% der für eine komplette Reduktion benötigten Menge!) zu der Suspension von $K_2[PtCl_6]$ in H_2O zugegeben und bei 363 K bis zu vollständigen Auflösung des Niederschlags gerührt. Dann wurden weitere 5,1 mg $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (damit wurde das Reduktionsmittel insgesamt in einem 5%-igen Überschuss verwendet) hinzugegeben und für weitere 30 Minuten bei 363 K gerührt. Als abschließende Reaktion wurde der Ligandenaustausch von NH_3 gegen Cl^- durchgeführt, wozu die Lösung von $K_2[PtCl_4]$ bis zum Siedepunkt erwärmt wurde und 10 ml siedender NH_3 -Lösung (etwa 12%) hinzugegeben wurden. Bei diesem Vorgang nahm die Intensität der gelblichen Farbe der Lösung erheblich ab. Nach dem Abdampfen von sämtlichem H_2O wurde ein noch leicht gelblicher Rückstand erhalten. Dieser enthielt neben anderen Salzen auch das gewünschte Produkt $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Aufgrund der

kleinen Mengen an eingesetztem Material musste auf eine Reinigung von Zwischenprodukten und Endprodukt verzichtet werden.

Die qualitative Charakterisierung des Endproduktes erfolgte über die FTIR-Spektroskopie [107]. Das zu charakterisierende Produkt wurde mit KBr verrieben und dann zu einer Pille gepresst. Anhand der Pt–N–Schwingung bei 510 cm^{-1} wurde das gewünschte Endprodukt $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ identifiziert (Abbildung 5.1). Als unerwünschtes Nebenprodukt konnte $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ durch die Pt–O–Schwingung bei 575 cm^{-1} erkannt werden. Außerdem traten im IR–Spektrum noch zahlreiche Schwingungen von $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ auf, die eventuell auch von freien $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ –Ionen stammen können. Das erhaltene Produkt wurde jeweils für den Ionenaustausch von 200 mg KL–Zeolith verwendet. In Referenzversuchen mit Platinmetall natürlicher Isotopenverteilung wurde ein X–Band–EPR–Spektrum erhalten, das identisch mit EPR–Spektren von Proben war, die mit kommerziell erhältlichen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ hergestellt wurden.

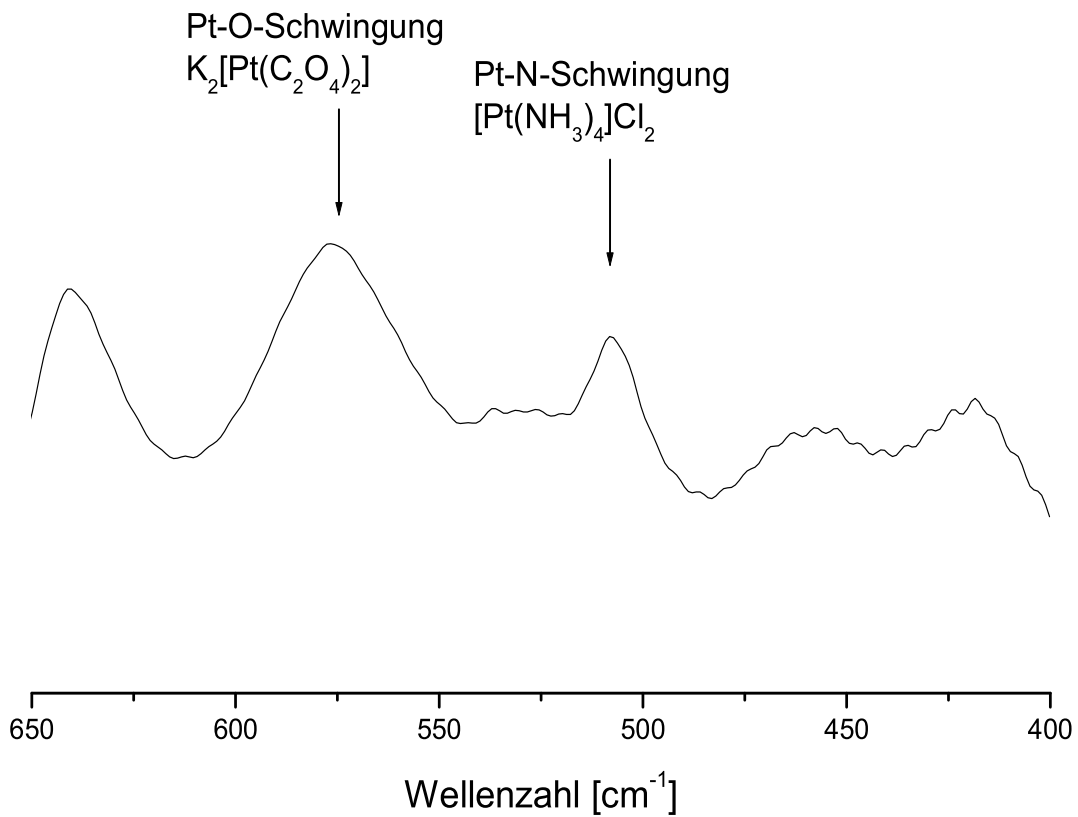


Abbildung 5.1: FTIR-Spektrum von dem Endprodukt der $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ -Synthese

5.3 Untersuchung der Struktur eines EPR-aktiven Pt-Clusters

5.3.1 Resultate

5.3.1.1 CW-EPR

X-Band-EPR-Spektren von reduzierten Pt/KL-Proben wurden bei einer Mikrowellenfrequenz von etwa 9,48 GHz und Temperaturen von 10 K bis 200 K aufgenommen. Neben den bei kommerziellen Zeolithen üblichen Eisensignalen wurde ein Multiplett mit teilweise aufgelöster Hyperfeinstruktur beobachtet

(Abbildung 5.2 und 5.3). Die Intensität des EPR-Signals war von dem Platingehalt der Probe stark abhängig. Der g -Wert im Zentrum des Multipletts lag etwa bei 2,38 und der Abstand zwischen den Linien betrug ungefähr 34 G. Führte man die EPR Messungen bei Temperaturen ab 150 K durch, so verbreiterten sich die Linien mit zunehmender Temperatur bis zu Unkenntlichkeit. Ein Beitrag der Kaliumionen bei der Hyperfeinstruktur konnte ausgeschlossen werden, weil ein partieller Austausch von K^+ gegen Li^+ oder Na^+ , vor der Einführung von Platin, zu keiner Veränderung des Spektrums führte. Ähnliche Spektren, die nur eine geringe g -Verschiebung gegenüber dem Pt/KL-Spektrum aufweisen, wurden überraschenderweise auch bei Pt/NaY-, Pt/NaX- und Pt/NaSOD-Zeolithen erhalten. Bei letzterem lag die Signalintensität allerdings am Rande der Detektionsgrenze, so dass hier fraglich ist, ob wirklich die gleiche Spezies beobachtet wurde. Die Intensität der EPR-Spektren hing sowohl von der Struktur des Zeolithen, als auch von dem Si/Al-Verhältnis ab, wobei die Intensität in der folgenden Reihenfolge abnimmt: Pt/KL > Pt/NaX > Pt/NaY >> Pt/NaSOD.

Führte man die Reduktion anstelle von H_2 mit D_2 aus, so verringerte sich die Linienbreite und das Zentrum des Spektrums verschob sich geringfügig (Abbildung 5.3). Weil die Protonen-Hyperfeinaufspaltung größer ist als die Deuteronen-Hyperfeinaufspaltung [68], deutete die Veränderung der Linienbreite unaufgelöste Protonen bzw. Deuteronen Superhyperfeinaufspaltung an. Da die CW-EPR hier an ihre Grenzen stößt, wurde die unaufgelöste Hyperfeinaufspaltung von H,D und Al mit gepulsten EPR Methoden untersucht (s. Kapitel 5.3.1.2).

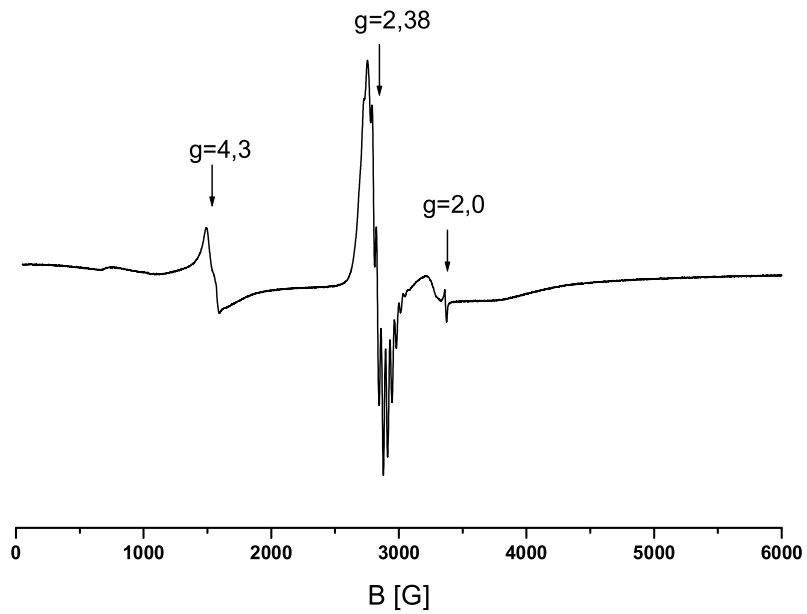


Abbildung 5.2: X-Band-EPR Spektren von 10%(Gew.) Pt/KL nach Reduktion mit H₂, Übersicht über einen großen Feldbereich.

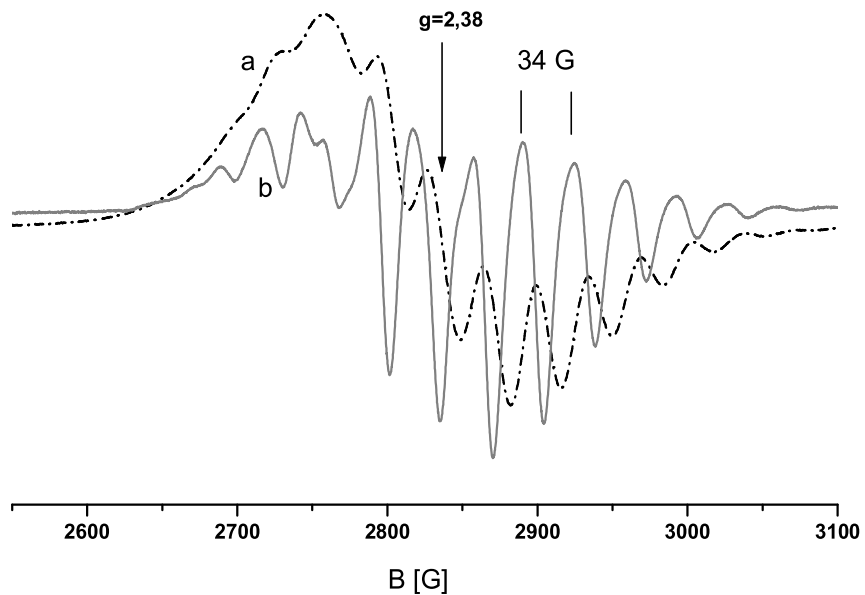


Abbildung 5.3: X-Band-EPR Spektren von 10% (Gew.) Pt/KL nach Reduktion mit H₂ (a) bzw. D₂ (b), Messtemperatur: 10K.

Bedingt durch die unaufgelöste g - und A -Anisotropie ist bei beiden Spektren die Auflösung auf der Tieffeldseite geringer als auf der Hochfeldseite. Führt man EPR-Messungen bei höheren Feldern durch, so wurde die Auflösung der g -Anisotropie verbessert, weil die Zeeman-Energie proportional zum Magnetfeld ist. Q-Band-Messungen (Abbildung 5.4), die bei 10 K und 34,0 GHz aufgenommen wurden, zeigen deutlich die axiale Symmetrie des g -Tensors, während dies aus den durchgeführten X-Band-Messungen nicht ersichtlich ist. Im Gegensatz zur g -Anisotropie kann die Auflösung der Hyperfeinaufspaltung nicht verbessert werden, da die Hyperfeinaufspaltung unabhängig vom Magnetfeld ist.

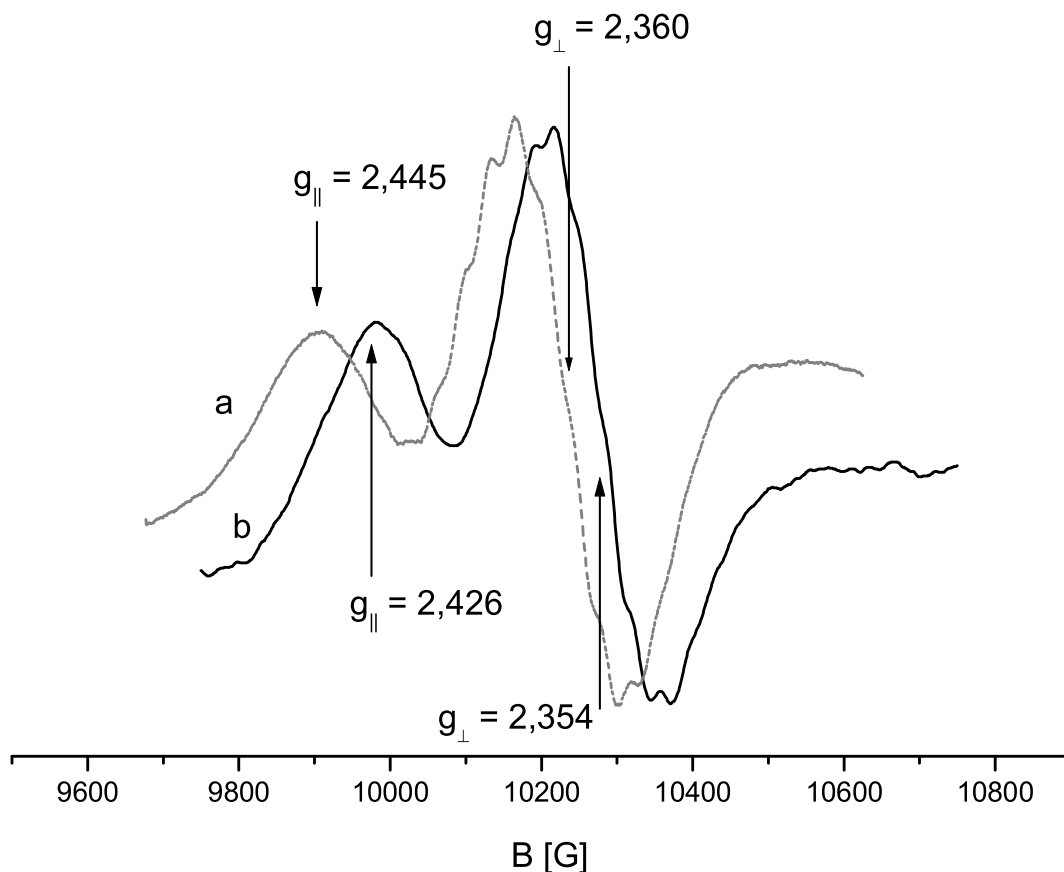


Abbildung 5.4: Q-Band-EPR Spektren von 10% (Gew.) Pt/KL nach Reduktion mit D_2 (a) bzw. H_2 (b), Messtemperatur: 10K.

Das EPR-Signal muss einer Platinspezies zugeordnet werden, da einerseits der g -Faktor erheblich größer ist als g_e des freien Elektrons und andererseits das Signal nur bei platinbeladenen Zeolithen gefunden wurde. Der beobachtete g -Faktor ist für Elemente mit hoher Ordnungszahl und dementsprechend großer Spin-Bahn-Kopplung zu erwarten. Weil im experimentell erhaltenen Spektrum keine Verteilung von mehreren Hyperfeinaufspaltungen vorliegt, kann im wesentlichen nur einem Cluster mit gut definierter Größe dem Spektrum zugeordnet werden. Das beobachtete Multiplett muss dann als Überlagerung der Spektren von Platinclustern betrachtet werden, die sich nur in der Anzahl von ^{195}Pt ($I=1/2$) und anderen Isotopen ($I=0$) unterscheiden, ansonsten aber völlig identisch sind. Die Verteilung der einzelnen Cluster mit bestimmter Isotopen-Zusammensetzung und damit die Gewichtung der einzelnen Spektren ergibt sich aus der Statistik gemäß:

$$\binom{N}{K} p_0^{N-K} p_{1/2}^K$$

N: Anzahl der Pt-Kerne in einem Cluster

K: Anzahl der ^{195}Pt -Kerne ($I=1/2$)

p_0 : Häufigkeit für einen $I=0$ Kern

$p_{1/2}$: Häufigkeit für einen $I=1/2$ Kern (^{195}Pt)

Für einen Cluster mit einer geraden Anzahl von ^{195}Pt -Kernen enthält das Spektrum eine zentrale Linie. Um die zentrale Linie herum findet man Multiplett-Linien, die in erster Ordnung durch die Hyperfeinaufspaltung A^{Pt} getrennt sind. Bei Clustern mit ungerader Anzahl von ^{195}Pt -Kernen liegen die Linien zwischen den Linien der Spektren mit gerader Anzahl von ^{195}Pt -Kernen. Die Überlagerung von Spektren mit gerader und ungerader Anzahl von ^{195}Pt -Kernen liefert ein Gesamtspektrum, in dem die Linien durch die Hälfte der Hyperfeinaufspaltung A^{Pt} getrennt sind (Abbildung 5.5).

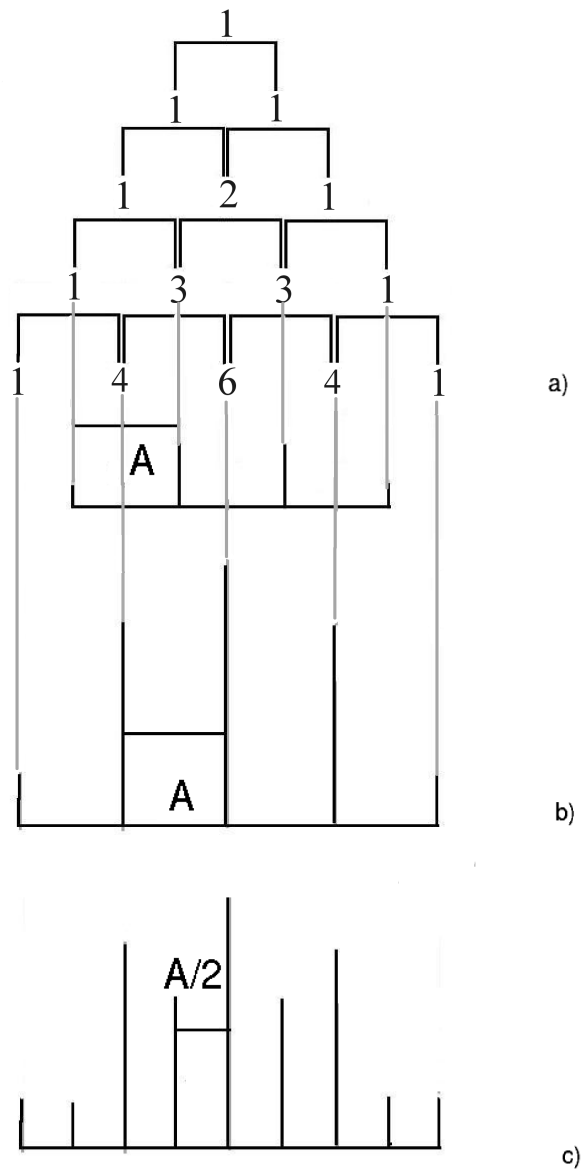


Abbildung 5.5: Überlagerung von Spektren von (a) Pt-Clustern mit ungerader Anzahl (3) von ^{195}Pt -Kernen und (b) mit gerader Anzahl (4) von ^{195}Pt -Kernen zum Gesamtspektrum (c).

Um die Zuordnung des EPR-Spektrums zu einem Pt-Cluster mit definierter Größe zu beweisen, wurden EPR-Spektren von Proben mit angereichertem ^{194}Pt ($I=0$) und ^{195}Pt ($I=1/2$) gemessen und simuliert (Abbildung 5.6). Bei Pt/KL-Katalysatoren die angereichertes ^{195}Pt enthalten, ist die Anzahl der EPR-Linien höher als bei Pt/KL aus natürlicher Pt-Isotopenverteilung, weil die Wahrscheinlichkeit, dass ein Cluster

eine größere Anzahl an ^{195}Pt -Kernen enthält, erhöht ist. Umgekehrt ergibt sich aus diesem Prinzip für Pt/KL-Proben, die angereichertes ^{194}Pt enthalten, eine verringerte Anzahl von EPR-Linien. Des Weiteren ist der Abstand beim EPR-Spektrum von $^{195}\text{Pt}/\text{KL}$ zwischen den Linien nun im Prinzip durch die Hyperfeinaufspaltung A^{Pt} gegeben. Da allerdings das eingesetzte ^{195}Pt nur zu 97,3% angereichert war, ist bei einem größeren Pt_n -Cluster die Wahrscheinlichkeit, dass dieser nur aus $(n-1)$ ^{195}Pt -Kernen und einem anderen $I=0$ Kern besteht nicht vernachlässigbar, so dass sich auch hier das Gesamtspektrum aus einer Überlagerung von Spektren mit gerader und ungerader Anzahl von ^{195}Pt -Kernen ergibt. Die Intensität der Zwischenlinien ist allerdings relativ gering ist. Das EPR-Spektrum von $^{194}\text{Pt}/\text{KL}$ -Proben (Anreicherung: 97,5 %) besteht im wesentlichen aus dem Spektrum eines Clusters, der nur aus $I=0$ Platinisotopen besteht. Daneben tritt aber in geringerer Intensität auch das Spektrum auf, bei denen die Spezies einen ^{195}Pt -Kern enthält, und in noch geringerer Intensität trägt das Spektrum eines Pt-Partikels mit zwei ^{195}Pt -Kernen zum Gesamtspektrum bei.

Die Simulation aller drei Spektren ($^{195}\text{Pt}/\text{KL}$, Pt/KL und $^{194}\text{Pt}/\text{KL}$) wurde unter der Randbedingung durchgeführt, dass die Parameter (\mathbf{g} -Tensor, \mathbf{A} -Tensor und Anzahl der Pt-Kerne) immer gleich sind. Die beste Übereinstimmung zwischen Experimenten und Simulationen wurde für D_2 -reduzierte Proben, unter der Annahme von 12 äquivalenten Pt-Kernen, mit folgenden Parametern erzielt: $g_{\perp} = 2,360$; $g_{\parallel} = 2,445$; $|A_{\perp}| = 67,9 \text{ G}$; $|A_{\parallel}| = 55,9 \text{ G}$, wobei \mathbf{g} - und \mathbf{A} -Tensor koaxial zueinander sind. Im Fall der H_2 -Reduktion wurden Messungen und Simulationen nur bei Proben mit natürlicher Zusammensetzung der Pt-Isotope durchgeführt und folgende Parameter wurden erhalten: $g_{\perp} = 2,354$; $g_{\parallel} = 2,426$ sowie zwölf äquivalenten Pt-Kernen mit $|A_{\perp}| = 67,9 \text{ G}$; $|A_{\parallel}| = 55,9 \text{ G}$, wobei \mathbf{g} - und \mathbf{A} -Tensor wiederum koaxial zueinander sind. Die überraschender Weise gefundene g -Verschiebung zwischen H_2 - und D_2 -reduzierten Proben ist in den Abbildungen 5.3 und 5.4 deutlich zu erkennen.

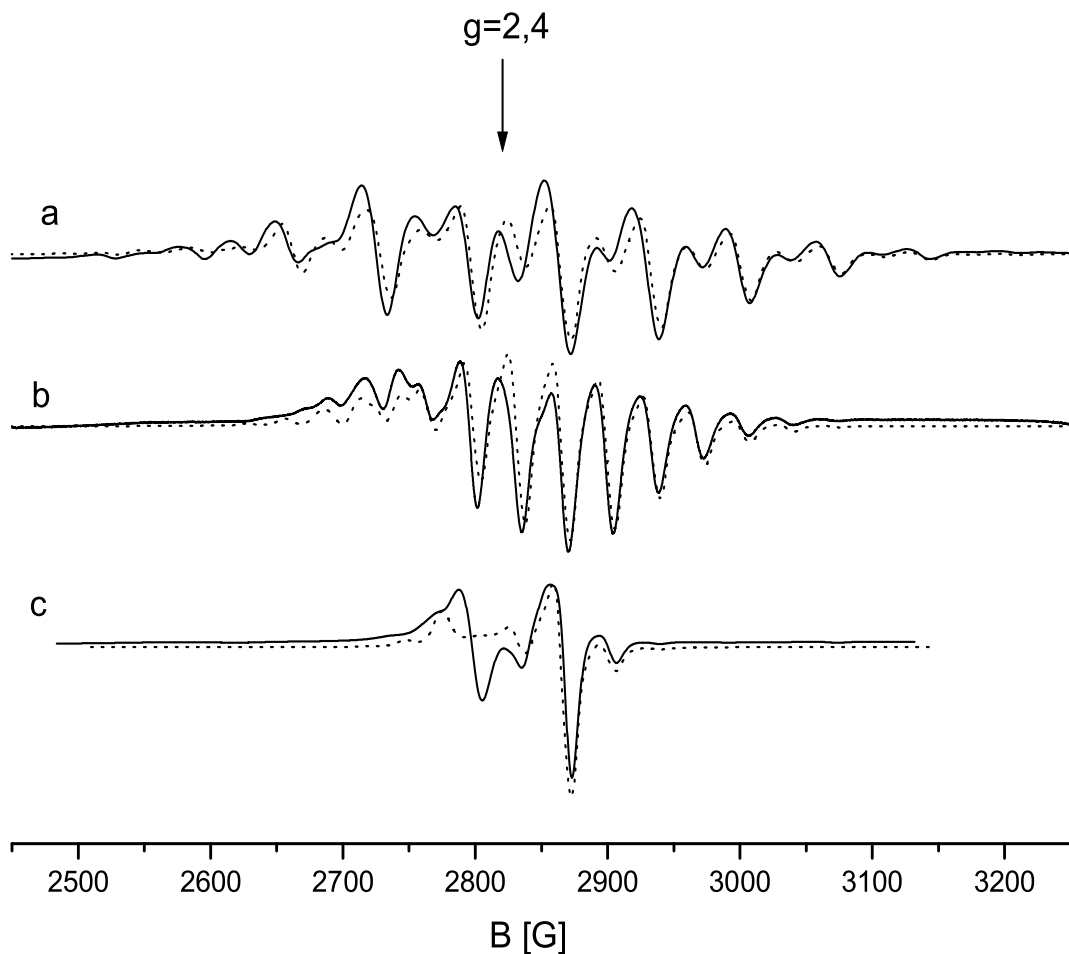


Abbildung 5.6: X-Band-EPR-Spektren von (a) $^{195}\text{Pt}/\text{KL}$, (b) Pt/KL und $^{194}\text{Pt}/\text{KL}$.

In der $^{194}\text{Pt}/\text{KL}$ -Probe muss noch eine weitere EPR aktive Platinspezies vorkommen, da noch eine durch die bisherige Simulation nicht erfasste EPR-Linie bei $g=2,42$ im experimentellen Spektrum vorkommt. Führt man EPR-Messungen im Bereich zwischen 150 K und 200 K durch (Abbildung 5.7), so verbreitert sich das Signal des Pt_{12} -Clusters mit zunehmender Temperatur immer stärker, bis es nicht mehr detektierbar ist. Prinzipiell zeigt das durch die Simulation nicht erfasste Signal bei $g=2,42$ das gleiche Verhalten, allerdings verbreitern die Linie erst oberhalb von 200 K so stark, dass die Detektionsgrenze unterschritten wird. EPR-Linien dieser Spezies müssen natürlich auch in den Spektren von $^{195}\text{Pt}/\text{KL}$, sowie Pt/KL auftreten,

allerdings sind in diesen Spektren mehr Linien vorhanden, so dass die Linien dieser zusätzlichen Spezies vollständig überlagert werden.

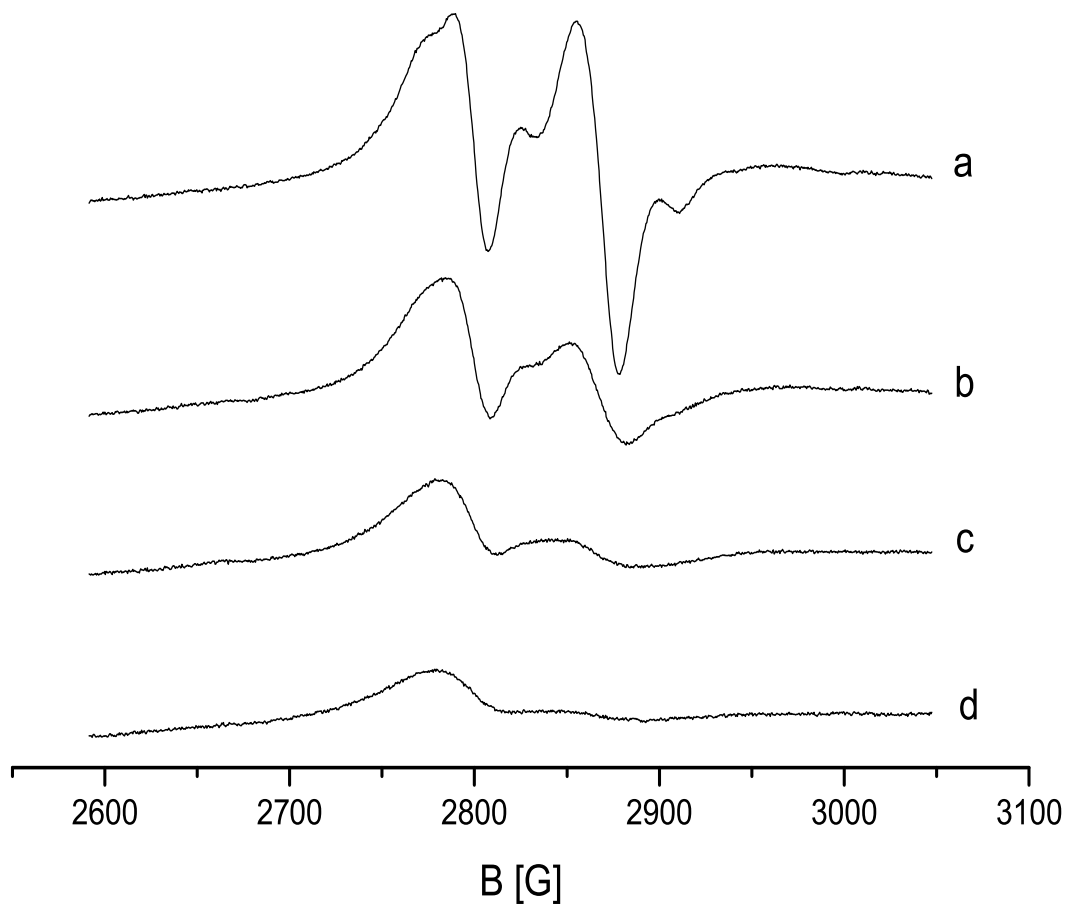


Abbildung 5.7: X-Band-EPR-Spektren von $^{195}\text{Pt}/\text{KL}$; (a) 125 K, (b) 150 K, (c) 175 K, (d) 200 K.

5.3.1.2 Untersuchung der unaufgelösten H-, D- und Al-Hyperfeinaufspaltung mit gepulsten EPR Methoden

Die Hyperfeinaufspaltung von H bzw. D und Al konnte mit der CW-EPR-Spektroskopie nicht aufgelöst werden. Von Rüdiger-A. Eichel (Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH-Zürich) wurden Puls-EPR-Messungen durchgeführt,

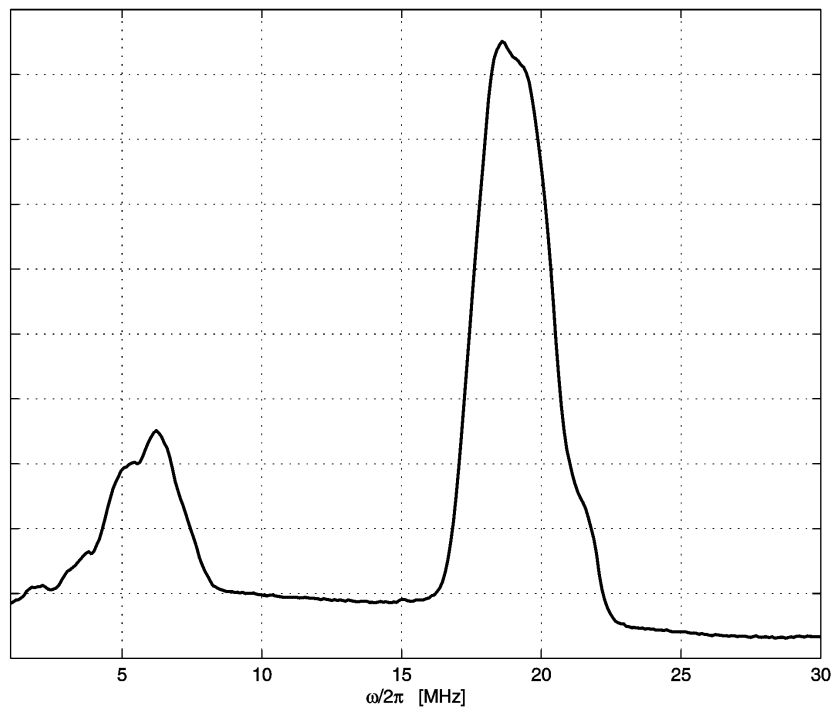
um die Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit umgebenden Kernspins detailliert zu untersuchen.

5.3.1.2.1 ENDOR

Die Protonen- und die Deuteronen-Hyperfeinaufspaltung wurden mit Hilfe der ENDOR-Spektroskopie (**E**lectron **N**uclear **D**ouble **R**esonance) bei X- und Q-Band-Mikrowellenfrequenzen untersucht.

Davies-ENDOR [108] beruht auf der Pulsfolge $\pi - T - \pi/2 - \tau - \pi$ - Echo. Dabei wird zusätzlich während der Zeit T ein Radiofrequenzpuls eingestrahlt. Sowohl im X-Band als auch im Q-Band wurde ein Doublett mit axialer Symmetrie gefunden (Abbildung 5.8). Im X-Band wurde eine axiale Hyperfeinaufspaltung von $A_{\parallel}=19,1$ MHz ($\cong 5,7$ G) und $A_{\perp}=10,1$ MHz ($\cong 3,0$ G) erhalten. Das Zentrum des Spektrums lag mit 12,5 MHz wie erwartet bei der Kern-Zeemanfrequenz $\nu_{\text{H}}=12,7$ MHz des Protons. Im Q-Band wurden $A_{\parallel}=19,0$ MHz ($\cong 5,7$ G) sowie $A_{\perp}=9,5$ MHz ($\cong 2,8$ G) erhalten, und das Zentrum des Spektrums lag mit $\nu_{\text{D}}=44,5$ MHz genau bei der Kern-Zeemanfrequenz des Protons. Ausgehend von diesen Werten ergibt sich die isotrope Hyperfeinaufspaltung gemäß $A_{\text{iso}}=(2A_{\perp}+A_{\parallel})/3$ mit $A_{\text{iso}}=13,1$ MHz ($\cong 3,9$ G) (X-Band) bzw. $A_{\text{iso}}=12,7$ MHz ($\cong 3,8$ G) (Q-Band).

a)



b)

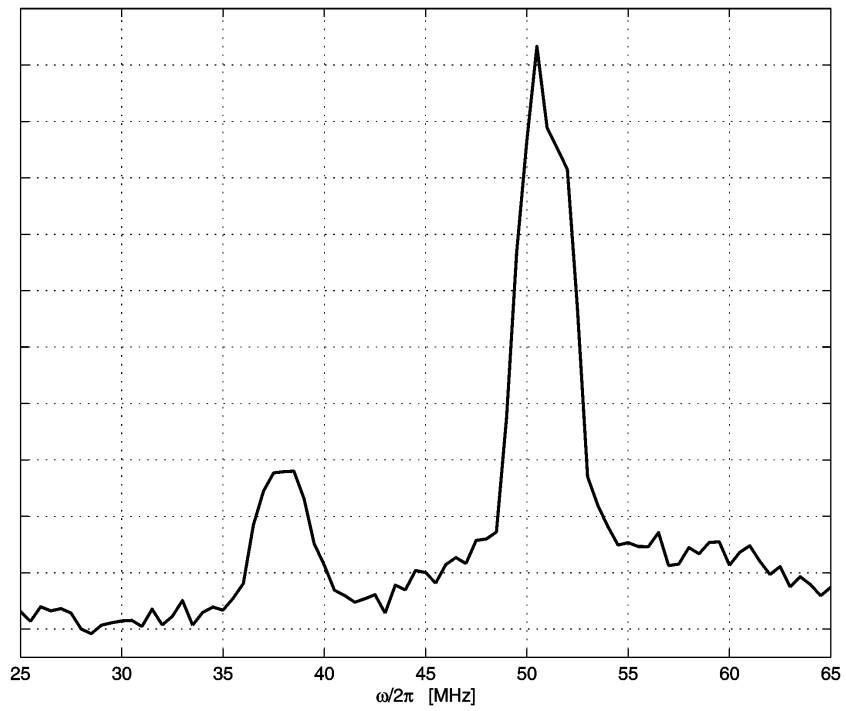


Abbildung 5.8: Davies ^1H -ENDOR : a) X-Band bei 2919 G b) Q-Band bei 10454 G.

Bei der Mims-ENDOR [109] wird die Pulsfolge $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2 - \tau - \text{Echo}$ verwendet, wobei während der Zeit T wiederum ein Radiofrequenzpuls eingestrahlt wird. Da bei einigen Werten von τ kein ENDOR-Effekt auftritt, werden Spektren bei unterschiedlichem τ aufgenommen und aufsummiert (Abbildung 5.9). Die axiale Protonenhyperfeinaufspaltung ist gegeben durch $A_{\parallel}=19,2$ MHz ($\cong 5,8$ G), $A_{\perp}=9,3$ MHz ($\cong 2,7$ G) und $A_{\text{iso}}=12,6$ MHz ($\cong 3,8$ G). Zusätzlich wird noch ein weiteres Proton bei der Larmorfrequenz $\nu_H=12,5$ MHz detektiert. Im Davies-ENDOR-Spektrum konnten schwach gekoppelte Protonen mit $0 < A^H < 5$ MHz aufgrund von Hyperfeinselektivitätsregeln nicht beobachtet werden [49].

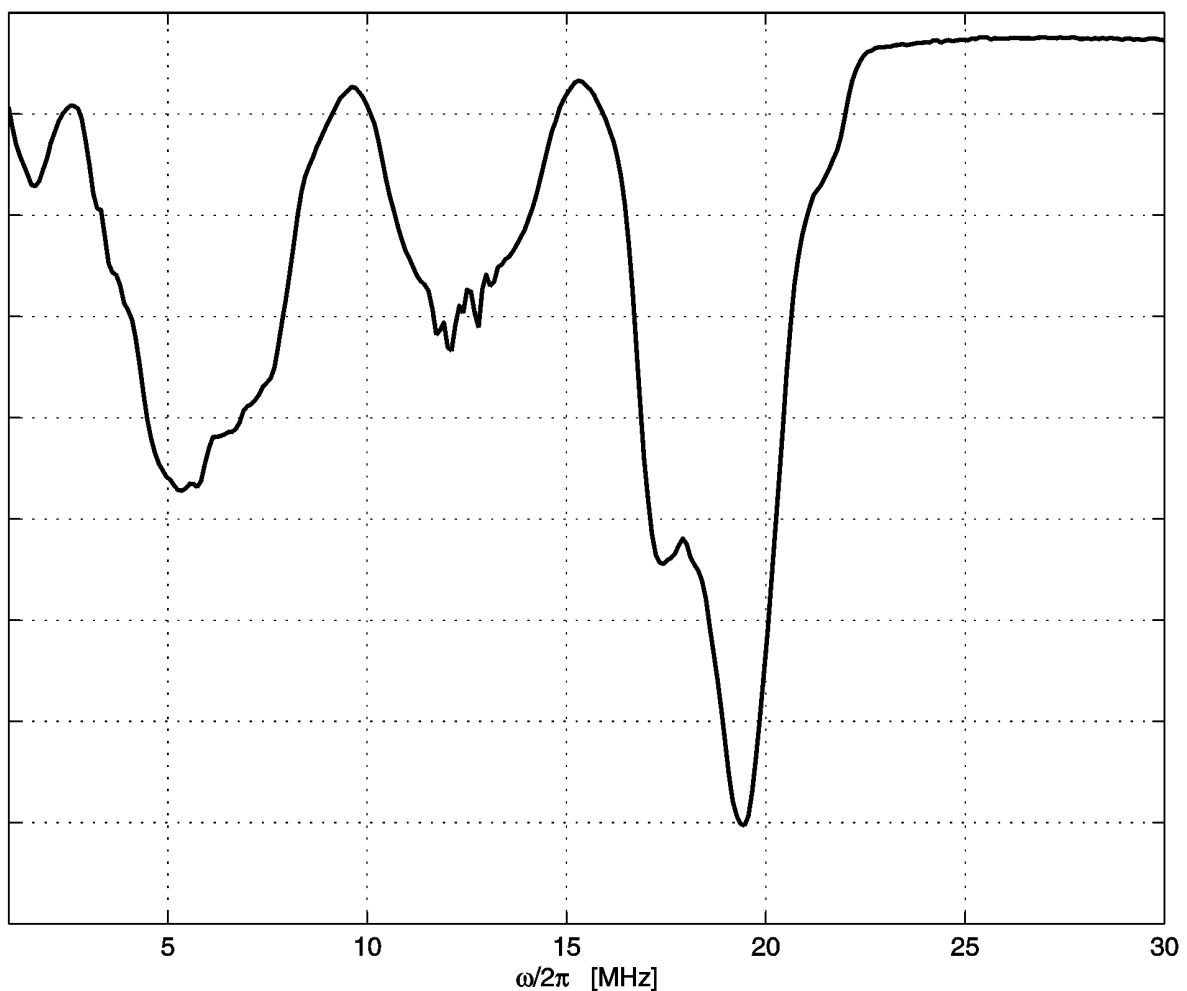


Abbildung 5.9: Mims ^1H -ENDOR : X-Band bei 2919 G.

5.3.1.2.2 ESEEM

ESEEM (**E**lectron **S**pin **E**cho **E**nvelope **M**odulation) ist eine EPR-Methode zur Strukturbestimmung von ungeordneten Systemen über die erste Koordinationssphäre hinaus. Bei dieser gepulsten Technik wird die Intensität des Elektronenspin-Echos in Abhängigkeit von einem Zeitintervall T in einer Mikrowellenpulssequenz gemessen [110]. Der exponentielle Zerfall des Spinechos wird dabei von den Kernfrequenzen und ihren Kombinationen moduliert. Für die ESEEM-Messungen wurde die drei-Puls-Variante mit der Pulsfolge: $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2 - \tau - \text{Echo}$ gewählt, da die spektrale Auflösung besser ist als beim zwei-Puls-ESEEM.

Die ESEEM-Spektren bestehen aus Peaks, die den Larmorfrequenzen $\nu_{Al}=3,47$ MHz, $\nu_D=2,04$ und $\nu_H=13,29$ MHz bei 3121 G zugeordnet werden können. Sowohl bei dem H- als auch bei dem D-ESEEM-Spektren überlagern sich in der Zeitdomäne die Modulationen von ^{27}Al und der Protonen bzw. Deuteronen. Eine Analyse der Modulationstiefenparameter führt deshalb zu keinem sinnvollen Ergebnis.

5.3.1.2.3 HYSCORE

Die HYSCORE- (**H**yperfine **S**ublevel **C**orrelation) Spektroskopie [111] ist eine zweidimensionale Puls-EPR-Methode und ermöglicht die Aufnahme von Spektren in einer hohen spektralen Auflösung. Bei HYSCORE-Experimenten wurde die Pulssequenz $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T_1 - \pi - T_2 - \pi/2 - \tau - \text{Echo}$ verwendet. Der π -Mischpuls erzeugt eine Korrelation zwischen den Kernfrequenzen ν_α und ν_β sowie den beiden Einstellmöglichkeiten des Elektronenspins und führt zu den Kreuzpeaks (ν_α, ν_β) und (ν_β, ν_α) in dem zweidimensionalen Spektrum (Abbildung 5.10).

Das in Abbildung 5.10 gezeigte ^1H -HYSCORE-Spektrum wurde bei g_\perp

aufgenommen. Die Zeit τ zwischen den Pulsen betrug 180 ns, die Längen der Pulse waren $t_{\tau/2}=16$ ns und $t_{\tau}=24$ ns. Um Interferenzen mit unerwünschten primären und stimulierten Echos zu vermeiden, wurde ein vierstufiger Phasenzklus angewendet. 512 Datenpunkte wurden auf beiden Zeitachsen aufgenommen. Der Zerfall des Echos wurde durch eine Baseline-Korrektur mit einem Polynom dritten Grades berücksichtigt. Dann wurde die Apodisation mit einem Hamming-Fenster und schließlich eine zweidimensionale Fouriertransformation nach T_1 und T_2 durchgeführt.

Das HYSORE-Spektrum wird von einem Aluminiumpeak auf der Diagonalen mit der Larmorfrequenz $\nu_{Al}=3,25$ MHz geprägt. Dieser Peak repräsentiert eine große Zahl von entfernten ^{27}Al -Kernen mit kleinen Hyperfein- und Quadrupolwechselwirkungen. Die Anwesenheit des Aluminiumpeaks zeigt, dass die beobachteten Platincluster nahe beim Zeolithgitter liegen.

Der schwache Diagonalpeak bei (ν_H, ν_H) mit $\nu_H=12,43$ MHz wird von sehr schwach gekoppelten Protonen erzeugt.

Die beiden Peaks auf der Antidiagonalen repräsentieren stärker gekoppelte Protonen. Mit $\nu_{\alpha}=\nu_r+1/2A$ und $\nu_{\beta}=\nu_r-1/2A$ ergibt sich die Protonen-Hyperfeinwechselwirkung $A=\nu_{\alpha}-\nu_{\beta}$ zu ${}^H A_{\perp}=11,2$ MHz ($\cong 3,4$ G) und ${}^H A_{\parallel}=18,5$ MHz ($\cong 5,5$ G) sowie ${}^H A_{iso}=13,6$ MHz ($\cong 4,1$ G) (Abbildung 5.10).

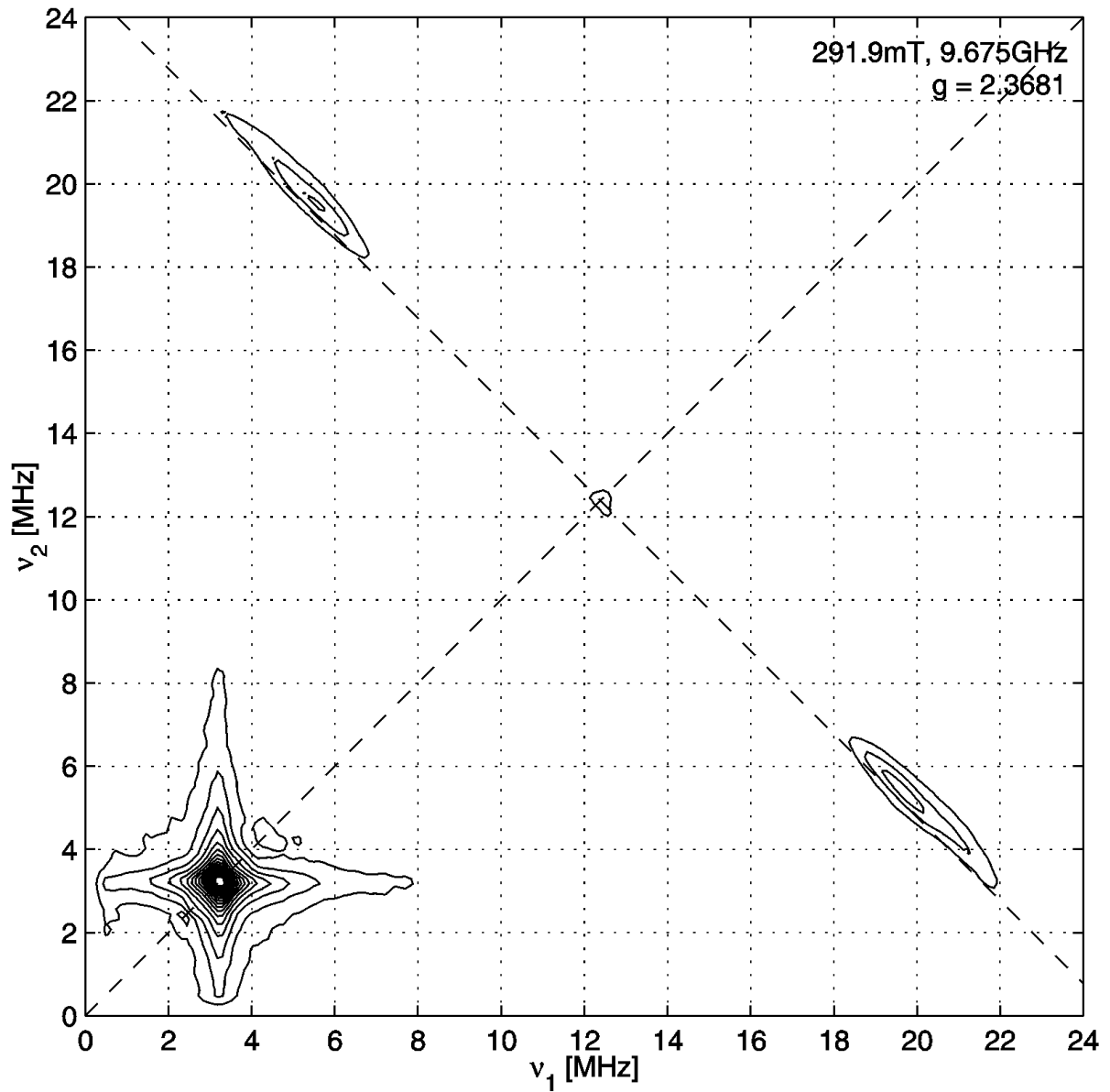


Abbildung 5.10: ^1H -HYSCORE-Spektrum von 10% Pt/KL (H_2 -Reduktion) bei $T=8$ K und $g=2,3681$.

Der dipolare Hyperfein-Parameter T wird aus der Verschiebung der Peaks zu den Positionen $(v_\alpha + \Delta v_\alpha, v_\beta + \Delta v_\beta)$ bzw. $(v_\beta + \Delta v_\beta, v_\alpha + \Delta v_\alpha)$ bestimmt [51]. Zwischen T und Δv_s ($\Delta v_s = [v_\alpha^2 + v_\beta^2]^{1/2}$) besteht folgender Zusammenhang:

$$T = \frac{4}{3} (2\nu_I \Delta\nu_S)^{\frac{1}{2}}.$$

Gl. (5.1)

Mit $\Delta\nu_S=0,154$ MHz erhält man $T=2,6$ MHz. Der Zusammenhang zwischen T und r lautet:

$$T = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{gg_n \beta_e \beta_n}{r^3 h}.$$

Gl. (5.2)

Damit ergibt sich ein Elektron–Wasserstoffkernabstand r von etwa $3,3 \text{ \AA}$.

Das ^2H –HYSCORE–Spektrum (Abbildung 5.11) enthält wiederum einen Aluminiumpeak bei $\nu_A=3,25$ MHz auf der Diagonalen. Ein Diagonalpeak von weit entfernten Deuteronen tritt bei $\nu_D=1,92$ MHz auf. Auf der Antidiagonalen sind zwei Peaks durch $A_{iso}=2,0$ MHz voneinander getrennt. Diese Peaks gehören zu stärker gekoppelten Deuteronen. Ein Vergleich der Ergebnisse der ^1H –HYSCORE– und ^2H –HYSCORE–Messungen zeigt, dass bei beiden Proben sowohl schwach gekoppelte als auch stärker gekoppelte Protonen bzw. Deuteronen vorhanden sind. Das Verhältnis $A_{iso}(\text{Proton})/A_{iso}(\text{Deuteron})$ beträgt $6,8$ und stimmt gut mit dem Verhältnis von $6,5$ der isotropen Hyperfeinaufspaltung der isolierten Kerne überein [68].

Entlang der Antidiagonalen bei $2\nu_D$ werden zusätzliche Diagonalpeaks bei (5,8 MHz, 1,9 MHz) und (1,9 MHz, 5,8 MHz) beobachtet. Die Ursache der Diagonalpeaks sind Doppel–Quanten–Übergänge von stark gekoppelten Deuteronen. Die verbleibenden Peaks des ^2H –HYSCORE–Spektrums sind auf Kombinationen von Einfach– und Doppel–Quanten–Übergängen zwischen D–Kernen, sowie D– und Al–Kernen zurückzuführen.

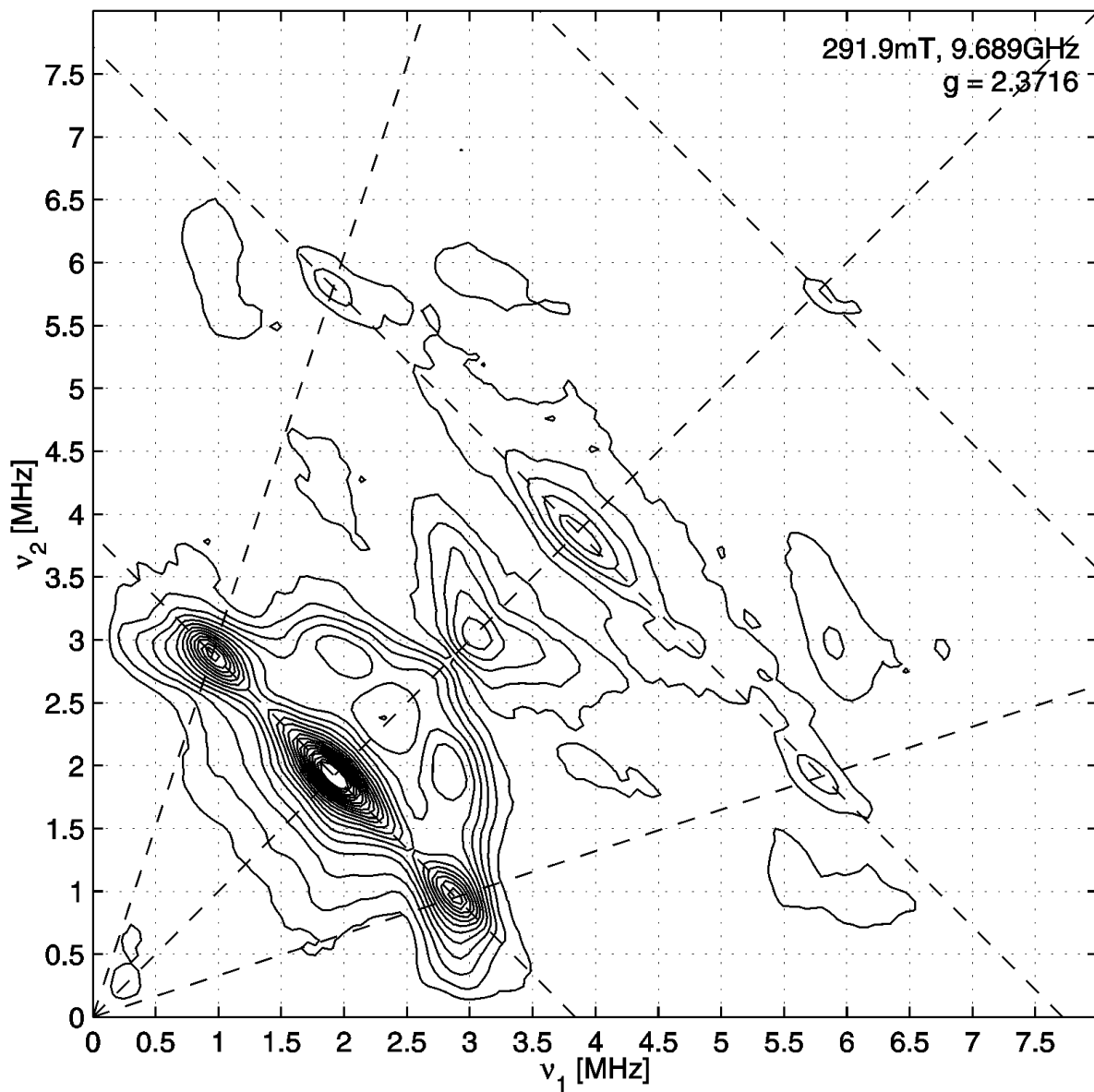


Abbildung 5.11: ^2H -HYSCORE-Spektrum von 10% Pt/KL (D_2 -Reduktion) bei $T=8\text{ K}$ und $g=2,3716$.

Die Hyperfeinparameter des ^2H -HYSCORE-Spektrums stimmen gut mit den entsprechenden Werten des ^1H -HYSCORE-Spektrums überein.

Bei der Probe, die mit D_2 reduziert wurde, werden keine Protonenpeaks gefunden. Dieses Ergebnis zeigt, dass nicht nur die Protonen, die in direktem Kontakt mit dem

Platincluster stehen, ausgetauscht wurden, sondern auch Hydroxylwasserstoffatome in der weiteren Umgebung wurden vollständig ausgetauscht.

5.3.1.3 SQUID–Magnetisierungsmessungen

An einer 10% Pt/KL–Probe wurden SQUID–Magnetisierungsmessungen bei konstantem Magnetfeld in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt (Abbildung 5.12).

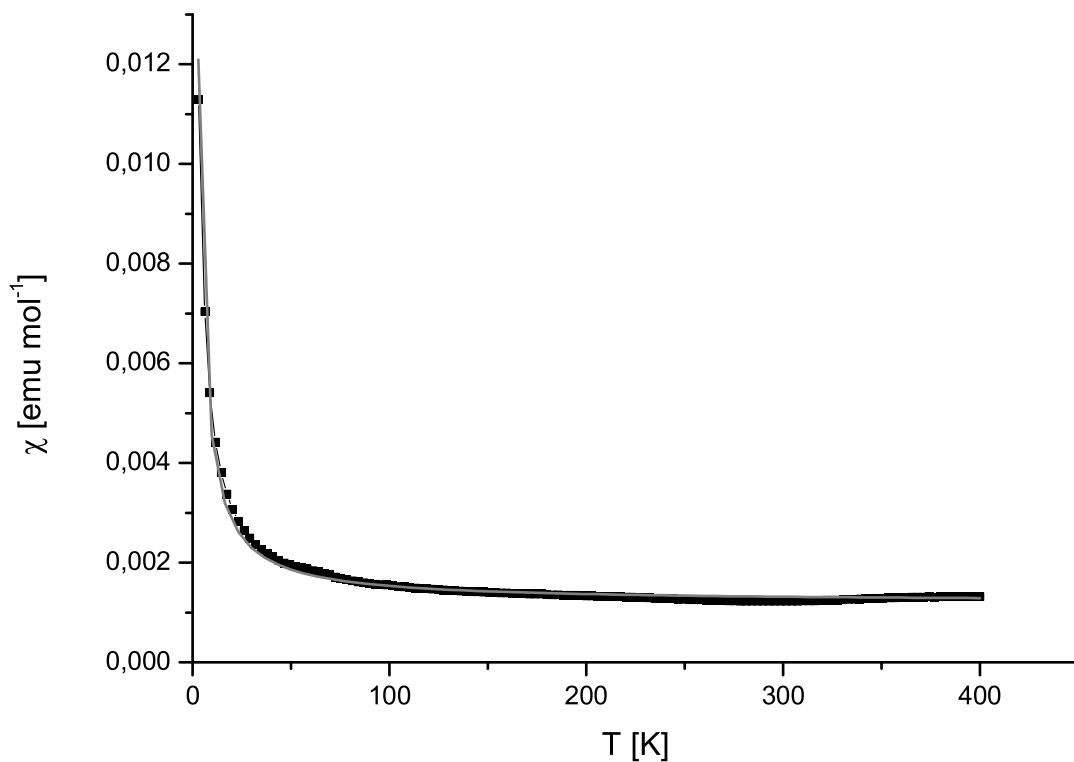


Abbildung 5.12 a: SQUID–Magnetisierungsmessungen von 10% Pt/KL bei 10000 Oe (schwarz: Messpunkte, grau: angepasste Funktion). Die Magnetisierung bezieht sich hier auf die Stoffmenge an Pt in der Probe.

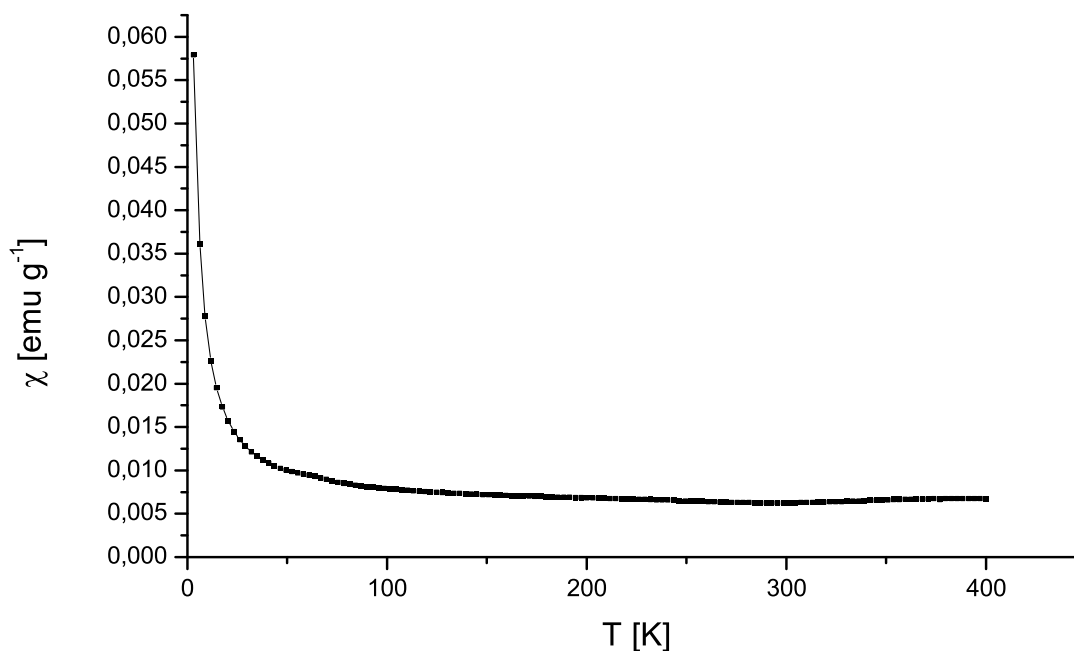


Abbildung 5.12 b: SQUID–Magnetisierungsmessungen von 10% Pt/KL bei 10000 Oe. Die Magnetisierung bezieht sich auf die Zeolithmasse.

Das Verhalten der Probe kann in guter Näherung durch den Curie–Paramagnetismus beschrieben werden. Damit kann ausgeschlossen werden, dass die EPR–spektroskopisch beobachteten Cluster Pauli–paramagnetisch sind. Anpassen der Kurve $\chi=C/T+konst$ liefert die $C=0,03266 \text{ mol K emu}^{-1}$. Der Anteil C/T beschreibt den paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität, während $konst=0,00121 \text{ mol emu}^{-1}$ ferromagnetische und diamagnetische Anteile enthält ($M_{sätt}/H=0,15 \cdot 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$ bei 10000 Oe und $\chi_{dia}=-0,63 \cdot 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$, s. Kapitel 6.3), die weitgehend unabhängig von der Temperatur sind (siehe Abbildung 6.2). Setzt man $S=1/2$ voraus, so ergibt sich aus $C=(N \cdot \mu_{eff}^2)/3k$ (k : Boltzmann–Konstante, N : Stoffmenge, μ_{eff} : effektives magnetisches Moment, das nach $\mu_{eff}=g \cdot [s(s+1)]^{1/2} \mu_B$ berechnet wird), dass 8,7 % aller Platinatome der Probe einen Elektronenspin besitzen. Dies bedeutet, dass nahezu das gesamte Pt in der Probe als Pt_{13} –Cluster vorliegen muss.

Die Ermittlung der Spinkonzentration aus dem EPR-Signal erfolgte durch zweimaliges Integrieren und dem Vergleich mit einer bekannten Probe (Bruker® weak pitch $1,11 \cdot 10^{13}$ Spins cm^{-1}). Dabei wird eine Konzentration gefunden, die nur etwa 1‰ der Platinmenge der Probe entspricht. Damit unterscheiden sich die Ergebnisse der EPR-Spektroskopie und der SQUID-Magnetisierungsmessungen um fast zwei Größenordnungen. Eine mögliche Fehlerursache bei der Intensitäts-Bestimmung mittels der EPR-Spektroskopie könnte darin liegen, dass EPR-Signalintensitäten neben der Anzahl der Elektronenspins auch noch von deren Relaxationsverhalten stark abhängen. In diesem Zusammenhang soll auch die schnelle Relaxation bei höheren Temperaturen erwähnt werden (Abbildung 5.7) und es scheint möglich zu sein, dass auch bei 10 K die Elektronenspin-Relaxation noch hinreichend schnell ist um eine geringere Spinkonzentration vorzutäuschen. Andererseits besteht ein Nachteil der SQUID-Magnetisierungsmessungen darin, dass eine Erfassung einzelner Spezies in einer Probe nicht möglich ist. Es kann aber ausgeschlossen werden, dass Fe welches als Verunreinigung vorliegt einen größeren Einfluss auf die Gesamtmagnetisierung ausübt, da einerseits die Fe-EPR-Signale weniger intensiv als das Pt-Signal sind (Abbildung 5.2) und andererseits Referenzmessungen an unbehandeltem Proben zeigen, dass KL-Zeolith eine erheblich niedrigere Gesamtmagnetisierung als Pt/KL aufweist (vgl. Abbildungen 5.12 b und 6.2).

5.3.2 Diskussion

Nach der Präparation eines Pt/KL-Katalysators durch Standardmethoden wurde ein CW-X-Band-EPR-Spektrum gemessen und simuliert. Die Haupteigenschaften des Spektrums werden von einem Pt-Cluster mit 12 EPR-aktiven Platinkernen dominiert. Die Reduktion der Proben mit H_2 führt zu breiteren Linien als es bei D_2 -reduzierten Proben beobachtet wird und offenbart damit, dass neben der

aufgelösten ^{195}Pt -Hyperfeinaufspaltung noch unaufgelöste Protonen- bzw. Deuteronen-Hyperfeinaufspaltung vorhanden ist. Weil die isotrope Hyperfeinaufspaltung von isolierten Protonen um den Faktor 6,5 höher ist als bei Deuteronen, führen Protonen in der Umgebung des ungepaarten Elektrons zu einer größeren inhomogenen Linienverbreiterung als es bei Deuteronen der Fall ist. Weil die Analyse der Modulationstiefenparameter der ESEEM-Spektren zu keinem sinnvollen Ergebnissen bei der Abschätzung der Anzahl der Wasserstoffkerne führte, wurde die Anzahl der Protonen bzw. Deuteronen durch Simulation der CW-X-Band-Spektren unter Berücksichtigung der aus Puls-EPR-Messungen erhaltenen Hyperfeinaufspaltungen für H- bzw. D-Kerne ermittelt. Dabei wurde die Annahme gemacht, dass die Anzahl der Protonen und Deuteronen sowie die intrinsischen Linienbreiten gleich sind. Bei einer größeren Zahl von Wasserstoffkernen hängt die inhomogene EPR-Linienbreite nur noch in geringem Maße von der genauen Anzahl der Wasserstoffkerne ab (d.h. ein zusätzlicher Kern erhöht die Linienbreite nur geringfügig). Deshalb konnte die Zahl der H- bzw. D-Kerne nur näherungsweise mit 12 bestimmt werden, wobei die intrinsische Linienhalbwertsbreite etwa 13,0 G beträgt. Dieser relativ große Wert verdeckt möglicherweise eine unaufgelöste Inäquivalenz der Wasserstoff- und Platinkerne. Berücksichtigt man, dass alle 12 Platinatome äquivalent sind, so muss jedes Platinatom die gleiche Zahl von Wasserstoffkernen binden, so dass die Zahl der Protonen bzw. Deuteronen um den Cluster deshalb genau 12 sein muss.

Aufgrund des Fehlens einer Verteilung von unterschiedlichen ^{195}Pt -Hyperfeinwechselwirkungen muss das EPR-Spektrum, mit Ausnahme der zusätzlichen Linie im $^{194}\text{Pt/KL}$ -Spektrum, auf nur einen einzigen Cluster mit definierter Anzahl von Pt-Kernen zurückzuführen sein. Das Vorliegen einer einzigen EPR-aktiven Spezies kann mit der besonderen Stabilität bestimmter Größen erklärt werden. Die sogenannten magischen Kernzahlen sind aus geometrischen und elektronischen Gründen besonders stabil, wobei verschiedene dichtest gepackte Polyeder erhalten werden [112]. Pt_{13} stellt einen der kleinsten magischen Cluster dar,

dabei ist ein zentraler Pt-Kern von einer näherungsweise ikosaedrischen Schale von 12 äquivalenten Pt-Kernen umgeben. Obwohl EPR-spektroskopisch nur 12 Platinkerne beobachtet wurden, ist es sinnvoll anzunehmen, dass es sich bei der beobachteten Spezies ebenfalls um eine näherungsweise ikosaedrische Pt₁₃-Struktur handelt, bei dem die Spindichte ausschließlich auf Pt-Kerne der äußeren Schale verteilt ist, sich jedoch keine Elektronenspindichte auf dem zentralen Pt-Kern befindet. Jeder Pt-Kern der äußeren Schale bindet außerdem einen Wasserstoffkern.

Die axiale Geometrie des **g**-Tensors schließt streng genommen aus, dass ein hochsymmetrischer ikosaedrischer Pt₁₃-Cluster vorliegt, da dann ein isotroper Tensor zu erwarten wäre. Die Abweichungen von der sphärischen Symmetrie sind jedoch nur klein und kleine Verzerrungen der Geometrie durch die Umgebung können die Anisotropie erklären. Theoretische Berechnungen [113,114] zeigen sogar, dass selbst ohne äußeren Einfluss die ikosaedrische Symmetrie nicht immer dem energetischen Minimum entspricht. Die Verbreiterung des Pt₁₃-EPR-Spektrums bei Temperaturen oberhalb von 150 K kann demzufolge durch Relaxationsprozesse, verursacht durch einen schnellen Wechsel der Clustergeometrie, induziert werden.

Die Größe von Platinclustern auf Zeolithen hängt von der Art des Zeolithen und den Präparationsbedingung sowie dem Platingehalt ab. Bei Pt/KL-Katalysatoren mit einem Pt-Gehalt von 1,2%, so wie es bei industriell verwendbaren Katalysatoren üblich ist, wurden Cluster aus fünf bis sechs Pt-Atomen gefunden [115]. Verglichen damit sind Pt₁₃-Cluster etwas größer, was in guter Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz ist, wonach hohe Platinkonzentrationen die Bildung größerer Cluster bevorzugt. Entsprechend steigt auch die Signalintensität des Pt₁₃-Clusters überproportional stark mit dem Platingehalt. Pt-Cluster in Proben, die durch wässrige Imprägnation hergestellt wurden, sind im Durchschnitt größer als Cluster die nach einem Ionenaustausch [116] erhalten wurden. Aus der relativ großen

Anzahl von Pt-Kernen ergibt sich damit auch eine Erklärung für den experimentellen Befund, dass bei ansonsten gleicher Präparation von Pt/KL die Signalintensität bei Proben höher ist, wenn sie durch Ionenaustausch anstatt durch Imprägnation von Platinverbindungen hergestellt wurden. Bei Pt/KL-Katalysatoren, die durch Imprägnation hergestellt wurden, kann die Bildung von größeren Pt₁₃-Clustern folglich verbessert werden, wenn die Reduktionstemperatur von 473 K auf 573 K erhöht wird, weil kleine Cluster dann beweglich werden und in größerem Maße zu Pt₁₃ Clustern aggregieren. Offensichtlich ist der Stabilitätsgewinn durch eine magische Clustergröße notwendig, um EPR-aktive Cluster zu stabilisieren, so dass im wesentlichen nur Pt₁₃-Cluster EPR-aktiv sind.

Die Hauptwerte g_{\parallel} und g_{\perp} des \mathbf{g} -Tensors weichen aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung stark von $g_e=2,0023$ ab. Dieser relativistische Effekt ist für Pt wegen dessen hoher Ordnungszahl sehr groß. Die starke Abweichung von g_e deutet daher darauf hin, dass die Spindichte zu einem großen Teil auf den Platinkernen liegt und nicht auf leichteren Atomen in der Umgebung des Clusters, wie es bei Pt(I)-Komplexen mit organischen Liganden der Fall ist. Für eine mehr als halb gefüllte d-Schale wird $g > g_e$ erwartet [117], wie es im vorliegenden Fall auch experimentell gefunden wurde. Diese Tatsache deutet bereits auf eine positive Ladung des Pt₁₃-Clusters hin. Aufgrund von Coulomb-Abstoßung erscheint es außerdem sehr unwahrscheinlich, dass es sich um einen negativ geladenen Pt₁₃-Cluster handelt, hingegen kann das negativ geladene Zeolithgerüst positive Ladungen eines Platinclusters kompensieren. Diese Interpretation wird durch den Befund gestützt, dass bei Pt/NaX und Pt/NaY, welche beide die Faujasitstruktur aufweisen, die Intensität des EPR-Signals mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis abnimmt. Offensichtlich muss die positive Ladung auf dem Pt-Cluster durch eine mindestens gleich große negative Ladungen des Zeolithgerüsts kompensiert werden. Weil diese mit den Al-Kernen verknüpft ist, wird bei einem hohen Si/Al-Verhältnis die Wahrscheinlichkeit kleiner, dass sich eine ausreichend hohe Anzahl von Al-Kernen in der Umgebung eines potentiellen Clusterplatzes befindet. Die Anwesenheit von

Aluminiumkernen in der Umgebung von Pt-Clustern wurde durch Puls-EPR-Experimente bewiesen.

Vergleicht man die für Pt₁₃-Cluster erhaltenen **g**-Tensoren mit denen von Pt⁺ in Edelgasmatrizen [78] ($g_{\parallel} = 2,26$; $g_{\perp} = 3,29$ bei Argonmatrizen; sowie $g_{\parallel} = 2,21$; $g_{\perp} = 3,13$ bei Kryptonmatrizen), so sind die **g**-Werte von Pt-Clustern in Zeolithen kleiner, weil das Kristallfeld, welches die Spin-Bahn-Kopplung teilweise aufhebt, in Edelgasmatrizen kleiner als in Zeolithen ist. Bei Pt⁺/NaY beträgt $g_{iso} = 2,29$. Damit liegt bei Pt⁺/NaY der **g**-Wert näher bei g_e als es bei Pt/KL der Fall ist, so dass dort das Kristallfeld noch stärker als bei Pt/KL sein muss (Kapitel 4.2). Erstaunlicherweise erhält man für Pt-Cluster in Linde L sowie den Faujasiten X und Y nahezu identische **g**-Tensoren, obwohl die Faujasit- und LTL-Struktur sich stark unterschieden und damit unterschiedlich starke Kristallfelder verursachen sollten. Die lokale Umgebung um den Pt-Cluster muss deshalb bei beiden Systemen sehr ähnlich sein. Kanäle sind das wichtigste Strukturelement von Linde L-Zeolithen, während Superkäfige die einzigen Strukturelemente von Faujasiten sind, die ausreichend Platz für Pt₁₃-Cluster bieten. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass beide Strukturen jedoch sehr ähnliche 12-Ringe aufweisen (Abbildung 5.13), wobei der Durchmesser für Faujasite 7,4 Å und für Linde L 7,1 Å beträgt [9].

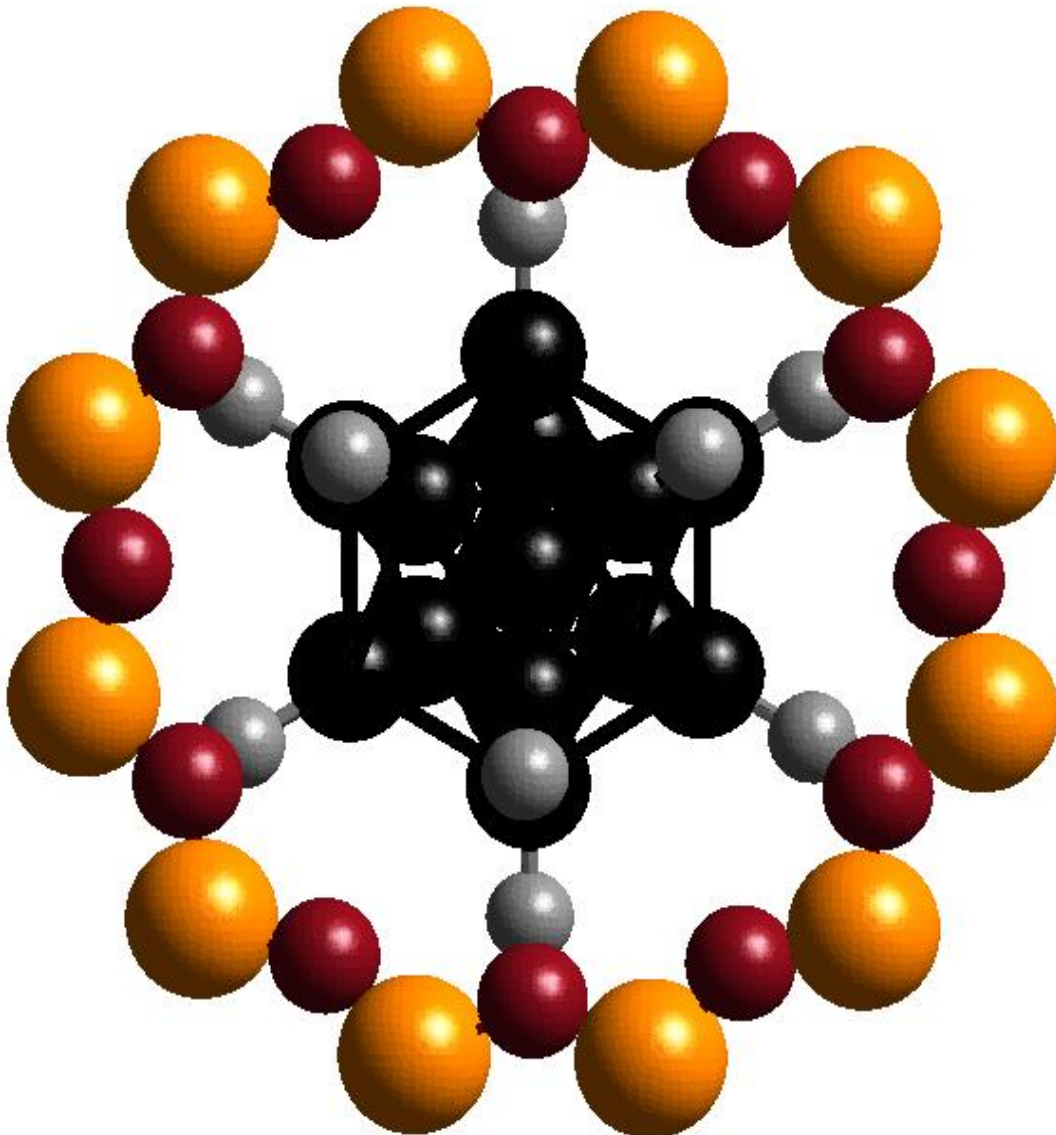


Abbildung 5.13: $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}^{n+}$; Pt-Ikosader (schwarz) mit H-Atomen (grau), die an Pt-Atome an der Oberfläche gebunden sind. Der Cluster wird von einem Si-O- bzw. Al-O-12-Ring umgeben (Si bzw. Al: orange, O: rot). Die Radien entsprechen 45% der Van der Waals-Radien.

Bei Faujasiten stellen diese 12-Ringe die Fenster der Superkäfige dar, während bei Linde L die Kanäle unter anderem aus 12-Ringen bestehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Platincluster in oder über den 12-Ringen sitzen. Bei Annahme einer typischen Pt-Pt-Bindungslänge von etwa 2,7 Å erhält man 5,1 Å für die Kernabstände eines neutralen Pt_{13} -Clusters. Der Partikel ist damit deutlich

kleiner als der 12-Ring-Durchmesser. Für einen neutralen $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$ -Cluster ergibt sich bei einer Pt-H Bindungslänge von 1,6 Å ein Gesamtdurchmesser von 8,3 Å, wobei die Van der Waals-Radien noch gar nicht berücksichtigt wurden. Bei einer positiven Gesamtladung von $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$ verringert sich der Durchmesser wieder etwas, dürfte aber immer noch etwas größer sein als der Durchmesser der 12-Ringe von 7,1 Å bzw. 7,4 Å, so dass sich hiermit ein Grund für die axiale Verzerrung von $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}$ ergibt (Abbildung 5.13).

Aufgrund der Assoziation der $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}^{n+}$ -Cluster mit 12-Ringen kann die positive Ladung abgeschätzt werden. Gemäß den Si/Al-Verhältnissen ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{X-Zeolith}}=1,4$; $\text{Si}/\text{Al}_{\text{Y-Zeolith}}=2,7$; $\text{Si}/\text{Al}_{\text{L-Zeolith}}=3,0$) sind durchschnittlich 5 Al-Atome in den 12-Ringen des X-Zeoliths vorhanden. Bei Y- und L-Zeolithen sind es 3 Al-Atome. Da die positive Ladung der Cluster durch die negative Ladung des Zeolithgerüsts kompensiert werden muss, ist die positive Clusterladung wahrscheinlich nicht größer als 3. Unter der Annahme eines Doublett-Grundzustandes des Systems ist von einer ungeraden Anzahl von Elektronen auszugehen, um eine EPR-aktive Spezies zu erhalten. Dies bedingt eine ungerade positive Ladung, d.h. +1 oder +3.

Aus gepulsten ENDOR-, ESEEM- und HYSCORE-Experimenten ergibt sich ein axialer Protonen- (bzw. Deuteronen-) Hyperfeintensor. Der anisotrope Anteil der Hyperfeinaufspaltung lässt sich aus der Verschiebung der HYSCORE-Peaks von der Diagonalachse abschätzen. Unter Verwendung der Punkt-Dipol-Näherung kann der Abstand zwischen dem freien Elektron und den Protonen von 3,3 Å berechnet werden. Allerdings ist die Punkt-Dipol-Näherung streng genommen nur dann anwendbar, wenn das ungepaarte Elektron nicht delokalisiert ist. Weil diese Voraussetzung im vorliegenden Fall nicht vorliegt, führt die Punkt-Dipol-Näherung zu einer Unterschätzung des Elektron-Proton-Abstandes, so dass der berechnete Abstand eine untere Grenze darstellt.

Im Fall von EPR-aktiven Pt^+ -Ionen in Edelgasmatrizen wurde von Weltner et al. [78] die Spindichte in s- und d-Orbitalen des Pt-Ions aus den isotropen und anisotropen

Anteilen der Hyperfeinaufspaltung abgeschätzt. Aus der ^{195}Pt -Hyperfeinaufspaltung bei Pt/KL ergibt sich die isotrope Hyperfeinaufspaltung $(2A_{\perp} + A_{\parallel})/3 = 63,9$ G (verglichen mit etwa 12000 G für isolierte Pt^0 -Atome [68]) und damit ein s-Orbitalbeitrag von 0,53% pro Kern bzw. 6,4% für alle 12 Pt-Kerne der Clusteroberfläche. Der dipolare Anteil der Hyperfeinaufspaltung beträgt $A_{dip} = A_{\perp} - A_{iso} = 4$ G und damit 3,2% d-Orbitalanteil pro Platinkern [79]. Eventuell müssen noch Beiträge der Spindichte in angeregten p-Orbitalen [78,80,81] berücksichtigt werden, die ein Verbleiben noch fehlender Spindichte erklären könnten. Beiträge von p-Orbitalen können jedoch bedauerlicherweise bei diesen einfachen Betrachtungen nicht berücksichtigt werden. Nicht unerwähnt bleiben soll, dass die durchgeführte Betrachtung eigentlich nur für einen lokalisierten Elektronenspinsysteme wie bei Pt^+ -Ionen gilt und deshalb für die delokalisierte Spindichte eines Clusters nur eine sehr grobe Näherung darstellt. Schließlich befindet sich ein Teil der Spindichte natürlich auch auf H, Al, Si und O in der lokalen Umgebung des Pt_{13} -Clusters. Die schwache Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und H- sowie Al-Kernen wurde mit Hilfe von ESEEM und HYSCORE detektiert. Jeder Wasserstoffkern bindet 0,85 % der Elektronenspindichte im s-Orbital, so dass alle 12 Protonen 10 % der Spindichte tragen.

Die Magnetisierung des $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}^{n+}$ -Clusters wurde mit Hilfe von SQUID-Magnetisierungsmessungen bestimmt und kann durch den Curie-Paramagnetismus beschrieben werden. Dies bedeutet, dass die Pt-Pt-Bindungen des Clusters kovalenter Natur sein müssen. Bei metallischen Bindungen hingegen müsste die Verteilung Leitungselektronen auf Energieniveaus durch die Pauli-Statistik beschrieben werden. In diesem Fall würde der Magnetismus der Probe darauf beruhen, dass die magnetischen Momente der Leitungselektronen durch das äußere Magnetfeld ausgerichtet werden. Pauli-Paramagnetismus zeichnet sich im Gegensatz zu Curie-Paramagnetismus durch eine positive temperaturunabhängige Suszeptibilität χ aus, die zudem sehr klein ist.

5.4 Untersuchung der chemischen Eigenschaften des Clusters mittels EPR nach Adsorption von Wasserstoff, Methan, Benzol, Sauerstoff und Kohlenmonoxid

5.4.1 Experimentelle Details

Adsorption von Gasen:

Etwa 160 mg reduziertes Pt/KL-Pulver wurde in der Glovebox unter N_2 in ein EPR-Röhrchen gefüllt, das anschließend evakuiert wurde. Das gewünschte Gas wurde dann in das EPR-Röhrchen gefüllt [Volumen des Systems: ≈ 20 ml; Partialdruck des Gases: ≈ 500 mbar (H_2 , D_2 , CH_4) bzw. 1500 mbar (CO)]. Die CH_4 -Adsorptionsprobe wurde bei einer Heizrate von 8 K min^{-1} auf eine Endtemperatur von 373 K erhitzt, die eine Stunde beibehalten wurde. Die anderen Proben wurden keiner thermischen Behandlung zugeführt.

Adsorption von Flüssigkeiten:

Etwa 160 mg reduziertes Pt/KL-Pulver wurde in der Glovebox unter N_2 in ein EPR-Röhrchen gefüllt, das über zwei Ventile mit einem Vorratsgefäß mit flüssigem C_6H_6 bzw. C_6D_6 verbunden wurde. Das EPR-Röhrchen mit dem Zeolith wurde evakuiert, während das Benzol durch mehrmaliges Durchlaufen eines Gefrier-Pump-Auftau-Zyklus von gelöstem O_2 gereinigt wurde. Anschließend wurden die Ventile zwischen dem Benzolvorratsgefäß und dem EPR-Röhrchen geöffnet, so dass das Zeolithpulver mit einer gesättigten Benzol-Atmosphäre in Kontakt trat. Nach 30 Minuten wurde das EPR Röhrchen von dem Benzolvorratsgefäß getrennt und bei einer Heizrate von 8 K min^{-1} auf eine Endtemperatur von 373 K erhitzt, die eine Stunde beibehalten wurde.

5.4.2 Resultate

5.4.2.1 CO-Adsorption

Die Adsorption von CO führte bereits bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Minuten zu einer Zersetzung des $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}^{\text{n+}}$ -Clusters, wobei sich eine oder mehrere EPR-aktive Spezies neu bildeten. Das Zentrum des neu erhaltenen EPR-Spektrums liegt bei $g \approx 2,0$ (Abbildung 5.14).

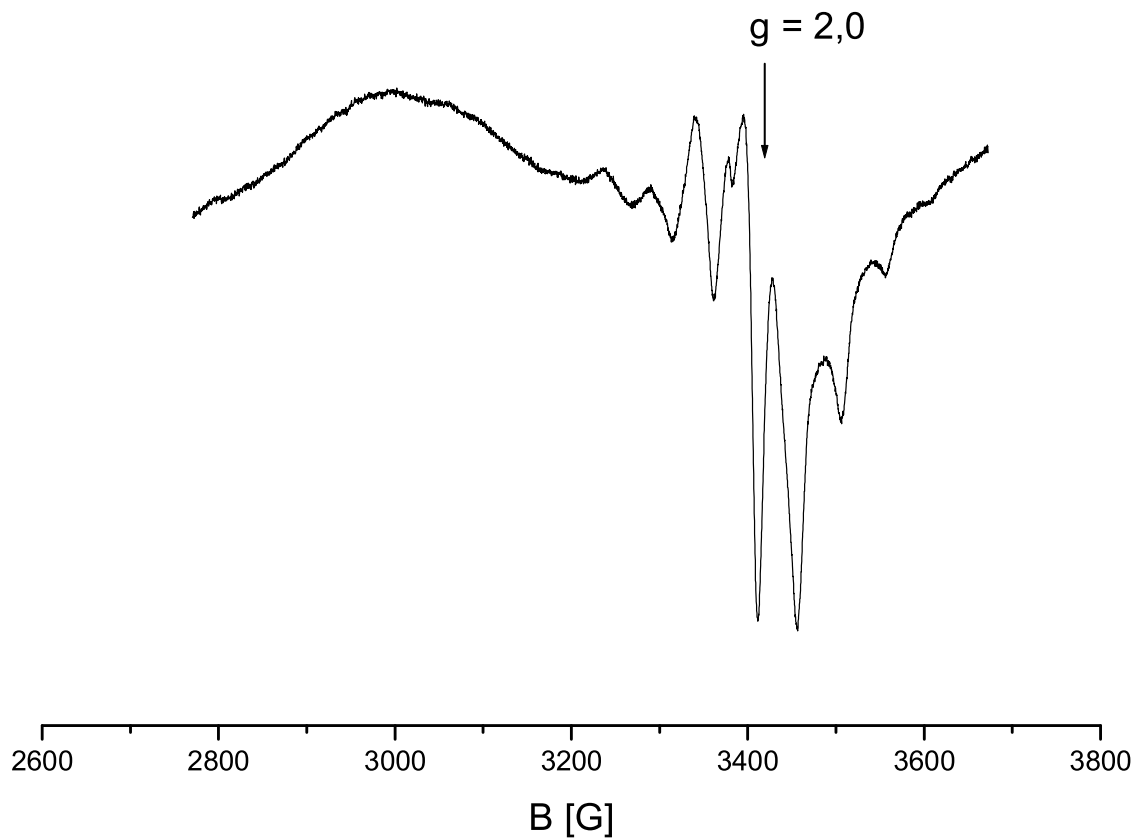


Abbildung 5.14: Spektrum von 10% Pt/NaY nach CO-Adsorption, Messung bei 10 K.

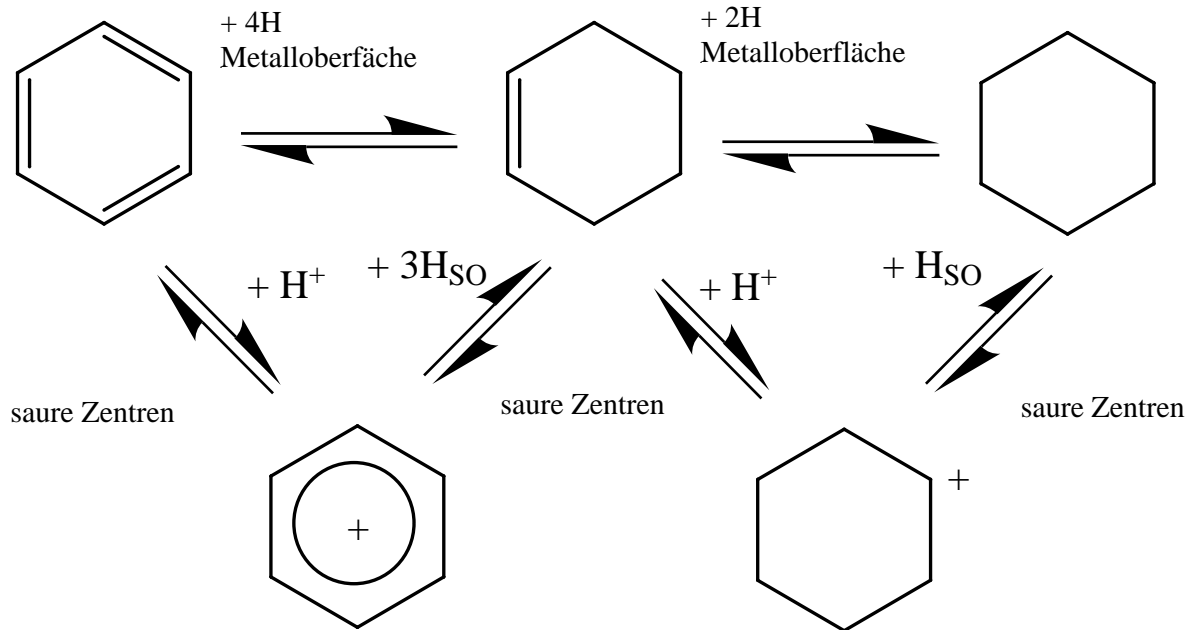
5.4.2.2 Adsorption von Benzol, Methan sowie Wasserstoff an Pt/KL

Die Adsorption von Benzol, Methan oder Wasserstoff an Pt/KL führte zu einem H–D–Austausch der an den Pt–Cluster gebundenen Wasserstoffatome. Der H–D–Austausch verlief dabei kontinuierlich, so dass eine allmähliche Verbreiterung der Linien und Verschiebung der g –Werte beobachtet wurde.

5.4.3 Diskussion

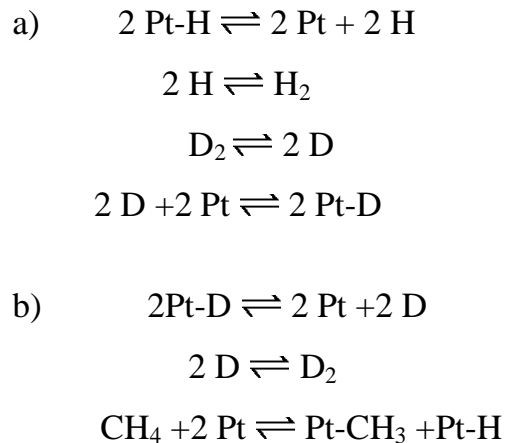
Nach einer CO–Adsorption erfolgt eine rasche Zersetzung des $\text{Pt}_{13}\text{H}_{12}^{\text{n+}}$ – Clusters unter Bildung einer neuen EPR–aktiven Spezies. Eine CO–induzierte Zersetzung, die zur Bildung von 3–Ring Platincarbonyl–Clustern führt, wurde von Mojet et al. [118] beobachtet. Der Versuch, das Spektrum unter Annahme von drei Platinkernen zu simulieren, gelang jedoch nicht. Insbesondere die relativen Linienintensitäten bei Experiment und Simulation stimmen nicht überein. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten EPR–Messungen bestätigen die Zersetzung von Platinclustern durch CO, und es stellt sich deshalb die Frage, ob die in der Literatur vorhandenen FTIR– CO–Ergebnisse sowie die Interpretationen von CO–Chemisorptionsexperimenten neu bewertet werden müssen.

Der beobachtete Wasserstoffisotopenaustausch nach der Adsorption von C_6H_6 bzw. C_6D_6 lässt sich mit dem von Vannice et al. [119–123] und Wang et al. [124] vorgestellten Mechanismus der Benzolhydrogenierung erklären. Aufgrund der Reversibilität der einzelnen Reaktionsschritte kommt es zu einem H–D–Austausch (Schema. 5.1).



Schema 5.1: Mechanismus der Benzolhydrogenierung (SO: Spillover).

Bei der Adsorption von H_2 bzw. D_2 und CH_4 an einer Platinoberfläche kommt es zu einer "reversiblen Chemisorption" der Moleküle, die durch die folgenden Schritte in Schema 5.2 beschrieben werden kann.



Schema 5.2: a) H_2 -Desorption und D_2 -Adsorption an einer Pt-Oberfläche, b) D_2 -Desorption und CH_4 -Adsorption an einer Pt-Oberfläche.

Obwohl Methylgruppen an einen Teil der Platinatome an der Clusteroberfläche binden, führt dies aufgrund der relativ großen EPR-Linienbreite nicht zu merklich inäquivalenten Platinatomen.

6. Untersuchung des gegenseitigen Einflusses von Platin und Eisen im bimetallicen Pt-Fe/KL-Katalysator

6.1 Einleitung

Aufgrund der großen Nachfrage nach billigen petrochemischen Endprodukten können chemische Umsetzungen im großindustriellem Maßstab nur mit Edukten technischer Qualität durchgeführt werden. Weil in allen Rohölsorten ein natürlicher Anteil an Schwefelverbindungen vorhanden ist, sind auch die Edukte für petrochemische Umsetzungen in geringem Maße verunreinigt. Schwefelverbindungen besitzen unglücklicherweise jedoch ein hohes Potential für die Vergiftung von Edelmetallkatalysatoren [126]. Der monometallische Pt/KL-Katalysator weist eine im Vergleich zu Pt-Re/Al₂O₃-Cl stark erhöhte Schwefelempfindlichkeit auf, so dass die Verwendung von Pt/KL in der petrochemischen Industrie bisher nicht in größerem Maßstab möglich war [127], obwohl die Selektivität im Vergleich zum bisher verwendeten Katalysator um den Faktor sechs bis acht höher ist.

Vaarkamp et al. [128] und McViker et al. [129] kamen aufgrund ihrer Arbeiten zu der Schlussfolgerung, dass die hohe Schwefelsensitivität von Pt/KL durch folgende Ursachen zu erklären ist:

Schwefelverbindungen werden zunächst an der Platinoberfläche chemisorbiert und blockieren so bereits den Zugang von Edukten an die katalytisch aktiven Partikel. Dieser Effekt allein führt jedoch noch nicht zur Vergiftung des Katalysators. Entscheidend ist, dass sich die Wechselwirkung zwischen dem Platin und dem Zeolithgerüst verringert. Die Adsorption von Schwefelverbindungen führt also zu einer erhöhten Mobilität der Platincluster und damit zur Bildung größerer Aggregate. Einerseits sind größere Partikel katalytisch nicht mehr so aktiv wie kleine Cluster, und andererseits sind größere Cluster in der Lage, die Poren der Kanäle in L-

Zeolithen zu blockieren. Wird ein Kanal von beiden Seiten blockiert, so sind katalytisch aktive Zentren für die Eduktmoleküle nicht mehr zugänglich.

Eine Möglichkeit, die Schwefelempfindlichkeit von Edelmetallen zu verringern, liegt in der Modifizierung der elektronischen Eigenschaften [130]. So wird insbesondere bei Katalysatoren, die Lewis-saure Metallionen enthalten, die Elektronendichte auf den Edelmetallatomen durch eine bimetallische Wechselwirkung reduziert [131,132]. Für Pt/KL-Katalysatoren wird eine verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen eine Schwefelvergiftung durch die Zugabe von Eisenionen erreicht.

Dieser Effekt kann auch im Zusammenhang mit der von Sanderson eingeführten mittleren Elektronegativität für Moleküle und Festkörper diskutiert werden [133]. Die Gesamtelektronegativität eines Festkörpers oder eines Moleküls ergibt sich nach dieser Theorie aus dem geometrischen Mittel der Eigenschaften der beteiligten Atome [134]. Bei einem Pt–Fe/KL-Katalysator ist ein Teil der K^+ -Ionen durch Fe^{3+} -Ionen ersetzt worden. Aufgrund der höheren Elektronegativität von Fe, im Vergleich zu K [135], ist die Elektronegativität des gesamten Pt–Fe/KL-Systems, im Vergleich zu Pt/KL höher, und der elektrophile Schwefel chemisorbiert dementsprechend schlechter am bimetallischen Pt–Fe/KL-Katalysator.

Die höhere Schwefelresistenz des bimetallischen Katalysators kann detaillierter durch zwei unterschiedliche Mechanismen erklärt werden, die sich aber nicht gegenseitig ausschließen:

Fe-Ionen (z.B. Fe^{2+}) bewirken eine chemische Verankerung des Platinclusters mit dem Zeolithgerüst, so dass eine erhöhte Mobilität und Aggregation verhindert werden [136,137]. Auf diese Weise wird die Blockade von Kanalabschnitten und der Einschluss von Pt-Clustern vermieden.

Unabhängig davon kann eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen

Schwefelvergiftungen durch das Vorhandensein von bimetallicen Metallpartikeln anstelle von monometallicen Platinclustern erzielt werden. In bimetallicen Katalysatoren bilden sich bei der reduktiven Katalysatoraktivierung zunächst ebenfalls nur Edelmetallpartikel. Ein Edelmetallcluster ist aber in der Lage, die Dissoziation von H_2 -Molekülen zu bewerkstelligen. Im Gegensatz zu H_2 ist atomarer Wasserstoff dazu befähigt, Fe^{3+} oder Fe^{2+} zu metallischem Fe zu reduzieren, wobei es zur Bildung von Partikeln aus einer Eisen-Edelmetall-Legierungen kommt [138].

In monometallicen Fe-Zeolithen ist die Dissoziation zu H-Atomen nicht möglich, so dass die Reduktion von Fe-Ionen bis zum metallischen Eisen unmöglich ist. Aufgrund der Stabilisierung von Fe-Ionen durch das Zeolithgerüst [139] ist eine Reduktion des Eisens bis zum metallischen Zustand im Vergleich zu großen Fe_3O_3 -Partikeln erheblich erschwert und erst unter Verwendung von sehr starken Reduktionsmitteln wie Na-Dampf oder NaN_3 möglich [140].

In einer Arbeit von Zheng et al. [141] wurde der Einfluss von coimprägniertem Eisen auf die Zersetzung von $cis-Pt(NH_3)_2Cl_2$, sowie die anschließende Dispersion des Platins untersucht. Mittels XPS konnte gezeigt werden, dass Pt^{2+} -Ionen bei der Calcinierung im Inneren der Zeolith-Kristalle angereichert werden, während Fe^{3+} auf der Kristalloberfläche angehäuft wird. Es konnte auch gezeigt werden, dass im Fall von reduzierten Pt-Fe/KL-Katalysatoren die Elektronendichte auf den Platinatomen aufgrund eines partiellen Ladungstransfers von Pt zu Fe niedriger ist als es bei Pt/KL der Fall ist. Durch katalytische Messungen wurde bestätigt, dass bimetalliche Pt-Fe/KL-Katalysatoren sowohl eine höhere katalytische Aktivität besitzen, als auch gegen Schwefelvergiftungen unempfindlicher als monometalliche Pt/KL-Katalysatoren sind. Die Reduktion von Eisen in Pt-Fe/KL fand im Vergleich zu Fe/KL in erhöhtem Maß statt, es war aber nicht möglich zu entscheiden, ob die Reduktion auf der Stufe von Fe^{2+} endet, oder ob auch metallisches Eisen entsteht.

Die Mößbauerspektroskopie ist eine sehr empfindliche Methode bei der Bestimmung

der Oxidationsstufe und der Bindungsverhältnisse von Fe. Eine wichtige Größe bei der Beschreibung von Mößbauerspektren ist die chemische Isomerie-Verschiebung, wie sie von Kistner und Sunyar [142] zum ersten mal 1960 eingeführt wurde. Sie hängt stark von der formalen Oxidationsstufe des Fe ab. Als Standard wird oft metallisches α -Fe verwendet.

Im allgemeinen findet man in der Literatur Isomerieverschiebungen von 0,3 – 0,4 mm s⁻¹ für Fe³⁺-Ionen, und für Fe²⁺ werden meistens Werte zwischen 0,7 und 1,5 mm s⁻¹ angegeben. Woo et al. [143] geben für ein PtFe-System 0,11 – 0,16 mm s⁻¹ an, und Kajcocs et al. [144] berichteten von 0,07 mm s⁻¹ für legierte PtFe-Partikel in Zeolithen. Bei diesen Werten handelt es sich um typische Isomerieverschiebungen für PtFe-Legierungen.

Es wird in der Literatur jedoch eine kontroverse Diskussion bezüglich der Interpretation von Doublett-Signalen mit einer Isomerie-Verschiebung von 0,3 mm s⁻¹ und einer Quadrupolaufspaltung von 0,6 – 1,0 mm s⁻¹ geführt. Diese Signale werden bei vielen Katalysatoren gefunden, die ein Edelmetall der Gruppe VIII und Eisen enthalten. Diese Mößbauerparameter werden traditionell High-Spin-Fe³⁺ zugeordnet. Dies wird von zahlreichen Autoren [139, 145–150] unterstützt. Andere Autoren wie Garten [151], Lam und Garten [152], Vannice et al. [153] sowie Garten und Sinfelt [154] sind der Meinung, dass diese Mößbauersignale nullwertigen Fe-Atomen auf der Oberfläche von Pt-Fe-Legierungspartikeln zuzuordnen sind. Sie beziehen sich dabei auf die chemischen Eigenschaften der Katalysatoren. So gibt es z.B. in den Fällen von Rh-Fe/NaY [156,156] und Pd-Fe/NaY [138] aus chemischen Charakterisierungsmethoden Hinweise darauf, dass ein Teil des Eisens bis zum metallischen Zustand reduziert wird. Das Fe⁰ bildet mit dem Edelmetall eine Legierung, während das verbleibende Eisen von der Oxidationsstufe +3 zur Oxidationsstufe +2 reduziert wird. Lam und Garten nehmen an, dass die Ursache für die ungewöhnlich hohen Isomerieverschiebungen bei sehr kleinen PtFe-Partikeln darin liegt, dass bei Fe-Atomen an der Oberfläche die Elektronendichte niedriger als

im Inneren eines großen Partikels ist. Tabelle 6.1 enthält eine Zusammenfassung über die Mößbauerparameter aus der Literatur, die PtFe-Legierungen zugeordnet werden. Die Zuordnung von Mößbauerparametern zu PtFe-Legierungen oder Fe³⁺ wird zusätzlich noch dadurch erschwert, dass metallische Fe-Phasen in Abhängigkeit vom Fe/Pt-Verhältnis, Trägermaterial und Temperatur zu Mößbauer-Doubletts oder Sextetts führen.

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Mößbauerparameter von PtFe-Phasen

Probe	IS [mm s ⁻¹]	QS [mm s ⁻¹]	HF [Tesla]	T [K]	Ref.
PtFe / NaY	0,31	0,55		295	[157]
PtFe / SiO ₂	0,28	0,46		295	[149]
Pt-Fe-Legierung	0,29 – 0,32		28,8 – 31,0	300	[158]
PtFe / SiO ₂	0,11 – 0,16	0,22 – 0,32		523	[143]
PtFe / SiO ₂	0,30	0,43		295	[129]
PtFe-Katalysator	0,348			295	[160]
Pt-Fe	0,28 – 0,51			298	[161]

IS: Isomerieverschiebung, QS: Quadrupolaufspaltung, HF: Hyperfeinaufspaltung,

T: Temperatur

Ausgehend von den Erfahrungswerten der Mößbauerspektroskopie erscheint es ungewöhnlich, dass Signale mit einer Isomerie-Verschiebung von ungefähr 0,3 mm s⁻¹ nullwertigem Fe in FePt-Legierungen zugeordnet werden können. Andererseits ist unter chemischen Aspekten nicht zu verstehen, dass unter den Bedingungen der reduktiven Aktivierung eines Katalysators größere Mengen Fe³⁺ stabilisiert werden. Dies wäre um so erstaunlicher, wenn man bedenkt, dass in der Anwesenheit von Edelmetallclustern die Reduktion von Eisen vereinfacht ist. Die beiden

Interpretationen der Isomerie-Verschiebungen sind widersprüchlich, und es erscheint wünschenswert, den Oxidationszustand von Fe mit Hilfe einer weiteren Technik neben der Mößbauerspektroskopie zu untersuchen.

Mit sehr empfindlichen SQUID-Magnetisierungsmessungen ist es möglich, Informationen über die magnetischen Eigenschaften einer Probe zu erlangen. Insbesondere kann zwischen diamagnetischen, paramagnetischen, antiferromagnetischen und ferromagnetischen Phasen unterschieden werden. Bei Katalysatoren auf Zeolithbasis wird der diamagnetische Anteil nahezu vollständig durch das Zeolithgerüst dominiert und sollte dem Diamagnetismus von SiO_2 entsprechen. Eisen hingegen besitzt bei allen üblichen Oxidationstufen (0, +2, +3) mindestens ein ungepaartes Elektron, so dass abhängig von der Oxidationsstufe und Dispersion des Fe entweder paramagnetisches, antiferromagnetisches oder ferromagnetisches Magnetisierungsverhalten vorliegen. Ferromagnetismus wird bei metallischem Eisen und vielen Eisenlegierungen gefunden, währenddessen sind Fe(II)- und Fe(III)-oxide oft antiferromagnetisch (z.B. Fe_xO oder $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), manchmal aber auch ferromagnetisch (z.B. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen von weniger als 260 K [162]). Aufgrund fehlender Wechselwirkungen der Spins untereinander wird bei isolierten Fe-Ionen paramagnetisches Verhalten gefunden. Bei ferromagnetischen Proben können Eigenschaften wie die Sättigungsmagnetisierung, remanente Magnetisierung oder das Koerzitivfeld zu einer detaillierten Charakterisierung herangezogen werden.

Außer im Falle des Diamagnetismus wird der Magnetismus durch ungepaarte Elektronen verursacht. Das magnetische Verhalten eines eisenhaltigen Zeolithen kann deshalb auch mit Hilfe der ESR-Spektroskopie untersucht werden. Zheng et al. [141] führten derartige Messungen aus. Nachteilig bei der ESR-spektroskopischen Bestimmung der Magnetisierung ist allerdings die Abhängigkeit der Signalintensität von Relaxationsvorgängen, die ihrerseits manchmal temperatur- oder sogar feldabhängig sind. Die breiten Linien des Eisens verursachen zusätzlich Probleme

bei der Detektion, da die maximale Modulationsamplitude von CW-EPR-Spektrometern erheblich kleiner als die Linienbreite ist. Die Empfindlichkeit der EPR ist deshalb sehr gering. Eine weitere Ursache für mögliche Fehlinterpretationen von EPR-Signalintensitäten beruht auf unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten für EPR-Übergänge, je nachdem, in welcher geometrischer Umgebung sich ein Fe^{3+} -Kation befindet. Es handelt sich dabei um "verbotene" Übergänge mit geringer Signalintensität.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Daten aus Mößbauer-spektroskopischen Messungen und SQUID-Magnetisierungsmessungen miteinander zu vergleichen, um Rückschlüsse auf die Frage zu ziehen, wie Fe und Pt sich in bimetallicen Pt-Fe/KL-Katalysatoren gegenseitig beeinflussen. Die Antwort auf diese Frage ist entscheidend, um zu den Mechanismus der hohen Schwefelresistenz des bimetallicen Katalysators zu verstehen.

6.2 Experimentelle Details

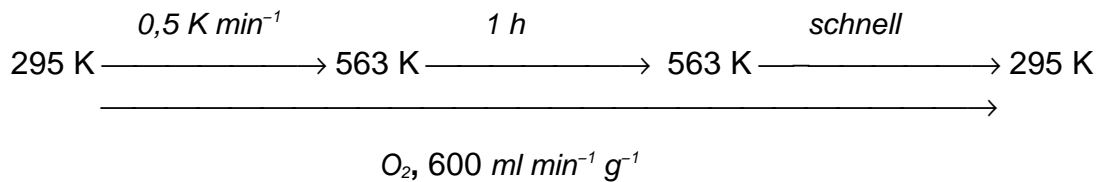
Darstellung von $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [163]:

30 mg ^{57}Fe (Chemotrade, Anreicherung 95,85%) wurden in 5 ml konzentrierter HNO_3 aufgelöst. Die Lösung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ wurde eingedampft, wobei jedoch darauf geachtet wurde, dass der Eindampfvorgang nicht bis zur vollständigen Trockene fortgesetzt wurde, um zu verhindern, dass sich wasserunlösliche Eisenoxide oder -hydroxide bilden. Der Rückstand wurde in einer entsprechenden Menge Wasser gelöst, so dass eine 0,0107 mol/l $^{57}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit einem pH-Wert von ~ 3 erhalten wurde.

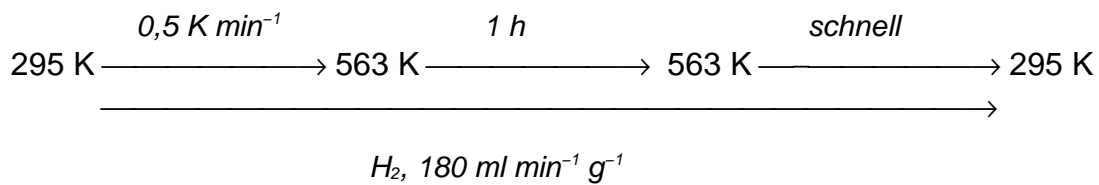
Darstellung von Fe/KL und Pt-Fe/KL [141]:

Platingehalt: 1% (Gew.); Eisengehalt: 0,3% (Gew.); Imprägnation

Calcinierung:



Reduktion:



6.3 Resultate

6.3.1 Calciniertes Fe/KL und Pt-Fe/KL

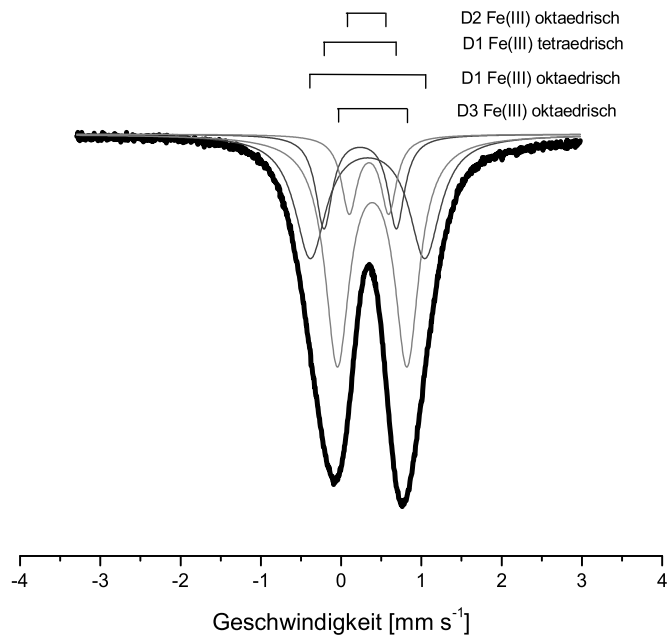
Mößbauermessungen an einer calcinierten Pt-Fe/KL-Probe wurden bei 295 K und 78 K durchgeführt (Abbildung 6.1 und Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Mößbauerparameter von calciniertem 1,0% Pt-0,3% Fe/KL bei 78 K und 295 K und die Zuordnung der Signale (D: Doublett; IS: Isomerieverschiebung, QS: Quadrupolaufspaltung)

	78 K			295 K		
	IS	QS	Fläche	IS	QS	Fläche
	[mm s ⁻¹]	[mm s ⁻¹]	[%]	[mm s ⁻¹]	[mm s ⁻¹]	[%]
D1 Fe (III) tetraedrisch	0,23	1,47	1,03	0,24	0,90	12,86
D1 Fe (III) oktaedrisch	0,45	0,91	28,74	0,33	1,43	31,56
D2 Fe (III) oktaedrisch	0,46	1,33	47,93	0,35	0,49	9,99
D3 Fe (III) oktaedrisch	0,46	0,57	22,30	0,39	0,87	45,59

Bei beiden Temperaturen wurden vier Doublettsignale detektiert, von denen ein Doublett tetraedrisch koordiniertem Fe³⁺ und die anderen drei Doubletts oktaedrisch koordiniertem Fe³⁺ zugeordnet werden können.

a)



b)

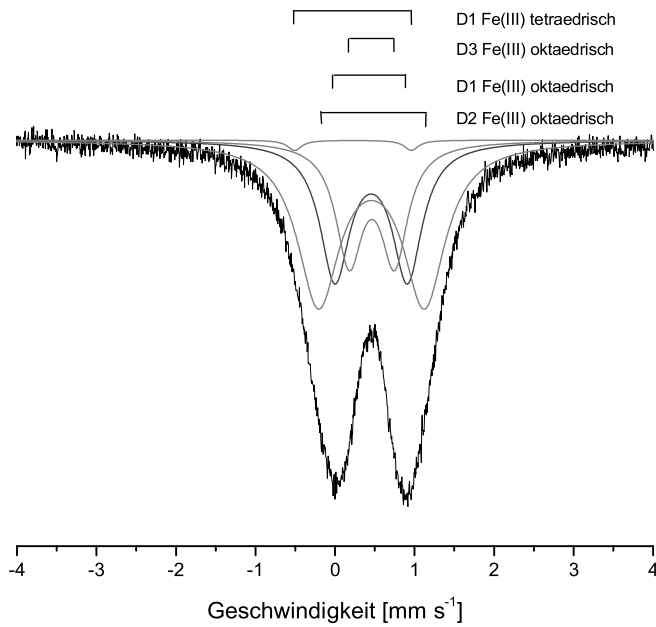


Abbildung 6.1: Mößbauerspektren von calciniertem 1,0% Pt-0,3% Fe/KL bei 295 K (a) und 78 K (b).

Magnetisierungsmessungen von calcinierten Fe/KL- und Pt-Fe/KL-Proben in Abhängigkeit der Temperatur wurden bei konstantem Feld durchgeführt. Weil kommerziell erhältliche Zeolithe immer kleine Mengen an Eisenverunreinigungen enthalten, wurden Magnetisierungsmessungen auch an unbehandeltem KL durchgeführt.

Bei allen oben aufgeführten Proben wird das magnetische Verhalten im wesentlichen durch den Paramagnetismus dominiert. Aber es treten noch zusätzliche Beiträge von anderen Formen des Magnetismus auf.

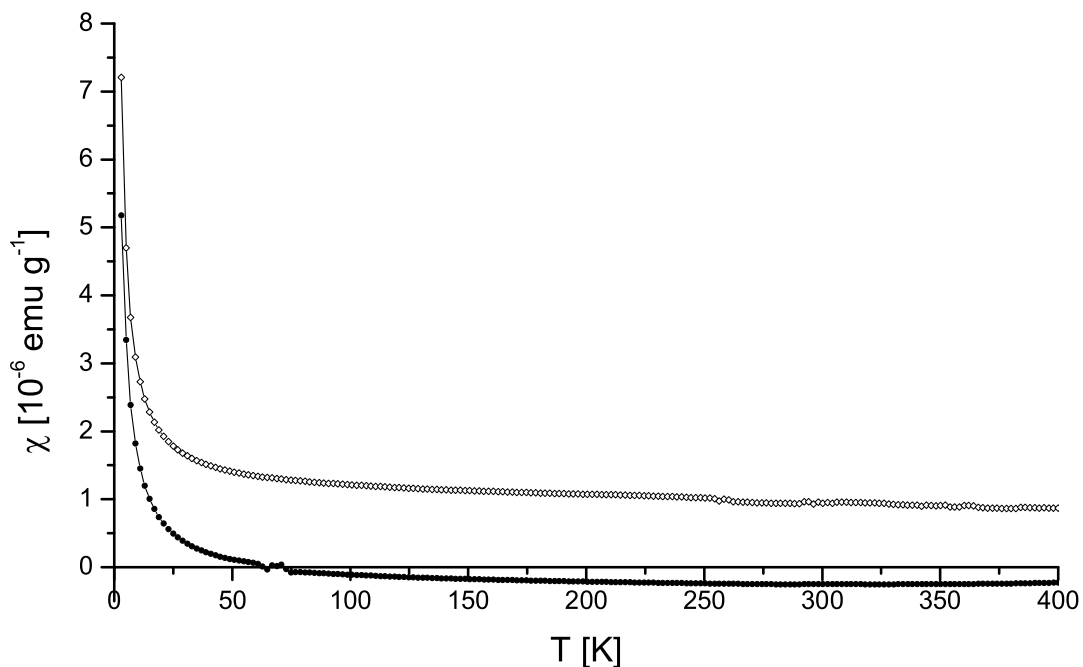


Abbildung 6.2: SQUID-Magnetisierungsmessungen der Suszeptibilität von unbehandeltem KL bei einem Feld von 1000 Oe (◇) und 10000 Oe (●). Der Versatz ist auf eine ferromagnetische Verunreinigung zurückzuführen.

Beim Vergleich von Suszeptibilitäten aus SQUID-Messungen bei 1000 Oe und 10000 Oe ist bei allen calcinierten Proben und unbehandeltem KL-Zeolith ein deutlicher Versatz der $\chi(T)$ -Kurven zu beobachten (exemplarisch bei KL in

Abbildung 6.2 dargestellt). Die Magnetisierung M und Suszeptibilität χ hängen über das äußere Magnetfeld H folgendermaßen zusammen: $\chi=M/H$. Weil mit Ausnahme des Ferromagnetismus bei allen Formen des Magnetismus M wiederum proportional zu H ist, sollten die $\chi(T)$ -Kurven unabhängig von dem Magnetfeld H sein. Da dies nicht erfüllt ist, muss auf das Vorhandensein eines ferromagnetischen Beitrags geschlossen werden. Aus dem Versatz der $\chi(T)$ -Kurven kann die ferromagnetische Sättigungsmagnetisierung von 7,5 ppm (bezogen auf die Masse des KL-Zeolithen und die Sättigungsmagnetisierung des α -Fe von 220 emu g^{-1}) der Sättigungsmagnetisierung von metallischem α -Fe abgeschätzt werden. Da bei Fe/KL und Pt-Fe/KL ein ähnlicher ferromagnetischer Beitrag gefunden wird, muss diese Eigenschaft auf eine ferromagnetische Verunreinigung des Ausgangsmaterials und nicht auf eingeführtes Fe zurückgeführt werden. Sie wird im folgenden deshalb nicht weiter betrachtet.

Die Suszeptibilitäten von KL, Fe/KL und Pt-Fe/KL wurden an die theoretisch zu erwartende Abhängigkeit $\chi(T)=C/T+\chi_{\text{dia}}+M_{\text{sätt}}/H$ angepasst, wobei C/T den paramagnetischen Anteil gemäß dem Curie-Gesetz (C : Curie-Konstante, T : Temperatur) darstellt und der ferromagnetische Anteil mit $M_{\text{sätt}}/H$ repräsentiert wird. Die diamagnetische Suszeptibilität χ_{dia} erhält man bei unbehandeltem KL mit $-37,6 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$, was in guter Übereinstimmung mit der für SiO_2 zu erwartenden diamagnetischen Suszeptibilität von $-29,6 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$ ist. Im vorliegenden Fall sind die Diamagnetische Suszeptibilität χ_{dia} ($0,63 \cdot 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$) und $M_{\text{sätt}}/H$ ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$ bei 1000 Oe bzw. $0,15 \cdot 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$ bei 10000 Oe) von etwa gleicher Größenordnung. Tabelle 6.3 enthält die Curiekonstanten für calciniertes Fe/KL und Pt-Fe/KL, sowie die daraus folgenden effektiven magnetische Momente p_{eff} für Fe-Ionen. Bei Fe^{3+} -Ionen wird p_{eff} aus der Curiekonstante erhalten und ist nur etwa halb so groß wie der theoretisch zu erwartende Wert von $5.9 \mu_{\text{B}}$ ($\mu = g \cdot [s(s+1)]^{1/2} \mu_{\text{B}}$).

Table 6.3

Magnetische Parameter der untersuchten Proben (C: Curie-Konstante, χ_{dia} : diamagnetische Suszeptibilität, $M_{\text{sätt}}$: ferromagnetische Sättigungsmagnetisierung, H: Magnetfeld, p_{eff} : effektives magnetisches Moment, M_{rem} : remanente Magnetisierung, H_{koerz} : koerzitiv Feld).

	unbehandelt		calciniert		reduziert	
	KL	Fe/KL	Pt-Fe/KL	Fe/KL	Pt-Fe/KL	
C [emu K mol ⁻¹]	(a)	0,72(c)	0,94(c)	0,88(d)	1,08(d)	
p_{eff} [μ_B]	–	2,39	2,73	2,64	2,93	
M_{sat} [emu mol ⁻¹]	–	–	–	1543(d)	6447(d)	
$M_{\text{sätt}}/M_{\text{sätt}}(\text{bulk})$ bei 50 K	$7,5 \cdot 10^6$ (b,e)	$7,5 \cdot 10^6$ (b,e)	$7,5 \cdot 10^{-6}$ (b,e)	0,13(e)	0,34(f)	
M_{rem} [emu mol ⁻¹] bei 50 K	–	–	–	375	2600	
H_{koerz} [Oe] at 50 K	–	–	–	300	750	
χ_{dia} [emu g ⁻¹]	$-0,62 \cdot 10^{-6}$ (g)	(g)	(g)	(g)	(g)	

a) Die Curie-Konstante von unbehandeltem KL-Zeolith beträgt $C=2 \cdot 10^{-5}$ emu K g⁻¹ (bezogen auf die gesamte Probenmasse). Dies entspricht 0,32 mg Fe pro g Zeolith.

b) $M_{\text{sätt}}$ wurde aus dem Versatz $\chi(T)$ -Kurven bei 1000 Oe und 10000 Oe berechnet. Bei unbehandelten und bei calcinierten Proben bezieht sich diese Eigenschaft auf die gesamte Masse der Probe weil sie eine Eigenschaft der Eisenverunreinigungen ist und deren genaue Menge unbekannt ist.

c) Anpassung der experimentellen Ergebnisse mit $\chi(T)=C/(T-\Theta)+\chi_{\text{dia}}+M_{\text{sätt}}/H$ ($M_{\text{sätt}}$ wurde wie in b) bestimmt)

d) Anpassung der experimentellen Ergebnisse mit $M(H)=M_{\text{sätt}}+H \cdot C/T$ (für $H>10000$ Oe)

e) bezogen auf 12286 emu mol⁻¹ für bulk α -Eisen [169]

f) bezogen auf 19100 emu mol⁻¹ für bulk PtFe (1:1 atomares Verhältnis)

g) bezogen auf die gesamte Zeolith-Masse und für alle Proben als konstant angenommen

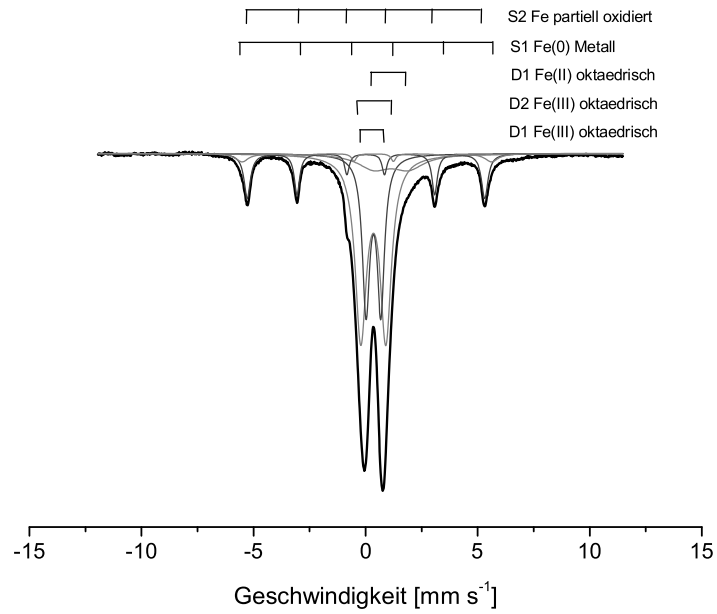
6.3.2 Reduziertes Fe/KL

Die Mößbauerspektren von reduzierten Fe/KL-Proben wurden bei 295 K und 78 K aufgenommen (Abbildung 6.3). In Tabelle 6.4 sind die aus Simulationen erhaltenen Mößbauerparameter und deren Zuordnung zu Fe-Spezies zusammengefasst.

Doublets von mindestens zwei oktaedrisch koordinierten Fe³⁺-Spezies (unterschiedliche Verzerrung der Oktaedergeometrie) wurden in den Mößbauerspektren gefunden. Im Rahmen der ersten Messung bei Raumtemperatur wurden noch oktaedrisch koordinierte Fe²⁺-Ionen gefunden, die bei späteren Messungen, sowohl bei 295 K, als auch bei 78 K nicht mehr wieder gefunden wurden. Offensichtlich waren die Zellen nicht völlig dicht verschlossen, so dass Fe²⁺ allmählich zu einer neuen teiloxidierten Phase, mit einer Oxidationsstufe zwischen +2 und +3 bezüglich des Fe, oxidiert wurde. Die Parameter dieser neuen Phase liegen zwischen denen des Fe und Fe₃O₄. Sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 78 K enthalten die Mößbauerspektren ein Sextett mit einer Isomerie-Verschiebung von 0,12 mm s⁻¹ bei 78 K bzw. 0,0 mm s⁻¹ bei 295 K, das eindeutig metallischem Fe zuzuordnen ist. Findet ein Übergang vom Ferromagnetismus zum Superparamagnetismus statt, so würde man statt dem Hyperfeinsextett aufgrund der Ausmittelung der magnetischen Wechselwirkung ein Quadrupol-Doublett beobachten [168]. Weil dies jedoch nicht der Fall ist, kann daraus geschlossen werden, dass auch bei Raumtemperatur im Zeitfenster der Mößbauermessung von 10⁻⁸ s noch keine Rotationen der metallischen Eisenteilchen stattfinden.

Pt-Fe/KL

a)



b)

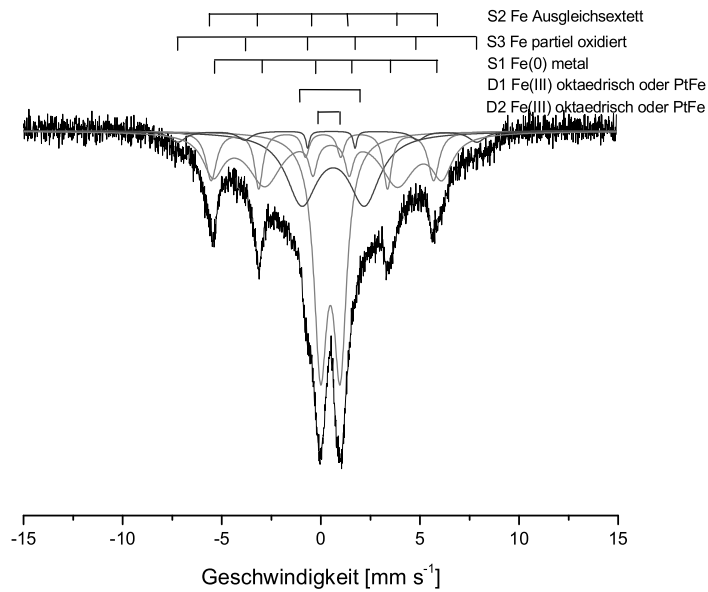


Abbildung 6.3: Mößbauerspektren von calciniertem 0,3% Fe/KL bei 295 K (a) und 78 K (b) .

Tabelle 6.4: Mößbauerparameter von reduziertem 0,3% Fe/KL bei 78 K und 295 K und die Zuordnung der Signale

	78 K				295 K			
	IS	QS	HF	Fläche	IS	QS	HF	Fläche
	[mm s ⁻¹]	[mm s ⁻¹]	[T]	[%]	[mm s ⁻¹]	[mm s ⁻¹]	[T]	[%]
D1 Fe (III) oktaedrisch	0,46	0,91		21,96	0,37	1,12		45,94
D2 Fe (III) oktaedrisch	0,59	2,69		33,93	0,37	0,66		25,92
D3 Fe (II) oktaedrisch					1,14	1,55		10,20
S1 Fe (0) Metall	0,12	-0,0004	34,3	9,38	0,01	0,01	32,9	13,90
S2 Fe partiell oxidiert	0,54	-0,10	47,4	7,84	0,21	-0,31	34,6	4,04
S2 Fe(III) Ausgleichssexstet	0,46	-0,01	39,6	26,89				

D: Doublett, S: Sextett, IS: Isomerieverschiebung, QS: Quadrupolaufspaltung, HF: Hyperfeinaufspaltung

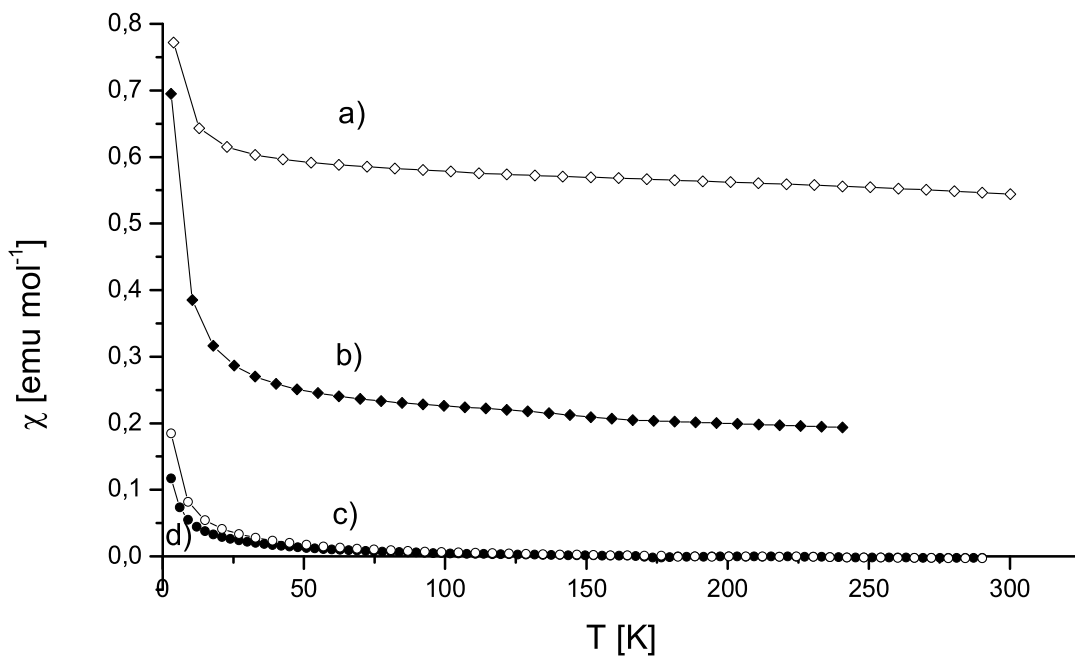
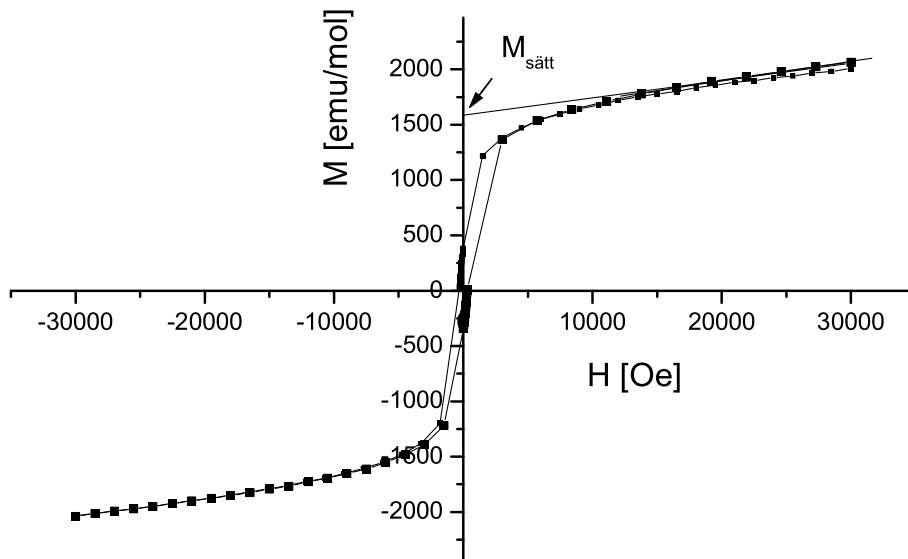


Abbildung 6.4: SQUID-Messungen der Suszeptibilität von: a) 1% Pt-0,3% Fe/KL reduziert, b) 0,3% Fe/KL reduziert, c) 1% Pt-0,3% Fe/KL calciniert, d) 0,3% Fe/KL calciniert. Die abgebildeten Ergebnisse wurden erhalten, indem bei eingeschaltetem Magnetfeld auf 3 K gekühlt wurde und anschließend beim Aufwärmen das magnetische Moment gemessen wurde.

SQUID-Magnetisierungsmessungen wurden in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Feld (Abbildung 6.4, Tabelle 6.3) oder in Abhängigkeit des Magnetfeldes bei konstanter Temperatur (Abbildung 6.5) gemessen. Die Magnetisierung von reduziertem Fe-KL-Zeolith und vor allem vom reduzierten Pt-Fe/KL-Katalysator (siehe nächstes Unterkapitel) ist erheblich höher als bei den calcinierten Proben und kann aufgrund der Tatsache, dass nur eine sehr kleine Hystereseschleife vorhanden ist (Abbildung 6.5), im wesentlichen als superparamagnetisch beschrieben werden.

a)



b)

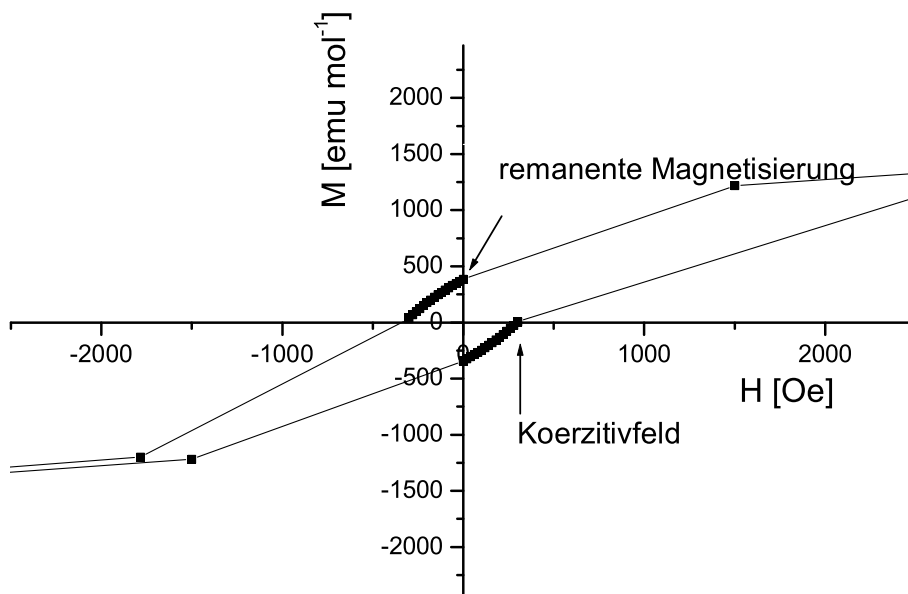
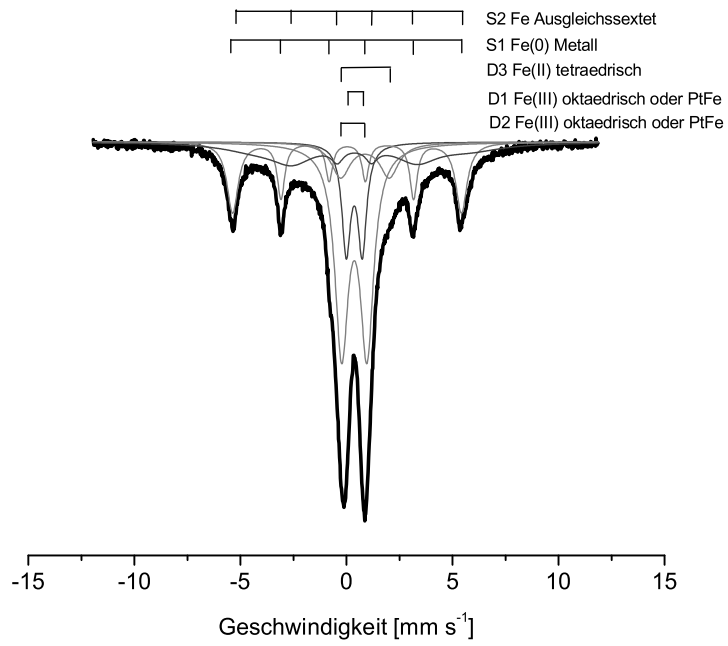


Abbildung 6.5: Molare Magnetisierung von 0,3% Fe/KL (bezogen auf die molare Fe-Menge) in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei 50 K für den gesamten Messbereich (M_{sat} : Sättigungsmagnetisierung) (a) und ein vergrößerter Ausschnitt (b).

6.3.3 Reduzierter Pt-Fe/KL-Katalysator

Mößbauermessungen wurden bei 295 K und 78 K durchgeführt (Abbildung 6.6, Tabelle 6.5). SQUID-Magnetisierungsmessungen an reduzierten Pt-Fe/KL-Katalysatoren wurden wie bei reduzierten Fe/KL-Proben sowohl bei konstantem Magnetfeld und variabler Temperatur (Abbildung 6.4, Tabelle 6.3), als auch bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von dem Magnetfeld (Abbildung 6.7) durchgeführt. Das magnetische Verhalten wird ebenfalls durch den Superparamagnetismus dominiert. Daneben ist in der Probe noch eine kleine Menge an ferromagnetischen Teilchen vorhanden, wie an der kleinen Hystereseurve

a)



b)

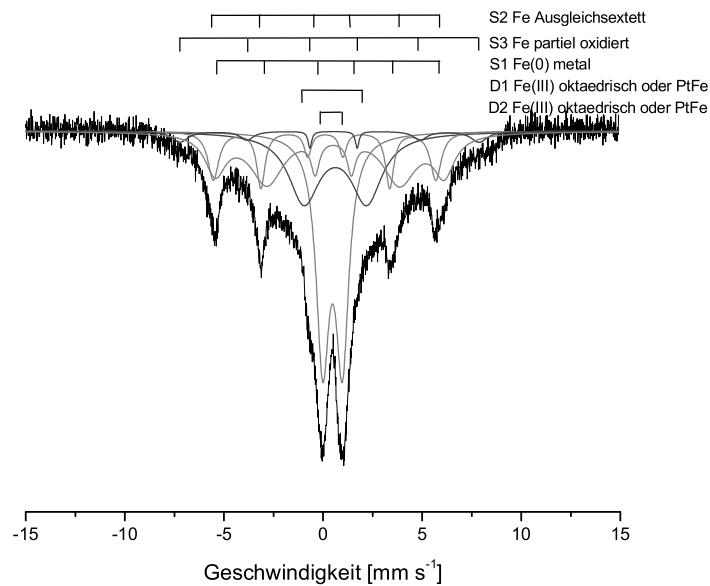


Abbildung 6.6: Mößbauerspektren von reduziertem 1%Pt-0,3% Fe/KL bei 295 K (a) und 78 K (b) (IS: Isomerie-Verschiebung).

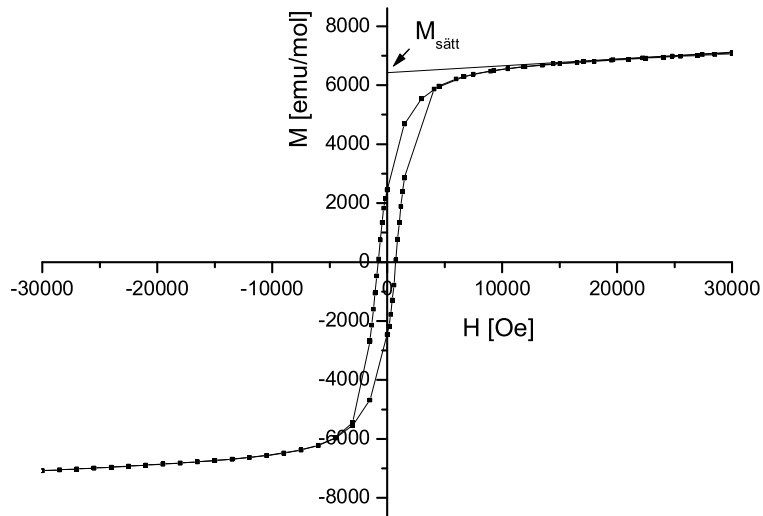
Pt-Fe/KL

Tabelle 6.5: Mößbauerparameter von reduziertem 1% Pt– 0,3% Fe/KL bei 78 K und 295 K und die Zuordnung der Signale (D: Doublett, S: Sextett)

	78 K				295 K			
	IS	QS	HF	Fläche	IS	QS	HF	Fläche
	[mm s ⁻¹]	[mm s ⁻¹]	[T]	[%]	[mm s ⁻¹]	[mm s ⁻¹]	[T]	[%]
D1 Fe (III) oktaedrisch oder Fe(0) in FePt	0,48	0,99		30,79	0,37	0,75		12,88
D2 Fe (III) oktaedrisch oder Fe(0) in FePt	0,62	3,16		22,91	0,37	1,19		38,11
D3 Fe (II) tetraedrisch					0,88	2,29		8,96
S1 Fe (0) Metall	0,10	-0,04	34,9	12,52	0,03	-0,01	33,5	20,39
S2 Fe partiell oxidiert	0,43	-0,21	46,9	3,82				

erkennbar ist. Zu beachten ist aber, dass die Sättigungsmagnetisierung von bimetallichen Pt-Fe/KL-Katalysatoren etwa vier mal so hoch ist, wie beim monometallichen Fe/KL-Zeolith. In geringen Maß werden auch die remanente Magnetisierung und das Koerzitivfeld erhöht. Dies zeigt, dass die Zugabe von Pt die magnetischen Eigenschaften erheblich verändert.

a)



b)

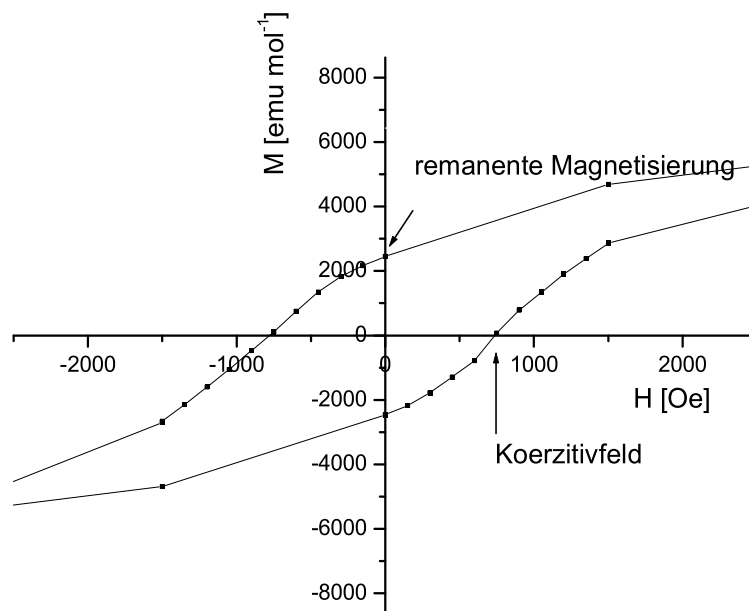


Abbildung 6.7: Molare Magnetisierung von 1.0%Pt-0,3%Fe/KL (bezogen auf die molare Fe-Menge) in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei 50 K für den gesamten Messbereich ($M_{\text{sätt}}$: Sättigungsmagnetisierung) (a) und ein vergrößerter Ausschnitt (b).

6.4 Diskussion

Mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie und Messungen der Magnetisierung wurde der Zustand von Fe in Fe/KL bzw. Pt-Fe/KL-Katalysatoren, im calcinierten und reduzierten Zustand, untersucht. Von besonderem Interesse ist die gegenseitige Beeinflussung von Fe und Pt, um zu verstehen, durch welchen Mechanismus Fe die Schwefelempfindlichkeit des Katalysators verringert wird.

Calcinierte Fe/KL und Pt-Fe/KL-Proben

Bei der Calcinierung von Pt-Fe/KL-Katalysatoren findet eine thermische Zersetzung des durch Imprägnation in den Zeolithen eingebrachten cis-Pt(NH₃)₂Cl₂ statt. Einige Autoren berichten, dass im Rahmen der thermischen Zersetzung frei werdende NH₃-Liganden sich an Lewis-saure Stellen jeglicher Art im Zeolithen anlagern können, und dann Ionen wie Pt²⁺ zu elementaren Pt [164,165] oder Fe³⁺ [141,166] zu Fe²⁺ reduzieren. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Mößbauer-Messungen an calciniertem Pt-Fe/KL wurde die für Fe²⁺ typische Isomerieverschiebung nicht vorgefunden, so dass hier kein Hinweis für eine Reduktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺ gefunden wurde. Zheng et al. [141] verglichen die Intensität des EPR-Signals bei $g=2,3$ nach der Calcinierung von Fe/KL und Pt-Fe/KL und interpretierten die höhere Signalintensität bei Pt-Fe/KL, im Vergleich zu Fe/KL als Indiz für die Reduktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺. Als Begründung wurde aufgeführt, dass bei der Reduktion Fe²⁺-Fe³⁺-Mischphasen gebildet werden und die ferromagnetische bzw. antiferromagnetische Kopplung zwischen den Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen sehr stark sei. SQUID-Magnetisierungsmessungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zeigen, dass das effektive magnetische Moment pro Fe-Atom beim bimetallicen Katalysator mit 2,7 μ_B in der Tat etwas größer ist als bei monometallicen Fe/KL-Proben, die ein effektives magnetisches Moment von 2,0 μ_B aufweisen. Auf der anderen Seite werden jedoch bei der Mößbauerspektroskopie nur Isomerieverschiebungen gefunden, die für Fe³⁺ typisch sind. Eine bessere Erklärung für das höhere effektive magnetische Moment liefert deshalb die Beimischung von

Bahnmoment des Pt zu dem Spinmoment der ungepaarten Elektronen des Fe. Aufgrund der mehr als halb gefüllten d-Schale wird $g > g_e$ erhalten (g : g -Faktor, $g_e = 2,0023$ g -Faktor des freien Elektrons) und aufgrund der Abhängigkeit des effektiven magnetischen Moments vom g -Faktor ($\mu = g \cdot [s(s+1)]^{1/2} \mu_B$; μ : effektives magnetisches Moment, s : Elektronenspin, μ_B : Bohrsches Magneton) erhält man bei Pt-Fe/KL ein höheres effektives magnetisches Moment als bei Fe/KL. Letztlich widerlegen die Ergebnisse dieser Arbeit jedoch auch nicht, dass während der Calcinierung in situ Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird. Es ist denkbar, dass Fe^{2+} -Ionen, die durch Autoreduktion entstanden sind, während der Calcinierung zu Fe^{3+} zurück oxidiert werden. Die versehentliche Oxidation von Fe^{2+} -Ionen in Mößbauerprobenzellen, die nicht vollständig dicht waren, bestätigt die hohe Empfindlichkeit von Fe^{2+} -Ionen gegenüber Sauerstoff.

Die Anpassung der theoretischen Suszeptibilität an die experimentellen Suszeptibilitäten von calciniertem Fe/KL, Pt-Fe/KL und unbehandeltem KL wurde unter Berücksichtigung von paramagnetischen, diamagnetischen und ferromagnetischen Beiträgen durchgeführt und führte nur bei KL zu einem zufriedenstellenden Ergebnis. Aus der Curie-Konstante wurden Werte für die effektiven magnetischen Momente von Fe^{3+} berechnet, die um den Faktor 2 kleiner sind als der theoretisch zu erwartende Wert von $5,9 \mu_B$ für High-Spin- Fe^{3+} . Das magnetische Moment von Low-Spin- Fe^{3+} -Ionen ist zwar kleiner als das von High-Spin- Fe^{3+} , allerdings kommen in Zeolithen nur Liganden mit schwachem Ligandenfeld wie H_2O , Hydroxid oder Sauerstoffatome aus dem Zeolithgerüst in Frage, so dass exklusiv der High-Spin-Zustand von Fe^{3+} möglich ist [65]. Das reduzierte magnetische Moment muss aus diesem Grund die Ursache einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen einem Teil der Fe^{3+} -Ionen sein. Das häufigste antiferromagnetische Eisenoxid ist $\alpha-Fe_2O_3$ (Hämatit). Bei der Mößbauerspektroskopie führt eine antiferromagnetische Kopplung zwischen Fe-Atomen zu einer zusätzlichen Aufspaltung der Energieniveaus, so dass ein Hyperfeinsextett charakteristisch für $\alpha-Fe_2O_3$ sein sollte. Ein für $\alpha-Fe_2O_3$

charakteristisches Sextett wurde aber nicht gefunden. Andererseits hängt die Lebensdauer eines Elektronenspinzustandes von der Partikelgröße ab. Bei Partikeln mit Durchmessern von weniger als 7,5 nm ist die Zeit zwischen zwei Elektronen-Spin-Flips kürzer als die Lebensdauer eines angeregten Mößbauerzustandes (10^{-8} s), so dass es zu einer Ausmittelung der magnetischen Hyperfein-Wechselwirkung kommt. Ein Quadrupol-Doublett anstelle eines Hyperfeinsextetts ist deshalb charakteristisch für kleine α -Fe₂O₃ Partikel [168].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei calciniertem Fe/KL und Pt-Fe/KL sämtliches Eisen als Fe³⁺ vorliegt. Ein Teil der Fe³⁺-Ionen zeigt paramagnetisches Verhalten. Offensichtlich befinden sich diese Ionen in den Kanälen des KL-Zeolithen, wo sie nicht miteinander wechselwirken können. Die restlichen Fe³⁺-Ionen sind in antiferromagnetischen Fe-Oxid-Phasen gebunden (möglicherweise α -Fe₂O₃). Aufgrund der kleinen Partikelgrößen wird mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie scheinbar nur paramagnetisches Eisen gefunden. Eisenoxid- und -hydroxidpartikel können auf der Oberfläche von Zeolithkristallen oder als isolierte Partikel während der Imprägnation mit Fe(NO₃)₃-Lösung aufgrund eines zu hohen pH-Wertes ausfallen.

Die letzten Parameter aus den Mößbauerspektren, die hier betrachtet werden sollen, sind die Flächenanteile der einzelnen Signale, die manchmal Aufschluss über die Mengen an unterschiedlichen Fe-Spezies geben können. Da bei der Messung die Absorption von γ -Quanten jedoch rückstossfrei erfolgen muss, kann die Dynamik der Gitterschwingungen die Interpretation der spektralen Flächen erheblich erschweren [168]. So kann die Debye-Temperatur von Atomen an der Oberfläche nur halb so groß sein wie im Inneren eines Festkörpers [168]. Sind die Debye-Temperaturen von unterschiedlichen Fe-Spezies verschieden, so hängt die rückstossfreie Absorptionsrate der γ -Quanten von dem Verhältnis zwischen der Messtemperatur und der Debye-Temperatur ab, und die spektralen Flächen geben somit eher Informationen über die Stärke der Bindung des Mößbaueratoms an die

Matrix als Informationen über die Zusammensetzung der Proben. Trotzdem können die Flächenanteile der Mößbauersignale noch verwendet werden, um die Zusammensetzung einer Probe grob abzuschätzen.

Reduzierte Fe/KL-Proben

Bei reduzierten Fe-KL-Proben wurde, im Vergleich zu den calcinierten Proben, eine stark erhöhte Magnetisierung festgestellt, die auf bei der Reduktion entstandenes metallisches Eisen zurückzuführen ist. Die Magnetisierungsart ist im wesentlichen superparamagnetisch. Es ist überraschend, in monometallischen Fe-KL-Zeolithen metallisches Eisen zu finden, weil allgemein bekannt ist, dass Fe-Ionen in Zeolithen in Abwesenheit von Edelmetallen mit H_2 nicht bis zur Oxidationsstufe 0 reduziert werden können. Der Grund für die erschwerte Reduktion von Fe-Ionen zu metallischem Fe liegt in der Tatsache, dass Fe-Ionen im Innern von Zeolithkristallen durch Sauerstoffatome des Zeolithgerüsts koordiniert werden und dabei so gut stabilisiert werden, dass für eine Reduktion bis zum metallischen Eisen stärkere Reduktionsmittel benötigt werden [140]. Aus diesem Grund kann zwingend geschlossen werden, dass metallisches Eisen entweder auf der Oberfläche der Zeolithkristalle entstanden ist, oder es können sich sogar isolierte metallische Fe-Partikel gebildet haben. Die Entstehung von Fe-Partikeln ist leicht nachzuvollziehen, weil sich während der Imprägnation des Zeolithen mit $Fe(NO_3)_3$ aufgrund eines zu hohen pH-Wertes kolloidale Eisenoxid- oder -hydroxidpartikel abscheiden können. Eisenoxid- und -hydroxidpartikel sind, im Gegensatz zu den durch Koordination stabilisierten Fe-Ionen in den Poren eines Zeolithen, schon mit dem milden Reduktionsmittel H_2 bis zur Oxidationsstufe 0 reduzierbar. Dieser Vorgang ist insbesondere deshalb unvermeidbar, da Zeolithe, die einer sehr sauren Lösung ausgesetzt werden (um die Abscheidung von kolloidalem Eisenoxid und -hydroxid zu verhindern), durch Entfernung von Al aus dem Zeolithgerüst beschädigt werden. Die superparamagnetische Sättigungsmagnetisierung von $1543 \text{ emu mol}^{-1}$ (bezogen auf die molare Menge an Fe) kann mit der Sättigungsmagnetisierung von $12286 \text{ emu mol}^{-1}$ [169] des metallischen α -Fe verglichen werden. So ergibt sich ein Anteil

von 12% an metallischem Fe bezogen auf die gesamte Fe-Menge. Allerdings handelt es sich dabei um eine Näherung, weil die Größe und Kristallstruktur von Eisenpartikeln natürlich auch Einfluss auf die Sättigungsmagnetisierung haben können. Ein Anteil von 12% metallischen Eisens ist in guter Übereinstimmung mit dem aus Mößbauer-Messungen abgeschätzten Anteil (Tabelle 6.4).

Bei Abscheidung von Eisenoxid und -hydroxidpartikeln und der nachfolgenden Reduktion zu metallischen Partikeln fehlt, anders als bei Vorgängen im Innern von Zeolithkäfigen oder -Kanälen, jede räumliche Begrenzung. Durch Sintern kommt es zu einer Vergrößerung der Fe-Teilchen und eine breite Verteilung von Partikelgrößen wird vorgefunden. Einige Partikel erreichen dabei eine Größe, die ausreicht, damit die Teilchen nicht nur bei der Mößbauerspektroskopie sondern auch bei SQUID-Magnetisierungsmessungen ferromagnetisches anstelle von superparamagnetischem Verhalten zeigen. Die kleine Hysterese in den Kurven kommt demzufolge durch eine Überlagerung des Verhaltens von superparamagnetischen und ferromagnetischen Teilchen zustande. Der Vergleich des Koerzitivfeldes mit Literaturwerten [167] für ultrakleine Fe-Partikel mit Oxidschale läßt auf einen Korndurchmesser von 2,5 nm schließen. Neben dem Superparamagnetismus als dominierende magnetische Eigenschaft trägt auch paramagnetisches Verhalten zur Gesamtmagnetisierung bei. Der paramagnetische Beitrag zeigt sich darin, dass die $M(H)$ -Kurve nach dem Erreichen der superparamagnetischen Sättigung bei 10 kOe noch weiter linear ansteigt (Abbildung 6.5). Der paramagnetische Anteil kann Fe^{2+} und Fe^{3+} zugeordnet werden, die auch Mößbauer-spektroskopisch gefunden wurden. Diese Kationen müssen sich in den Kanälen des L-Zeolithen befinden, wo sie nicht so leicht mit anderen Fe-Ionen wechselwirken können und deshalb keine ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Phasen bilden können. Die Menge an paramagnetischen Ionen im Innern der Zeolithkristalle bleibt gegenüber der calcinierten Proben praktisch gleich. Dieser Befund verdeutlicht noch einmal, dass ausschließlich Eisenoxid- und hydroxidpartikel auf der äußeren Oberfläche reduziert werden.

Reduzierter Pt-Fe/KL-Katalysator

Verglichen mit reduziertem Fe/KL-Zeolith ist die Sättigungsmagnetisierung des reduzierten Pt-Fe/KL-Katalysators um den Faktor 4 höher. Mittels Mößbauer-Spektroskopie wurde wiederum gezeigt, dass auch reduziertes Pt-Fe/KL metallische Fe-Partikel enthält, wobei die Menge etwa gleich groß wie bei reduzierten Fe/KL-Proben ist. Dieser Befund stimmt auch mit den Ergebnissen der XPS-Messungen von Zheng et al. [141] überein, nach denen bei reduzierten Pt-Fe/KL-Katalysatoren das Eisen auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle angereichert ist. Platin ist, im Gegensatz dazu, im Inneren der Kristalle angereichert [141], so dass die Entstehung von metallischen Eisenteilchen an der Oberfläche von Zeolithkristallen weitgehend ohne Beeinflussung durch die An- oder Abwesenheit von Platin geschehen sollte. Die erheblich erhöhte Sättigungsmagnetisierung kann deshalb nur damit erklärt werden, dass reduzierte Pt-Fe/KL-Proben noch eine weitere Sorte superparamagnetischer Partikel enthalten. Aufgrund der Zusammensetzung der Proben kommen hierfür nur metallische Pt-Fe-Partikel in Frage. Zheng et al. [141] geben für Pt- oder PtFe-Cluster (die Autoren waren nicht in der Lage zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden) einen durchschnittlichen Durchmesser von 2,1 nm an. Diese kleine Partikelgröße steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis dieser Arbeit, dass sich PtFe-Cluster, sowohl bei SQUID, als auch bei Mößbauermessungen superparamagnetisch und nicht ferromagnetisch verhalten. Die Sättigungsmagnetisierung vom PtFe im Bulkzustand beträgt $19100 \text{ emu mol}^{-1}$ bei einer 1:1 Stöchiometrie [170]. Dieser Wert ist höher als die Sättigungsmagnetisierung vom monometallischen Fe ($12286 \text{ emu mol}^{-1}$) was bereits, wie im Fall der calcinierten Proben, auf Spin-Bahn-Kopplung zwischen Fe und Pt zurückgeführt werden kann [171]. Obwohl der genaue Wert der Sättigungsmagnetisierung von der unbekanntem Stöchiometrie, der Größe und Kristallstruktur der PtFe-Partikel abhängt, kann daraus geschlossen werden, dass ungefähr ein Anteil von 25% des in der Probe vorhanden Gesamteisens in PtFe Partikeln gebunden ist. Aufgrund dieser aussagekräftigen Ergebnisse der SQUID Magnetisierungsmessungen muss eines der Mößbauersignale mit einer Isomerie

Verschiebung zwischen 0,3 und 0,4 mm s⁻¹ einer metallischen PtFe-Legierung und nicht, wie in der traditionellen Deutung, Fe³⁺ zugeordnet werden. Wie bereits in der Einleitung erörtert wurde, ist eine derartige Zuordnung eines Mößbauersignals ungewöhnlich, andererseits ergab, wie bei anderen Autoren [151–154], der Vergleich der Mößbauer-spektroskopischen Ergebnisse mit einer anderen Methode, starke Hinweise auf das Vorliegen einer PtFe-Phase. Wiederum andere Autoren ordneten Mößbauersignale mit einer Isomerie-Verschiebung von 0,11 bis 0,16 mm s⁻¹ [143] bzw. 0,07 mm s⁻¹ [144] metallischen PtFe-Phasen zu. Eine derartige Zuordnung entspricht eher den gängigen Vorstellungen in der Mößbauerspektroskopie und scheint auf den ersten Blick im Widerspruch mit den Ergebnissen dieser Arbeit zu liegen. Auf der anderen Seite ist die Isomerie-Verschiebung von der elektronischen Umgebung vorgegeben und hängt deshalb von zahlreichen Faktoren wie der elektrischen Ladung eines PtFe-Partikels oder dem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Pt und Fe ab. Insbesondere hängt die elektronische Umgebung eines ⁵⁷Fe-Kerns davon ab, ob er sich im Inneren eines Bulkkörpers oder an der Oberfläche eines Partikels befindet [152].

Der paramagnetische Anteil bleibt auch beim bimetallischen Katalysator gegenüber der calcinierten Probe unverändert. Dies führt wiederum zu der Schlussfolgerung, dass ausschließlich Fe auf der äußeren Oberfläche reduziert wird und mit Pt eine Legierung bildet. Im Inneren der Zeolithkristalle scheint hingegen die Reduktion von Fe-Ionen bis zum metallischen Zustand weiterhin ausgeschlossen. Die katalytische Aktivität ist aber im wesentlichen kleinen Clustern in den Kanälen des L-Zeolithen zuzuschreiben [172]. Aus diesem Grund kann zwar festgestellt werden, dass bimetalische Fe-Partikel sich auf der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle bilden, der Vorgang ist aber in Hinsicht auf die katalytischen Eigenschaften irrelevant.

Der Betrag der superparamagnetischen Sättigungsmagnetisierung ist nicht die einzige Eigenschaft, in der sich reduzierter Fe/KL-Zeolith und Pt-Fe/KL-Katalysator unterscheiden. Mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie wurde gezeigt, dass die

Koordination von Fe^{2+} von oktaedrisch bei Fe/KL zu tetraedrisch bei Pt-Fe/KL wechselt. Damit wurde gezeigt, dass Pt auch in Wechselwirkung mit Fe^{2+} -Ionen steht und deren Koordinationsgeometrie beeinflusst. Aufgrund dieses Effekts kann angenommen werden, dass Fe^{2+} -Ionen bei der Verankerung von Pt-Clustern mit dem Zeolithgerüst eine Rolle spielen. Die Verankerung von katalytisch aktiven Clustern mit dem Zeolithgerüst trägt in diesen Fall zur Schwefelresistenz des bimetallichen Katalysators bei. Die Adsorption bzw. Chemisorption von Schwefelverbindungen findet wie beim monometallischen Katalysator statt, es wird aber die nachfolgende Migration von Pt-Clustern durch die Kanäle [136,137] verhindert. Damit wird wiederum eine Aggregation zu größeren Pt-Partikeln ausgeschlossen, die wiederum zur Folge hätte, dass die Kanäle des L-Zeolith blockiert werden und auf diese Weise aktive Pt-Cluster für die Edukte der Katalyse unzugänglich werden [129,172,98].

7. Zusammenfassung

Die vorgestellte Arbeit setzt sich aus drei Teilen zusammen, die sich mit der Charakterisierung des Hydrocracking-Katalysators Pt/NaY, des monometallischen Reforming-Katalysators Pt/KL sowie des bimetallichen Pt-Fe/KL beschäftigen.

Die Präparation von Pt-beladenen Zeolithen erfolgte mit Hilfe von Standardmethoden. Zunächst wurde Platin in den Zeolithen entweder durch wässrigen Ionenaustausch oder durch Imprägnation von Pt-Komplexverbindungen eingebracht. Anschließend erfolgte eine Calcinierung im O₂-Fluss und als letzter Schritt wurde die Reduktion von Pt²⁺ mit H₂ durchgeführt. Im fertigen Katalysator liegt das Pt nun in Form kleiner metallischer Partikel vor. Die Pt-Cluster oder -Ionen können sich in den Poren von Zeolithkristallen befinden, sie können sich auch auf der äußeren Oberfläche der Kristalle befinden, als dritte Möglichkeit kommt die Bildung größerer Aggregate unter Zerstörung der Gitterstruktur in Frage. Entscheidend für die Aktivität und Selektivität eines Katalysators sind insbesondere der elektronische Zustand und die Größe der Platincluster. Diese Eigenschaften hängen ihrerseits in starkem Maße von den genauen Präparationsbedingungen bei der Katalysatorherstellung ab. Auch die Zugänglichkeit der aktiven Metallzentren für Eduktmoleküle ist wichtig.

Als Charakterisierungsmethoden fanden die EPR-Spektroskopie, SQUID-Magnetisierungsmessungen und die Mößbauer-Spektroskopie Verwendung. Es zeigte sich, dass die EPR-Spektroskopie gut geeignet ist, um Pt-Cluster zu charakterisieren, sofern ein paramagnetischer Cluster vorliegt. Insbesondere im Fall von Pt/KL-Katalysatoren konnten Aussagen über Größe, Geometrie und Ladung eines Clusters gemacht werden. Zusätzlich konnten noch Informationen über Wasserstoffatome auf der Oberfläche des Clusters und den Ort des Clusters innerhalb der Zeolithstruktur erhalten werden. Verglichen mit den hauptsächlich eingesetzten Methoden wie H₂-Chemisorption und Elektronenmikroskopie konnten

somit erheblich mehr Ergebnisse über die Eigenschaften eines Pt-Partikels gesammelt werden.

Die Kombination von SQUID-Magnetisierungsmessungen und Mößbauer-Spektroskopie erwies sich als geeignet, um Erkenntnisse über die gegenseitige Beeinflussung von Fe und Pt in bimetallic Pt-Fe/KL-Katalysatoren zu gewinnen. Eine superparamagnetische Phase konnte mit Hilfe von SQUID-Magnetisierungsmessungen als Pt-Fe-Legierung identifiziert werden. Damit konnte einerseits eine in der Literatur umstrittene Zuordnung eines Mößbauersignals bestätigt werden. Es wurde aber auch gezeigt, dass die Entstehung von legierten Teilchen hauptsächlich auf der Oberfläche der Zeolithkristalle stattfindet. Das bedeutet, dass dieser Vorgang katalytisch nicht relevant ist und stattdessen die Verankerung von Pt-Clustern durch Fe^{2+} in den Kanälen des L-Zeolithen für die erhöhte Schwefelresistenz verantwortlich ist.

Untersuchung des Hydrocracking-Katalysators Pt/NaY:

Ein wichtiger Katalysator beim industriellen Hydrocracken von hochsiedenden Erölfractionen ist Pt/NaY. Bei der Präparation wurden zwei unterschiedliche Darstellungsmethoden (Fluss/ statisch) verwendet. Pt wurde durch wässrigen Ionenaustausch von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ in NaY-Zeolith eingebracht, anschließend wurde im O_2 -Fluss calciniert und als letzter Schritt fand die Reduktion im H_2 -Fluss statt. Das X-Band-EPR-Spektrum besteht bei Raumtemperatur aus der Überlagerung eines Signals mit axialem g -Tensor und eines anderen Signals mit isotropem g -Faktor ($g_{\parallel} = 2,08$ und $g_{\perp} = 2,007$ bzw. $g_{\text{iso}} = 2,03$), wobei es im Bereich von 0 bis 10000 Gauss kein weiteres Signal gibt, das auf eine ^{195}Pt - Hyperfeinaufspaltung oder die Feinaufspaltung eines Pt-Hochspinsystems hindeutet. Bei abnehmender Temperatur nimmt die Intensität des isotropen Signals ebenfalls ab, und unterhalb von 100 K bleibt nur noch das axiale Signal übrig. Die EPR-spektroskopisch gemessene Suszeptibilität weist auf eine antiferromagnetische Magnetisierung hin, während Magnetisierungsmessungen mit einem SQUID (**S**uperconducting **Q**uantum

Interference Device) auf eine paramagnetische Magnetisierung hindeuten. Vermutungen, dass es sich um ein Pt-Cluster mit hoher ^{195}Pt -Hyperfeinaufspaltung oder um ein Hochspinsystem handelt, konnten durch Q- und W-Band-EPR-Messungen nicht bestätigt werden.

Führt man die Reduktion von calciniertem Pt/NaY nicht im H_2 -Fluss durch, sondern in einem abgeschlossenen System mit einer definierten H_2 -Stoffmenge durch, so findet nur eine unvollständige Reduktion der Pt^{2+} -Kationen statt. Man erhält bei einem H_2 :Pt-Verhältnis von 1:6 ein orthorhombisches EPR-Spektrum mit $g_1=2,531$; $g_2=2,322$; $g_3=2,062$. Aufgrund der Hauptwerte des \mathbf{g} -Tensors wurde das Spektrum Pt^+ -Ionen zugeordnet. Aufgrund der Symmetrie des \mathbf{g} -Tensors müssen die beobachteten Spezies geringfügig neben den typischen Kationenplätzen liegen, die sich durch axiale Symmetrie auszeichnen. Die ^{195}Pt -Hyperfeinaufspaltung eines einzelnen ^{195}Pt -Kerns ist gut aufgelöst und kann durch folgende Hauptwerte des koaxialen Hyperfeintensors beschrieben werden: $|A_1|=64,9$ G; $|A_2|=74,6$ G und $|A_3|=72,6$ G. Bei gleichen Vorzeichen würde sich für das ungepaarte Elektron ein d-Orbitalanteil von 2,0 % und ein s-Orbitalanteil von 0,6% ergeben. Eine Unklarheit besteht darin, dass die Vorzeichen der Hyperfeinkomponenten unbekannt sind. Bei unterschiedlichen Vorzeichen ergibt sich ein d-Orbitalbeitrag von 36%. Dies ist angesichts der groben Abschätzung in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen für Pt^+ -Ionen.

EPR-Charakterisierung des Reforming-Katalysators Pt/KL:

Verändert man bei der Calcinierung und Reduktion mit H_2 im Flußsystem die Bedingungen geringfügig, so erhält man bei dem Reforming-Katalysator Pt/KL ein Multiplet mit axialem \mathbf{g} -Tensor mit $g_{\perp}=2,360$; $g_{\parallel}=2,445$ und koaxialem Hyperfeintensor. Für Pt/NaY und Pt/NaX erhält man ein nahezu identisches Spektrum, lediglich der g -Wert ist leicht verschoben. Bei Proben, die angereichertes ^{194}Pt und ^{195}Pt enthalten, bekommt man eine unterschiedliche Anzahl von EPR Linien, womit die ^{195}Pt -Hyperfeinstruktur als Ursache für das erhaltene Multiplet bewiesen ist. Durch Simulation der Spektren von Proben mit angereichertem ^{194}Pt

Zusammenfassung

($I=0$) bzw. ^{195}Pt ($I=1/2$) und Pt mit natürlicher Pt-Isotopenverteilung konnte gezeigt werden, dass bei dem beobachteten Cluster 12 Pt-Kerne näherungsweise in ikosaedrischer Anordnung vorliegen. Weil Pt_{13} -Cluster im Gegensatz zu Pt_{12} -Partikeln aufgrund geometrischer Effekte eine erhöhte Stabilität aufweisen (magische Cluster), ist anzunehmen, dass es sich bei dem EPR-aktiven Teilchen ebenfalls um eine Pt_{13} -Spezies handelt und die Spindichte lediglich auf der ikosaedrischen Außenschale verteilt ist. Der Kern im Zentrum des Ikosaeders trägt offenbar keine Spindichte.

Fast identische g -Tensoren wurden für Pt-Zeolithe des Faujasit- und Linde L-Typs erhalten. Diese Tatsache deutet auf ein fast gleiches Kristallfeld und damit auf eine ähnliche Umgebung hin. Als umgebende Zeolithstruktur kommen daher nur 12-Ringe in Frage, da diese als einziges Strukturelement in beiden Zeolithtypen vorhanden sind.

Die Abhängigkeit der Linienbreite vom Reduktionsmittel (H_2 bzw. D_2) offenbart, dass neben der aufgelösten ^{195}Pt -Hyperfeinaufspaltung zusätzlich unaufgelöste H- bzw. D-Hyperfeinaufspaltung vorhanden ist. Diese Wechselwirkung wurde ebenso wie die Al-Hyperfeinaufspaltung mit den gepulsten EPR Methoden ESEEM (**E**lectron **S**pin **E**cho **E**nvelope **M**odulation), ENDOR (**E**lectron **N**uclei **D**ouble **R**esonance) und HYSCORE (**H**yperfine **S**ublevel **C**orrelation **S**pectroscopy) detailliert untersucht. Der D- bzw. H-Hyperfeintensor ist ebenfalls axial, und unter Kenntnis der Linienbreiten der CW-EPR-Spektren konnte die ungefähre Zahl der H-Kerne auf der Oberfläche des Pt-Clusters ermittelt werden, die etwa bei 12 liegt. Mit Hilfe der zweidimensionalen HYSCORE konnten auf Basis der Punkt-Dipol-Näherung $3,3 \text{ \AA}$ als Abstand des ungepaarten Elektrons von den H-Kernen abgeschätzt werden. Damit ergibt sich ein Clusterdurchmesser von fast 7 \AA , was in guter Übereinstimmung mit der aus Pt-Pt- und Pt-H-Bindungslängen abgeschätzten Größe des Clusters ist. Angesichts der Tatsache, dass die Punkt-Dipol-Näherung nur bei lokalisierten Elektronen-Spins gültig ist, stellt diese Abschätzung ein unteres Limit für den Abstand dar.

Der Clusterdurchmesser ist etwas größer als der Durchmesser des 12-Ring-Fensters von 7,1 Å bzw. 7,4 Å. Dies kann eine Ursache für die axiale Verzerrung des Ikosaeders sein. Die positive Ladung des Clusters wird durch negative Ladungen stabilisiert, die mit dem Al des Zeolithgerüsts verbunden sind. Die durchschnittliche Anzahl von Al-Atomen pro 12-Ring beträgt beim KL-Zeolith (Si:Al =3,0) 3, woraus sich auch die maximal mögliche positive Ladung des Pt₁₃H₁₂-Clusters ergibt. Da keine Anzeichen vorliegen, dass es sich um ein Hochspinsystem handeln könnte, muss die Anzahl der positiven Ladungen des Clusters 1 oder 3 sein.

SQUID-Magnetisierungsmessungen zeigen paramagnetisches Verhalten des Pt₁₃H₁₂-Clusters. Dies bedeutet, dass die Bindungen des Clusters kovalenter Natur sind. Bei metallischer Bindung hingegen wäre die Magnetisierung aufgrund der Leitungselektronen Pauli-paramagnetisch gewesen.

Eine weitere Untersuchung betraf das Verhalten des Katalysators gegenüber verschiedenen Adsorbaten. Im Einklang mit dem Mechanismus für Aromatisierungs- bzw. Hydrogenierungsreaktionen wurde ein H-D-Austausch bei der Adsorption von C₆H₆ oder C₆D₆ gefunden. Auch bei der Adsorption bzw. Chemisorption von CH₄ an Pt/KL, welches zuvor mit D₂ reduziert wurde, konnte ein H-D-Austausch gefunden werden. Dieser Befund ist im Einklang mit der reversiblen Adsorption von CH₄ an Pt-Clustern. Die Chemisorption von CO führt selbst bei Raumtemperatur zur Zerstörung von Pt₁₃-Clustern innerhalb von wenigen Minuten. Angesichts dieser Tatsache erscheint es sinnvoll, die Literatur über FTIR-Messungen an adsorbierten CO neu zu bewerten. Gleiches gilt auch für CO-Chemisorptions-Messungen an Pt-Clustern.

Charakterisierung von Pt-Fe/KL mittels SQUID-Magnetisierungsmessungen und Mößbauer-Spektroskopie:

Pt/KL ist für den Einsatz als Reforming-Katalysator in der Petrochemie ungeeignet, da er zu anfällig gegen Schwefelverbindungen ist. Schwefelverbindungen chemisorbieren leicht an Platinclustern und verringern dadurch die Wechselwirkung

des Pt-Clusters mit dem Zeolithgerüst. Durch diesen Effekt ist die Mobilität des Clusters erhöht, und beim Aufeinandertreffen von Pt-Clustern in den Kanälen findet eine Agglomeration zu größeren Clustern statt. Hinreichend große Cluster können die Kanäle verstopfen, so dass erhebliche Mengen an Platin für Eduktenmoleküle unzugänglich sind. Eine erheblich verringerte Anfälligkeit gegen Schwefelverunreinigungen wird durch die Verwendung von bimetallic Pt-Fe/KL-Katalysatoren erreicht.

Mit Hilfe von SQUID-Magnetisierungsmessungen und Mößbauermessungen wurde der gegenseitige Einfluss von Platin und Eisen untersucht. Der Superparamagnetismus von Pt-Fe/KL-Katalysatoren kann im wesentlichen auf bimetallic Pt-Fe-Partikel zurückgeführt werden. Dies unterstützt zunächst die in zahlreichen Literaturstellen gestellte These, dass ein Mößbauersignal, das aufgrund seiner Isomerieverschiebung traditionell Fe^{3+} zugeordnet wird, in diesem Fall kleinen Pt-Fe-Clustern zugeordnet werden muss. Andererseits konnte aber auch gezeigt werden, dass die Bildung von Legierungsteilchen im wesentlichen auf der äußeren Oberfläche stattfindet und daher für die Katalyse irrelevant sein muss.

Der Vergleich der Mößbauer-Ergebnisse von Fe/KL und Pt-Fe/KL zeigt außerdem, dass in beiden Proben Fe^{2+} -Kationen vorhanden sind, allerdings in unterschiedlicher geometrischer Umgebung. Es scheint wahrscheinlich, dass Fe^{2+} -Ionen in bimetallic Proben die Pt-Cluster mit dem Zeolithgerüst verankern und so eine Resistenz gegenüber Schwefelvergiftungen bewirken. Bei diesem Mechanismus können Schwefelverbindungen zwar an den Pt-Clustern chemisorbieren, aber die verhängnisvolle Mobilisierung von Pt-Clustern wird verhindert.

8. Summary

This work is composed of 3 parts that deal with the characterization of catalytically active Pt- and Pt-Fe-zeolites. EPR (Electron Paramagnetic Resonance) spectroscopy, SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) magnetization measurements and Mößbauer spectroscopy were used as characterization methods. The investigated materials are the hydrocracking catalyst Pt/NaY, and the reforming catalysts Pt/KL and Pt-Fe/KL.

Standard methods were used for the preparation of platinum loaded zeolites. The first step was the introduction of platinum into the zeolite by aqueous ion exchange or impregnation. This was followed by a calcination in an O₂ flow and finally by a reduction with H₂ in order to obtain small metallic platinum clusters. Platinum clusters are located inside channels or cages of the zeolite or on the external surface of the zeolite. A third possibility is the formation of relatively large clusters accompanied by partial destruction of the zeolite framework. In order to obtain highly active and selective catalysts, the most important factors are the accessibility of the active platinum cluster for educt molecules and the electronic state as well as the size of the platinum clusters. These properties are highly dependent on the specific preparation conditions of the catalyst.

In this work it has been shown that EPR spectroscopy is an appropriate tool for the characterization of paramagnetic platinum clusters. In the case of Pt/KL catalysts it was possible to determine size, geometry and charge of a cluster. In addition informations about hydrogen nuclei in the neighbourhood of this cluster were obtained by pulse EPR methods. Compared with common methods like H₂ chemisorption or transition electron microscopy one can say that EPR results reveal more information about this particular cluster. The combination of SQUID magnetisation measurements and Mößbauer spectroscopy is a valuable tool to investigate the influence of Pt and Fe on each other in bimetallic Pt-Fe/KL catalysts. It was shown that a controversially discussed assignment of a Mößbauersignal to an alloyed PtFe phase is correct. Starting from this fact, it was possible to explain why

bimetallic catalysts are more sulfur tolerant than monometallic Pt–KL samples.

Pt/NaY, reduced in a flow reactor

Pt/NaY is an important catalyst for the hydrocracking of heavy fractions of crude oil. Two different methods were used for the preparation. Pt was introduced by aqueous ion exchange of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ into the NaY zeolite in order to obtain platinum contents from 0.01% to 4%. This was followed by calcination in an O_2 flow at 563 K and then by reduction in an H_2 flow at 563 K for 6 hours. According to literature these preparation conditions are suitable to obtain small clusters with high catalytic activity.

The X–band spectrum at room temperature can be described by the superposition of a signal with axial \mathbf{g} tensor ($g_{\parallel}=2.08$, $g_{\perp}=2.007$) and another signal with isotropic g value ($g_{\text{iso}}=2.03$). The signal intensity above 0.1% (wt.) platinum is independent of the platinum content. In order to investigate the influence of the framework, platinum loaded samples of the zeolites NaX, NaBeta and NaZSM–5 were prepared under the same conditions. EPR signals have only been found for Pt/NaX, while there were no signals for the other zeolites. The structure of X and Y belong both to the Faujasite type while the other investigated materials have channels instead of cages. This demonstrates that the formation of the EPR active species is strongly dependent on the zeolite structure. In the range of 0 G to 10000 G, there were no other signals due to the ^{195}Pt hyperfine splitting. This was not really surprising because the isotropic ^{195}Pt hyperfine splitting of gas phase atoms is known to be as high as 12000 G. The intensity of the isotropic EPR signal decreases with decreasing temperature and below 100 K only the signal with axial \mathbf{g} tensor remains. The magnetic susceptibility was measured by EPR spectra at different temperatures and showed antiferromagnetic behavior with a Néel temperature of about 25 K. Therefore it was concluded that the EPR signal is due to platinum clusters with antiferromagnetically coupled electrons. On the other hand SQUID magnetization measurements reveal mainly paramagnetic magnetization and a small amount of a ferromagnetic impurity. Reasons for these contradicting results may be that the Q factor of the cavity in EPR

may be temperature dependent and therefore falsify the result. On the other hand the SQUID method integrates over all magnetic properties of a sample and therefore the magnetic behavior of iron being present as impurity may dominate the result. EPR measurements were also performed at Q-band (34.0 GHz) and W-band (95.0 GHz) frequencies in order to investigate if there is a large ^{195}Pt hyperfine splitting or a large fine splitting of a platinum high spin system, but besides the signals at $g \approx 2.0$ there were only signals detected, that were assigned to gas phase O_2 in the cavity. In X-band a pulsed nutation experiment was performed to measure the spin multiplicity directly, but this failed due to a strong background signal caused by iron impurities of the zeolite.

Pt/NaY, reduced in a closed system

A sample of 4% Pt/NaY was prepared by aqueous ion exchange and calcination as described above but with different conditions for the reduction with H_2 . Instead of using a flow reactor, the sample was reduced in a closed system and a Pt: H_2 ratio of 1:3 was applied.

EPR spectra were taken in the temperature range of 4 K to 150 K. At 4 K the entire EPR spectrum consists of overlapping signals whose intensity is equivalent to only 0,5 % of the entire platinum in the sample. The ^{195}Pt hyperfine splitting of the main signal is very well resolved and its symmetry is rhombic. The abundance of Pt isotopes (^{195}Pt : 33.8%, $I=1/2$; other isotopes $I=0$) is well represented by the intensities of the EPR signal lines. Simulations with Simfonia[®] from Bruker reveal the components of the spin-Hamiltonian: $g_1=2.531$, $g_2=2.322$, $g_3=2.062$, $|A_1|=64.9$ G; $|A_2|=74.6$ G and $|A_3|=72.6$ G with coaxial \mathbf{g} and \mathbf{A} tensors. The rhombic symmetry allows to exclude that the paramagnetic species is located exactly on typical cation positions with axial symmetry. A possible explanation is that the site is shifted away from a typical cation site. The reason for such a behavior is that positively loaded species should be located near negatively charged Al atoms in order to compensate

Summary

electronic charges. Another possibility is the localization on cation site III, but on the other hand site III is not a typical cation site for zeolite Y. The EPR lines broaden and their intensity decreases when the measurement temperature is increased. Dynamic effects like jumps between different cation sites can be the reason for this behavior.

The main values of the \mathbf{g} tensor follow the relationship $g_1 > g_2 > g_3 > g_e$ as it is expected for transition metals with more than half filled d-shell due to spin-orbit coupling. For this reason it is concluded that the EPR spectrum must be assigned to Pt⁺ ions. The \mathbf{g} tensor especially excludes that the spectrum can be assigned to an organic platinum complex compound. Organic compounds can be easily adsorbed by accident, but an organic platinum complex must be described rather as Pt^{II}(L⁻) than as Pt^I(L) because the spin density is localized mainly on the organic ligands instead on the Pt nucleus, and due to a small spin-orbit coupling the deviation from g_e should be small and $g_1 > g_2 \approx g_e > g_3$ is expected. The presence of Pt³⁺ would be also in accordance with the EPR spectrum, but it seems to be very unlikely that Pt³⁺ is formed under reductive conditions.

In literature axial EPR spectra of Pt⁺ in Ar- and Kr- rare gas matrices were described:

Ar: $g_{||}=3.29$; $g_{\perp}=2.261$; $|A_{||}| \leq 10$ G and $|A_{\perp}| = 229$ G; Kr: $g_{||}=3,13$; $g_{\perp}=2.214$; $|A_{||}| \leq 10$ G and $|A_{\perp}| = 311$ G. In rare gas matrices the \mathbf{g} anisotropy is larger than for NaY zeolite because the crystal field in rare gas matrices is smaller than in NaY zeolite. The ¹⁹⁵Pt hyperfine splitting obtained for Pt⁺ in NaY can be compared with the hyperfine splitting of isolated Pt atoms in the triplet state in the gas phase ($A_{iso}=12000$ G) and thus the s-orbital contribution of 0.6 % for the unpaired electron can be calculated in the case of Pt/NaY. This is similar to the s-orbital contributions of Pt⁺ in rare gas matrices (1.4% for Ar and 1.9 % for Kr). The d-orbital contributions can be calculated from the anisotropies of the hyperfine tensors. In the case of Pt⁺ in Pt/NaY the d-orbital contribution is only 2% compared with 54% for Pt⁺ in Ar and 76% for Pt⁺ in Kr. This result is not compatible with Pt⁺ ions, and the origin of the remaining of the spin density is unclear. Possibly, there is also a contribution from excited p-orbitals

which unfortunately cannot be part of these simple considerations, but this can be an explanation for the missing spin density. On the other hand the signs of the hyperfine components are unknown, and it is possible that one or two hyperfine components have a negative sign, in this case the d-orbital contribution is 36% and therefore in good agreement with the results obtained for Pt⁺ in rare gas matrices.

Pt/KL, Pt/NaY and Pt/NaY

The conditions for preparation of Pt loaded zeolite by calcination in an O₂ flow and reduction in an H₂ flow were changed (The main change was an increase of the H₂ flow and a decrease of the reduction time). For the reforming catalyst Pt/KL a multiplet with axial g tensor ($g_{\perp}=2.360$; $g_{\parallel}=2.445$) and coaxial hyperfine tensor ($A_{\perp}=67.9$ G $A_{\parallel}=55.9$ G) was found. Different numbers of EPR lines were obtained for Pt/KL catalysts containing enriched ¹⁹⁵Pt ($I=1/2$) and ¹⁹⁴Pt ($I=0$) and natural abundance Pt. This fact proves that the splitting of EPR lines is due to the ¹⁹⁵Pt hyperfine splitting. Simulation of all three spectra reveals the presence of 12 Pt nuclei in approximately icosahedral configuration. Since there is no distribution of hyperfine interactions, a distribution of different cluster sizes can be excluded. Obviously the observed cluster must be particularly stable. Pt₁₃ clusters are in contrast to Pt₁₂ stabilized by electronic and geometrical reasons (magic clusters). It seems therefore reasonable, that the observed structure is an approximately icosahedral magic cluster with a 13th atom in the center, that is invisible in EPR because it carries no significant spin density.

Different EPR line widths for samples reduced with H₂ and D₂ reveal unresolved hyperfine splitting of deuterons and protons. This caused inhomogenous line broadening since the isotropic hyperfine splitting of isolated H nuclei is 6.5 times larger than the one for D nuclei. The H and D as well as the Al hyperfine splitting was investigated in detail by pulsed ESEEM (**E**lectron **S**pin **E**cho **E**nvelope **M**odulation), ENDOR (**E**lectron **N**uclear **D**ouble **R**esonance) and HYSCORE (**H**yperfine **S**ublevel **C**orrelation **S**pectroscopy) and revealed anisotropic proton

Summary

(deuteron respectively) hyperfine tensors ($A_{\parallel}=19.2$ MHz ($\cong 5.8$ G), $A_{\perp}=9.3$ MHz ($\cong 2.7$ G)). The anisotropic part of the hyperfine interaction was calculated from the displacement of the HYSORE ridges, and using the point-dipole approximation, a distance of about 3.3 Å between the electron spin and the hydrogen nuclei was revealed. However, the point-dipole approximation is generally adequate only as long as the unpaired electron wavefunction is compact. In the case of the Pt clusters it is significantly delocalized, so that the point-dipole approximation leads to an underestimate of the distance to the nearest interacting nuclei. The calculated distance must therefore be regarded as a lower limit.

Spectral simulation of the cw EPR spectra of the H₂ and D₂ reduced species based on experimental g and hyperfine tensors as well as assuming a common intrinsic (single crystal) line width and an equal number of H and D couplings, respectively, leads to the conclusion that about 12 hydrogen nuclei contribute to the spectra. Considering furthermore that the 12 observed platinum atoms are equivalent it can be concluded that each of them must be bound to the same number of hydrogen atoms, i.e. that the number of hydrogen atoms in the cluster is exactly 12.

The g tensors of the spectra of Pt/NaY and Pt/NaX are nearly identical although the zeolite structures are quite different (channels are the main structure elements of L zeolite, whereas supercages are important structure elements in faujasites) and therefore different crystal fields and g tensors were expected. Since this is not the case, the local environments must be nearly identical. Inspection of the structures reveals that both contain very similar 12-rings with a free diameter of 7.4 Å for faujasite and 7.1 Å for L zeolite. The Pt clusters sit very likely in or on these rings. Assuming typical Pt-Pt of 2.7 Å and Pt-H bond lengths of 1.6 Å, a diameter of 8.3 Å was obtained for neutral Pt₁₃H₁₂ cluster. This is an upper limit because for a positively charged cluster the diameter is reduced. The estimation of the diameter of the Pt₁₃H₁₂ based on bond lengths corresponds well with the calculated electron hydrogen nuclei distance from the anisotropic part of the proton hyperfine interaction that gives the lower limit. The cluster diameter is probably still slightly more than the diameter of the 12 rings, and this might be a reason for an axial distortion of the

Summary

cluster structure. Furthermore, if the platinum–hydrogen bond is anharmonic then the Pt–D bond is slightly shorter than the Pt–H bond. This reduces the steric interaction of the cluster by the environment, which is possibly the origin of the slightly larger principal values of the g tensor of the deuterated isomeric cluster.

From the proposal that the Pt cluster is associated with 12–ring structures of the zeolite framework a maximum positive cluster charge can be estimated. Based on Si:Al=3.0 for Y and L zeolite the average number of Al nuclei in a 12–ring is 3. Taking into account that the positive cluster charge should be compensated by the negative framework charge, the positive charge of the platinum cluster is probably not more than 3. Under assumption that the electronic ground state is a doublet, an odd number of unpaired electrons is required. This would further restrict the positive charge of the cluster to odd values, most likely to +1 or +3.

Similar to the case of Pt⁺ in Pt/NaY, the s– and d–orbital contributions to spin density were calculated from the isotropic and anisotropic parts of the hyperfine tensor. Such calculations should only be applied to systems containing a localized electron spin. Unlike Pt⁺, this is not the case for an Pt₁₃H₁₂ cluster, and therefore these results provide only very rough estimates for this system. The d–orbital contribution is 3.2% per Pt nucleus and 38.5% for all twelve Pt nuclei together. For the s–orbital contribution 0.53% per Pt nucleus and 6.4% for all twelve Pt nuclei were obtained. In addition, each hydrogen bears about 0.85% s–orbital contribution, yielding 10% for all hydrogen nuclei together. Again the signs of the hyperfine components are unknown, and in the case that some signs are negative the results are altered. Finally, some spin density should also be located on the other nuclei surrounding the platinum cluster, like Al, Si and O nuclei.

Chemisorption with H₂, D₂, C₆H₆, C₆D₆ and CO was performed and the state of the Pt/KL catalyst was investigated by EPR spectroscopy. The chemisorption of H₂, D₂, C₆H₆ and C₆D₆ results in a transformation of the deuterated Pt cluster to the hydrogenated Pt cluster and vice versa. The mechanism of the H–D exchange can be explained by the well known mechanisms for H₂ (D₂ respectively) and CO

chemisorption and the mechanism for benzene hydrogenation. After the chemisorption of CO the EPR signal of the Pt₁₂H₁₃ cluster disappears very quickly. This confirms that the characterisation of Pt zeolite catalysts by CO chemisorption as well as by FTIR on chemisorbed CO may yield falsified results because the state of platinum is dramatically changed. The already known reason for this behavior is that CO chemisorbs so strongly on Pt that the proton anchoring of Pt clusters is no longer effective.

Pt-Fe/KL

Pt/KL is an excellent reforming catalyst under laboratory conditions but it does not satisfy the necessary conditions to be used as catalyst in large scale reactions in the petrochemical industry because it is quickly poisoned by sulfur impurities. Organic sulfur compounds easily adsorb on platinum clusters, and as a consequence the anchoring between the zeolite framework and the platinum cluster is reduced. Then the clusters become mobile and large clusters are formed by agglomeration of small clusters. Some clusters become large enough to block the channels. If a channel is blocked from both sides other platinum clusters are enclosed in the channels of L zeolite and are inaccessible for educt molecules. It is well known that the sulfur resistance can be improved by the addition of some electropositive metals like Fe. Two models exist that do not exclude each other and that might explain the mechanism of the enhancement of sulfur resistance:

Some authors report that Fe ions in zeolites can be reduced to zerovalent iron in the presence of platinum, because metallic platinum acts as catalyst during the reduction process. When iron is reduced the formation of Pt-Fe alloy particles occurs. Due to the electropositive character of iron, the electronegativity of the whole alloy particle is reduced when compared with monometallic Pt clusters. Due to the low electronegativity of the Pt-Fe alloy particle the chemisorption of sulfur compounds is less favorable than in the case of monometallic Pt clusters. These authors argue that the signals of the Mößbauer spectra of these samples must be interpreted in another

way than it is common in Mößbauer spectroscopy. They conclude by comparison of the Mößbauer spectra with the results of other methods that one signal that is traditionally assigned to Fe^{3+} ions must be assigned to Pt–Fe alloy particles. The contradiction to the traditional assignment is justified by the fact that in small particles the number of Fe atoms on the surface is very large and on the surface the electronic environment is different than it would be in bulk materials.

Other authors report that there is no formation of Pt–Fe alloy particles. They explain the enhanced sulfur resistance of bimetallic Pt–Fe/KL catalysts by the anchoring of catalytical active Pt clusters with Fe^{2+} ions to the zeolite framework. Anchoring Pt clusters with Fe^{2+} ions is more effective than anchoring them with protons. Thus the chemisorption of sulfur compounds is not prevented, but the clusters do not become mobile and thus there is no blockage of channels.

In this work Fe/KL and Pt–Fe/KL zeolites were prepared by aqueous impregnation with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Mößbauer spectra of calcined and reduced samples were compared with the results from SQUID magnetization measurements. It was shown by Mößbauer spectroscopy that after calcination only Fe^{3+} ions are present in the samples. Most of the iron is paramagnetic, but there is also a small amount of antiferromagnetic Fe. Isolated or surface bounded iron oxide or hydroxide particles were formed during impregnation of KL zeolite with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ due to a too high pH value. During reduction with H_2 the iron oxide and hydroxide particles can be reduced to metallic iron since the Fe^{3+} ions are not stabilized by zeolite framework coordination. Most of these particles are small enough to appear superparamagnetic in SQUID magnetization measurements but they are still ferromagnetic in Mößbauer spectroscopy due to different time windows of these different methods. Since there are no zeolite channels or cages restricting the sintering of metallic Fe particles, a few particles reach sizes large enough to appear ferromagnetic even in SQUID magnetization measurements. They are therefore responsible for the small remaining hysteresis loop.

In the bimetallic Pt–Fe/KL catalyst platinum facilitates the reduction of Fe^{3+} ions inside

the zeolite pores, and the reduction of a fraction of iron ions to zerovalent Fe that is alloyed with Pt becomes possible. Due to the formation of PtFe alloy particles the superparamagnetic saturation magnetization of Pt–Fe/KL samples is markedly higher than that of reduced Fe/KL samples. One of the Mößbauer doublets in the 0.3 – 0.4 mm s⁻¹ isomer shift region must be assigned to PtFe alloy. On the other hand the SQUID magnetization measurements also reveal that the paramagnetic fraction is left mainly unaffected, and in conclusion mainly iron oxides on the outer shell were reduced to alloyed PtFe and unalloyed Fe particles. On the other hand, it is reported that most active for catalysis are not Pt clusters on the outer surface, but clusters located in the zeolite channels. This points out that, although bimetallic PtFe clusters are formed, this cannot be the main reason for an improved sulfur resistance.

The amount of superparamagnetic saturation magnetization is not the only property that changes between Fe/KL and Pt–Fe/KL catalysts. Mössbauer spectroscopy reveals that the coordination geometry for Fe²⁺ ions changes from octahedral for Fe/KL samples to tetrahedral for Pt–Fe/KL catalysts. Thus it should be concluded that the coordination geometry of Fe²⁺ ions is influenced by the presence of Pt, and therefore such that Fe²⁺ ions and clusters are in direct contact. The effect of this interaction between Fe and Pt might be the anchoring of metallic PtFe and Pt clusters by Fe²⁺ ions to the zeolite framework. This inhibits further aggregation and was proposed to be responsible for the enhanced resistance of Pt–Fe/KL catalysts against sulfur poisoning. It seems likely that this is the key factor for obtaining a high sulfur resistance.

9. Literaturverzeichnis

- [1] A.F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm 18 (1756) 120.
- [2] D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 5963.
- [3] A. Pfenninger, Proceed. Symp. on "Industrial Applications of Zeolites", Oct. 22– 25, 2000, Brugge, Belgium, Technol. Instituut vzw, 73–82, 2000.
- [4] C.G. Coe, Presentation at Symp. on "Industrial Applications of Zeolites", Oct. 22– 25, 2000, Brugge, Belgium, 2000.
- [5] M.T. Grandmougin, R. Le Bec, D. Plee, G. Dona, Proceed. Symp. on "Industrial Applications of Zeolites", Oct. 22–25, 2000, Brugge, Belgium, Technol. Instituut vzw, 2000, S. 93–104
- [6] M.W. Schoonover, M.J. Cohn, Topics in Catal. 13 (2000) 367.
- [7] C.R. Marcilly, Topics in Catal. 13 (2000) 357.
- [8] D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebeau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, Can. Mineral. 35 (1997) 1571.
- [9] W.M Meier, D.H. Olson, C. Baerlocher, „Atlas of Zeolite Structure Types“ 5th Edition (2001).
- [10] W. Löwenstein, Amer. Mineral. 39 (1954) 92.
- [11] K.F. Fischer, W.M. Meier, Fortschr. Miner. 42 (1965) 50.
- [12] W.M. Meier, D.H. Olson, Adv. Chem. Ser. 101 (1971) 155.
- [13] D.W. Breck, Zeolite *Molecular Sieves*, Krieger Publishing Company, Malabar, 1973.
- [14] D.H. Olson, J. Phys. Chem. 74 (1970) 2758.
- [15] D.W. Breck, J. Chem. Educ. 41 (1964) 678.
- [16] L. Broussard, D.P. Shoemaker, J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 1041.
- [17] J.A. Rabo, C.L. Angell, P.H. Kasai, V. Schomaker, Discuss. Faraday Soc. 41 (1966) 328.

- [18] G. Engelhardt, *Microporous Mater.* 12 (1997) 369.
- [19] B. K. Teo, N.J.A. Sloane, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4545.
- [20] M. Springborg, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 1.
- [21] J.A. Rabo, V. Schomaker, P.E. Picket, *Proceedings of the International Congress on Catalysis, Vol. 2, 3rd Edition, North Holland, Amsterdam, 1965, 1264.*
- [22] J. Zheng, D.L. Dong, Q.H. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1641.
- [23] W.M.H. Sachtler, *Catal. Today* 15 (1992) 419.
- [24] S. CiccarIELlo, A. Benedetti, F. Pinna, G. Strukul, W. Jusczyk, H. Brummberger, *Phys. Chem.* 1 (1999) 367.
- [25] M.S. Tzou, B.K. Teo, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 113 (1988) 220.
- [26] M.S. Tzou, H.J. Jiang, W.M.H. Sachtler, *Solid State Ionics* 26 (1988) 71.
- [27] W.H.M. Sachtler, *Chemistry and Physics of Solid Surfaces, Proceedings of ISSS, Milwaukee, Aug. 21–24, R. Vanselow, R. Howe, Ed., Springer Series in Surface Sciences 22, Springer Verlag Berlin, 69 (1990).*
- [28] S.T. Homeyer, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 117 (1989) 91.
- [29] S.T. Homeyer, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 118 (1989) 226.
- [30] G. Moretti, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 115 (1989) 205.
- [31] S.T. Homeyer, W.M.H. Sachtler, *Zeolites: Facts, Figures, Future, P.A. Jacobs, R.A. Van Santen, Ed.; Elsevier: Amsterdam, 975 (1989).*
- [32] S.T. Homeyer, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal.* 54 (1989) 189.
- [33] Z. Zhang, W.M.H. Sachtler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 2313.
- [34] H.E. Rhodes, P.–K. Wang, H.T. Strokes, C.P. Slichter, J.H. Sinfelt, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 3559.
- [35] H.E. Rhodes, P.–K. Wang, C.D. Makowka, S.L. Rudaz, H.T. Strokes, C.P. Slichter, J.H. Sinfelt, *Rev. B*, 26 (1982) 3569.
- [36] H.T. Strokes, H.E. Rhodes, P.–K. Wang, C.P. Slichter, J.H. Sinfelt, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 3569.
- [37] J. Korringa, *Physica*, 26 (1982) 3569.

- [38] B.L. Mojet, D.C. Koningsberger, *Catal. Lett.* 39 (1996) 191.
- [39] M. Vaarkamp, J.V. Grondelle, J. Miller, D.J. Sajkowski, F.S. Modica, G.S. Lane, B.C. Gates, D.C. Koningsberger, *Catal. Lett.* 6 (1990) 369.
- [40] L. Kevan, *Electron Spin Reson.* 12B (1991) 99.
- [41] A.K. Ghosh, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 3117.
- [42] J. Michalik, L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4247.
- [43] B. Xu, X. Chen, L. Kevan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 3157.
- [44] A. Gutze, U. Roland, H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 112 (1997) 417.
- [45] J. Michalik, D. Brown, J.-S. Yu, M. Danilczuk, J.Y. Kim, L. Kevan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1705.
- [46] A. Kwabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* 29 (1970) 902.
- [47] W. Gordy, *Theory and Applications of Electron Spin Resonance*, Wiley, New York (1980) 62.
- [48] Simfonia[®], EPR Simulationsprogramm von Bruker[®].
- [49] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [50] D. Goldfarb, in *Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces*, B.M. Weckhuysen, P. Van Der Voort, G. Catana (Eds.), Leuven University Press, Leuven, 2000, 93.
- [51] A. Pöpl, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3387.
- [52] I. Gromov, J. Shave, J. Forrer, R. Rahkmatoullin, Yu. Rozentzwaig, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* 149 (2001) 196.
- [53] P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, „Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry“, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [54] A. P. Bolton, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, J.A. Rabo Eds., American Chemical Society, Washington D.C., 1976, S. 714.
- [55] R.A. Dalla Betta, M. Boudart, *Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis*, Amsterdam, 1964, S. 1264.
- [56] P. Gallezot, A. Alaron-Diaz, J.A. Dalmon, A.J. Renouprez, B. Imelik, *J. Catal.* 39 (1975) 334.

- [57] P. Gallezot, I. Mutin, G. Damai-Imelik, B. Imelik, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 1 (1976) 1.
- [58] B.F. Chmelka, R.R. Rosin, G.T. Went, A.T. Bell, C.J. Radke, E.E. Petersen, *Zeolites: Facts, Figures, Future*, P.A. Jacobs, R.A. Van Santen (Editors), Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 995.
- [59] B.F. Chmelka, L.C. de Menorval, R. Csencsits, R. Ryoo, S.B. Liu, C.J. Radke, E.E. Petersen, A. Pines, *Proc. Europ. Conf. Reactivity of Surfaces*, Trieste, 1988, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [60] M.S. Tzou, H.J. Jiang, W.M.H. Sachtler, *React. Kinet. Catal. Lett.* 35(1–2) (1987) 207.
- [61] D. Exner, N. Jäger, K. Möller, G. Schulz-Ekloff, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1*, 78 (1982) 3537.
- [62] W.J. Reagan, A.W. Chester, G.T. Kerr, *J. Catal.* 69 (1981) 89.
- [63] R.A. Dalla Betta, M. Boudart, *Proc. 5th Int. Cong. Catal.*, Miami, 1972, Vol. 2, S. 1329.
- [64] D. Goldfarb, M. Berbarido, K.G. Strohmaier, D.E.W. Vaughan, H. Thomann, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6344.
- [65] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 64th Edition, R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer (Eds.), CRC Press, Florida, 1984.
- [66] A.V. Astashkin, A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett.* 174 (1990) 595.
- [67] A.I. Smirnov, R.B. Clarkson, R.L. Belford, *EPR Newsletter* 11 (2000) 9.
- [68] A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [69] J.S. Hyde, W.K. Subczynski, *Biol. Magn. Reson.* 8, L.J. Berliner, J. Reuben (Eds.), Plenum, New York, 1989, 399.
- [70] A. Sayari, *React. Kinet. Catal. Lett.* 39 (1989) 155.
- [71] C. Naccache, Y. Ben Taarit, M. Boudart, *ACS Symp. Ser.* 40 (1977) 156.
- [72] a) D. Goldfarb, K. Kevan, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5787.
b) D. Goldfarb, K. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2303.
- [73] D. Goldfarb, L. Kevan, M.E. Davis, C. Saldariaga, J.A. Rossin, *J. Phys.*

- Chem. 91 (1987) 6389.
- [74] V.D. Atanasova, V.A. Shvets, V.B. Kazanskii, Kinet. Katal. 18 (1977) 753.
- [75] K. Dyrek, M. Che, Chem. Rev. 97 (1997) 305.
- [76] R.J. Klinger, J.C. Huffman, J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 2147.
- [77] P.S. Braterman, J.I. Song, F.M. Wimmer, W. Kaim, A. Klein, R.D. Peacock, Inorg. Chem. 31 (1992) 31.
- [78] R.J. Van Zee, W. Weltner Jr., Chem. Phys. Lett. 266 (1997) 403.
- [79] J.R. Morton, K.F. Preston, J. Mag. Res. 30 (1978) 577.
- [80] N. Rösch, A. Görling, D.E. Ellis, H. Schmidtbaur, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28 (1989) 1357.
- [81] C.P. Keijzers, E. De Boer, J. Chem. Phys. 57 (1972) 1277.
- [82] D.H. Olson, J. Phys. Chem. 74 (1970) 2758.
- [83] G. Engelhardt, Microporous Mater. 12 (1997) 369.
- [84] W.J. Mortier, E. Van de Bossche, J.B. Uytterhoeven, Zeolites 4 (1984) 41.
- [85] A.N. Fitch, H. Jovic, A. Renouprez, J. Phys. Chem. 90 (1986) 1311.
- [86] D.H. Olson, Zeolites 15 (1995) 439.
- [87] D.M. Little, *Catalytic reforming*, Tulsa, Oklahoma, 1985.
- [88] J.R. Bernard, *Proc. 5th Int. Zeolite Conf.*, L.V.C. Rees (Ed.) Napoli, Heyden, London, 1980, S. 686.
- [89] T.R. Hughes, R.L. Jacobson, P.W. Tamm, *Catalysis 1987*, J.W.Ward (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 317.
- [90] P.W. Tamm, D.H. Mohr, C.R. Wilson, *Catalysis 1987*, J.W.Ward (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 335.
- [91] D.V. Law, P.W. Tamm, C.M. Detz, Energy Process 7 (1987) 215.
- [92] S.J. Tauster, J.J. Steger, *Microstructure and Properties of Catalysts*, M.M.J. Treacy, J.M. Thomas, J.M. White (Eds.), Bd. 111, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988, S. 419.
- [93] S.J. Tauster, J.J. Steger, J. Catal. 125 (1990) 387.

- [94] E.C. Derouane, D.J. Vanderveken, *Appl. Catal.* 45 (1988) L15.
- [95] C. Besoukhanova, J. Guidot, D. Barthomeuf, M. Breysse, J.R. Bernard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1981) 1595.
- [96] G.B. McVicker, J.L. Kao, J.J. Ziemiak, W.E. Gates, J.L. Robbins, M.M.J. Treacy, S.B. Rice, T.H. Vanderspurt, V.R. Cross, A.K. Ghosh, *J. Catal.* 139 (1993) 48.
- [97] C.M. M'Kombe, M.E. Dry, C.T. O'Connor, *Zeolites* 19 (1997) 175.
- [98] M.M.J. Treacy, *Microporous and Mesoporous Mater.* 28 (1999) 271.
- [99] L.J.G. Simon, *On the sulfur tolerance of zeolite supported Pt catalysts for benzene hydrogenation*, Dissertation 1999, Universität Twente.
- [100] H.A. Smith, *Catalysis, Hydrogenation*, Vol. V, P.H. Emmett (Ed.), Reinold publishing corporation, New York, 1957.
- [101] G.C. Bond, *Catalysis by minerals*, Academic Press. NY, London, 1962.
- [102] A. Stanislaus, B.H. Cooper, *Catal. Rev.–Sci. Eng* 36(1) (1994) 75.
- [103] P. Bartl, B. Zibrowius, W. Hoelderich, *Chem. Commun.* (1996) 1611.
- [104] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.
- [105] R.M. Barrer, H. Villiger, *Z. Kristallogr.* 128 (1969) 352.
- [106] A. Klein, persönliche Mitteilung.
- [107] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II Nebengruppenelemente*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1986.
- [108] E.R. Davies, *Phys. Lett.* 47 (1974) 1.
- [109] W.B. Mims, *Proc. R. Soc.* 283 (1965) 452.
- [110] W.B. Mims, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 2409.
- [111] P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenführ, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* 132 (1986) 279.
- [112] K. Teo, N.J.A. Sloane, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4545.
- [113] A. Sachdev, R.I. Masel, J.B. Adams, *Catal. Lett.* 15 (1992) 57.
- [114] S.H. Yang, D.A. Drabold, J.B. Adams, P. Ordéjon, K. Glassford, *J. Phys. Condens. Matter.* 9 (1997) L39.

- [115] M. Vaarkamp, F.S. Modica, J.T. Miller, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 144 (1993) 611.
- [116] D.L. Ostgard, L. Kustov, K.R. Poepelmeier, W.H.M. Sachtler, *J. Catal.* 133 (1992) 342.
- [117] K. Dyrek, M. Che, *Chem. Rev.* 97 (1997) 305.
- [118] B.L. Mojet, D.C. Koningsberger, *Catal. Lett.* 39 (1996) 191.
- [119] P. Chou, M.A. Vannice, *J. Catal.* 107 (1987) 129.
- [120] S.D. Lin, M.A. Vannice, *J. Catal.* 143 (1993) 539.
- [121] P. Chou, M.A. Vannice, *J. Catal.* 107 (1987) 140.
- [122] S.D. Lin, M.A. Vannice, *J. Catal.* 143 (1993) 554.
- [123] S.D. Lin, M.A. Vannice, *J. Catal.* 143 (1993) 563.
- [124] J.Wang, Q. Li, J. Yao, *Appl. Catal. A: General* 184 (1999) 181.
- [125] A. Khodakav, N. Barbouth, Y. Berthier, J. Oudar, P. Schulz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91(3) (1995) 569.
- [126] J. Zheng, J.L. Dong, Q.H. Xu, *Appl. Catal.* 126 (1995) 141.
- [127] P.W. Tamm, D.H. Mohr, C.R. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 38 (1987) 335.
- [128] M. Vaarkamp, J.T. Miller, F.S. Modica, G.S. Lane, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 1238 (1992) 675.
- [129] G.B. McVicker, J.L. Kao, J.J. Ziemiak, W.E. Gates, J.L. Robbins, M.M.J. Treacy, S.B. Rice, T.H. Vanderspurt, V.R. Cross, A.K. Ghosh, *J. Catal.* 157 (1993) 48.
- [130] M. Guenin, M. Breysse, R. Frety, K. Tifouti, P. Marecot, J. Barbier, *J. Catal.* 105 (1987) 144.
- [131] G. Connell, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 101 (1986) 103.
- [132] J.K. Lee, H.K. Rhee, *J. Catal.* 177 (1998) 208.

- [133] R.T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, 2nd Edition, Academic Press, New York, 1976.
- [134] W.J. Mortier, *J. Catal.* 55 (1978) 138.
- [135] R.T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 10732.
- [136] W.M.H. Sachtler, *Catal. Today* (1993) 419
- [137] M.S. Tzou, B.K. Teo, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 84 (1994) 1641.
- [138] V. Schünemann; H. Treviño, G.D. Lei; D.C. Tomczak; W.M.H. Sachtler, K. Fogash, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 153 (1995) 144.
- [139] L. Guzzi, *Catal. Rev.–Sci. Eng.* 23 (1981) 329.
- [140] K. Lázár, L.F. Kiss, S. Pronier, G. Onyestyák, H.K. Beyer, in M. Migliorini, D. Peridis (ED.), *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science*, NATO Science series, Bd. 3, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, S. 291.
- [141] J. Zheng, T. Schmauke, E. Roduner, J.L. Dong, Q.H. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 171 (2001) 181.
- [142] O.C. Kistner, A.W. Sunyar, *Phys. Rev. Lett.* 4 (1960) 229.
- [143] H.S. Woo, T.H. Fleisch, H.C. Foley, S. Uchiyama, W.N. Delgass, *Catal. Lett.* 4 (1990) 93.
- [144] Z. Kajcsos, K. Lázár, G. Brauer, *Journal de Physique, Colloque C4*, Vol. 3 (1993) 197.
- [145] Y. Minai, T. Fukushima, M. Ichikawa, T. Tominaga, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 87 (1984) 189.
- [146] J. W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, J.J. Loef, W.N. Delgass, J.

- Phys. Chem. 87 (1983) 1292.
- [147] J.W. Niemantsverdriet, D.P. Aschenbeck, F.A. Fortunato, W.N. Delgass, J. Mol. Catal. 25 (1984) 285.
- [148] J.W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, W.N. Delgass, J. Catal. 89 (1984) 138.
- [149] J.W. Niemantsverdriet, J.A.C. van Kaam, C.F.J. Flipse, A.M. van der Kraan, J. Catal. 96 (1985) 58.
- [150] J.W. Niemantsverdriet, A.M. van der Kraan, Surf. Interface Anal. 9 (1986) 221.
- [151] R.L. Garten, in I.J. Gruvernab (Ed.), Mössbauer Effect Methodology, Bd. 3, Plenum, New York, 1976, S. 69.
- [152] Y.L. Lam, R.L. Garten, Proceedings, the 6th Ibero–American symposium on Catalysis, Rio de Janeiro, 1978.
- [153] M.A. Vannice, Y.L. Lam, R.L. Garten, Adv. Chem. 178 (1979) 15.
- [154] R.L. Garten, J.H. Sinfelt, J. Catal. 62 (1980) 127.
- [155] V. Schünemann, H. Treviño, W.M.H. Sachtler, K. Fogash, J.A. Dumesic, J. Phys. Chem. 99 (1995) 1317.
- [156] L. Xu, G. Lei, W.M.H. Sachtler, R. Cortright, J.A. Dumesic, J. Phys. Chem. 97 (1993) 11517.
- [157] V.R. Balse, W.M.H. Sachtler, J.A. Dumesic, Catal. Lett. 1 (1988) 275.
- [158] D. Palaith, C.W. Kimball, R.S. Preston, J. Crangle, Phys. Rev. 178 (1969) 93.
- [159] J.H.A. Martens, R. Prins, J.W. Niemantsverdriet, J. Catal. 108

- (1987) 259.
- [160] M.A. Vannice, R.L. Garten, *J. Mol. Catal.* 1 (1975/76), 201
- [161] C.H. Bartholomew, M. Boudart, *J. Catal.* 29 (1973) 278.
- [162] J.B. Goodenough, W. Gräper, F. Holtzberg. D.L. Huber, R.A. Lefever, J.L. Longer, T.R. Mc.Guire, S. Methfessel, Landot-Börnstein, Group III: Solid Materials, Vol. 4a, Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds, Ed. K.-H. Hellwege, A.M. Helwege, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970.
- [163] T.W. Richards, G.E. Behr JR., *Z. Phys. Chem.* 58 (1907) 303.
- [164] J. Zheng, J.L. Dong, Q.H. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1641.
- [165] J. Zheng, J.L. Dong, Q.H. Xu, C. Hu, *Catal. Lett.* 37 (1996) 25.
- [166] P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 29 (1986) 357.
- [167] S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, B. Dale, C.M. Sorenson, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 9778.
- [168] W.N. Delgass, *Mössbauer Effect Methodology*, Vol. 10 Ed. I.J. Gruverman, C.W. Seidel, Plenum Press, New York, 1976.
- [169] D.E. Gray, *American Institute of Physics Handbook*, 3rd Edition, New York, Mc Graw-Hill, 1972.
- [170] B. Bian, D.E. Laughlin, K. Sato, Y. Hirotsu, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 6962.
- [171] N.D Van, The Influence of Ag- and Mo-Doping on Magnetic Properties of Fe-Pt Thin Films, Master thesis, International Training Institute for

Literaturverzeichnis

Material Science, Hanoi, 2001.

[172] C.M. M'Kombe, M.E. Dry, C.T. O'Connor, *Zeolites* 19 (1997) 175.

10. Abkürzungs- und Variablenverzeichnis

Abkürzungen:

CEPR: Conduction Electron Paramagnetic Resonance
CW: Continuous Wave
ENDOR: Electron Nuclear Double Resonance
EPR: Electron Paramagnetic Resonance
ESEEM: Electron Spin Echo envelope Modulation
FAU: Faujasit
HYSCORE: Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy
IR: Infra Red
LTL: Linde Typ L
NMR: Nuclear Magnetic Resonance
SQUID: Superconducting Quantum Interference Device
TEM: Transition Electron Microscopy
XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD: X-Ray Diffraction

Variablen:

A: Hyperfeinaufspaltung
B: magnetische Flußdichte
C: Curieconstante
g: g-Faktor bzw. g-Tensor
H: Magnetfeld
h: Plancksches Wirkungsquantum
I: Kernspin
M: Magnetisierung
p: magnetisches Moment
r: Radius
S: Elektronenspin
T: Temperatur
 χ : Suszeptibilität

β_e : Bohrsches Magneton

ν : Frequenz

Danksagung

Herrn Prof. Roduner gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung, die ständige Diskussionsbereitschaft sowie zahlreiche Anregungen während der Durchführung der Arbeit.

Großer Dank gebühren auch Herrn Prof. Hunger und Herrn Prof. Kaim für die Bereitschaft die Aufgabe des Mitberichters bzw. des Prüfungsvorsitzenden zu übernehmen.

Dank verdient Herrn R.-A. Eichel für die Durchführung der gepulsten EPR-Messungen an der ETH-Zürich. Den Herren S. Knorr, J. Rahmer und M. Vidal vom 2. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart gilt mein Dank für Hilfe bei den W- und Q-Band-EPR-Messungen. Herrn B. Pilawa vom Physikalischen Institut der Universität Karlsruhe danke ich für die SQUID-Magnetisierungsmessungen an Pt/NaY. Die Mößbauermessungen wurden freundlicherweise von Herrn M. Menzel an der Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung in Berlin durchgeführt.

Darüber hinaus möchte ich den Kolleginnen und Kollegen des eigenen Instituts insbesondere Herrn H. Dilger für anregende Diskussionen und technische Hilfe erwähnen. Dankend erwähnen möchte ich auch alle Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt, der Elektrowerkstatt, der Glasbläserei und der Tieftemperaturabteilung.