

PLATINA V ZEOLITECH - TVORBA KLASTRŮ, STAV PLATINY A KATALYTICKÁ AKTIVITA

JANA NOVÁKOVÁ

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8

Došlo dne 3. VII. 1997

Obsah

1. Úvod
2. Rozklad kationtových komplexů $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ v zeolitech
3. Tvorba a rozklad aniontových komplexů $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}_n$
4. Katalytická aktivita různých specií Pt v zeolitu
5. Vliv matrice zeolitu na katalytickou aktivitu v reakci $\text{CO} + \text{NO}$
6. Vliv velikosti klastrů Pt° na reakci $\text{CO} + \text{NO}$
7. Několik poznámek k mechanismu redukce NO pomocí CO na platině v zeolitech
8. Závěr

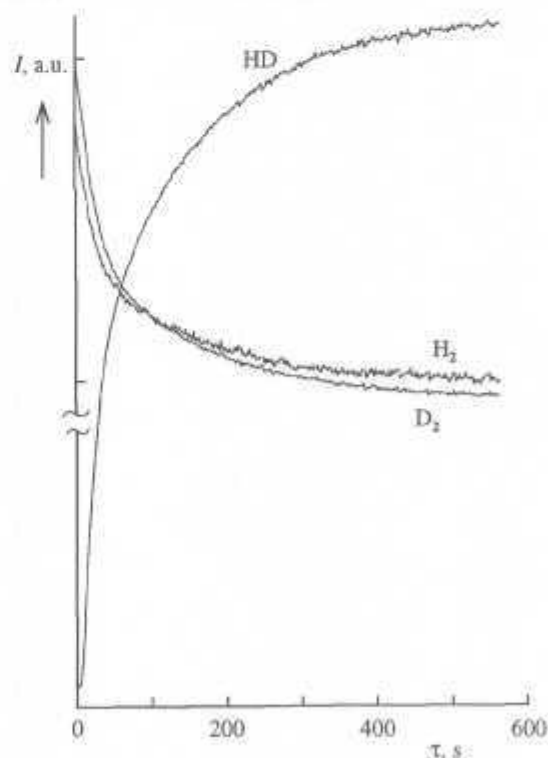
1. Úvod

Rozšíření platiny z Uralu do západní Evropy, ke kterému došlo koncem minulého století, vedlo tehdejší významné chemiky ke studiu jejích účinků, zejména v oxidačních a redukčních reakcích. Platina tak stála u zrodu katalýzy jako zvláštního oboru chemických reakcí¹, a dosud zůstala jednou z nejpoužívanějších složek řady katalyzátorů. Slouží stále v hydrogenačních a oxidačních reakcích, většinou v rozptýlené formě na nosiči. Nosič s kyselými (případně bazickými) vlastnostmi se zavádí nejen ke zvýšení povrchu platiny, ale též pro využití těchto nosičových center spolu s kovovými v tzv. bifunkční katalýze. Důležitou úlohu též platina hraje při zabraňování vzniku koksových úsad tím, že usnadňuje redukci nebo oxidaci povrchových specií - předchůdců koksů. V posledních letech slouží rovněž jako složka účinného katalyzátoru redukce oxidů dusíku oxidem uhelnatým nebo jinými redukčními činidly.

Schopnost platiny disociovat vodík je ukázána na

obr. 1, kde je znázorněno zrovnovážňování směsi vodíku a deuteria ($\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$) při pokojové teplotě na alumině s nanesenou platinou (0,5 hm%). Platina katalyzuje tuto ekvilibraci velmi účinně i při -78°C a v řadě případů je reakce dobře měřitelná i při teplotě kapalného dusíku (-196°C). Úloha platiny pro zachování životnosti katalyzátoru je dokumentována na obr. 2 srovnáním průběhu izomerizace n-pentanu bez a s přítomností Pt na alumině.

Platina v zeolitech je užívána ve stejných reakcích jako platina samotná či platina na nosičích. Účinnost v bifunkční katalýze je zvýšena těsnou blízkostí kovových a kyselých center, takže reaktanty aktivované na kovovém centru nejsou dezaktivovány za dobu přenosu ke kyselým centrům. Nanometrové rozměry dutin a kanálů určují rozměry klastrů a zároveň je stabilizují. Pravidelně se opakující složení skeletu zeolitu zaručuje stejné ovlivnění prekurzorů a výsledných produktů. Vlastnosti klastrů Pt lze modifikovat



Obr. 1. $\text{D}_2\text{-H}_2$ ekvilibrace na Pt/alumině při pokojové teplotě; 0,2 g katalyzátoru, 0,5 hm% Pt, 200 Pa směsi $\text{D}_2 + \text{H}_2$ 1:1, 400 ml reakční prostor; a.u. - libovolné jednotky (arbitrary units)

změnami matrice zeolitu. Různé komplexy Pt je též možno syntetizovat přímo v dutinách tzv. metodou „ship in bottle“, což se s výhodou používá tam, kde by velké komplexy neprošli vstupními okny zeolitů. Rovněž výhodně se připravují slitiny jiných kovů s platinou. Lépe definované umístění částic Pt pak může sloužit jako podklad k teoretickým výpočtům ovlivnění reaktantů platinovými klastry a zeolitickou maticí.

Literatura zabývající se platinovými katalyzátory včetně platiny v zeolitech je vzhledem k široké škále její aktivity velmi obsažná. V tomto článku se zejména věnujeme závislosti vlastností klastrů platiny na jejich přípravě. Budeme se zabývat vlivem matrice zeolitu měněné přítomností alkalických kationtů kompenzujících náboj mřížky (Li, Na, K, Cs) a typem zeolitu (X, Y) včetně podmínek rozkladu výchozího komplexu $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ na vznik platinových klastrů, stav platiny, velikost klastrů ve vztahu ke katalytické aktivitě, zejména pak v redukci NO pomocí CO. Zmíníme se též o některých otázkách mechanismu této reakce. V článku jsou rozebrány literární údaje i údaje získané z vlastních prací, týkající se těchto reakcí. Pozornost též věnujeme přípravě a charakterizaci platinových aniontových komplexů $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$ (tzv. Chiniho komplexy připravované karbonylací Pt-tetraamonných kationtových komplexů) a dekarbonylací těchto komplexů.

Platinu lze do zeolitů vnášet různými způsoby, na př. kationtovou výměnou a rozkladem solí, napařováním, im-

pregnací, rozkladem těkavých sloučenin a pod. Výhodná je iontová výměna $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ s alkaliemi zeolitů, která probíhá v širokém rozsahu pH (cit.²). Kationtový komplex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ lze pak rozkládat za různých podmínek, které ovlivňují jak valenční stav platiny, tak velikost a umístění kovových platinových klastrů. Pomalá kalcinace následovaná redukcí vede k tvorbě malých, jemně dispergovaných klastrů v dutinách zeolitu ($d = 1\text{--}2\text{ nm}$), rozklad ve vakuu poskytuje větší klastry s méně homogenní dispersí ($d = 2\text{--}4\text{ nm}$) rovněž v dutinách zeolitů, rozklad v proudu vodíku způsobuje obohacení vnějšího povrchu zeolitu relativně velkými částicemi Pt ($> 10\text{ nm}$)^{2,8}. Kationtový komplex lze též karbonylovat na barevný aniontový komplex $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$ (Chiniho komplex)^{9,10}. Velikost a umístění, případně pravidelné řetězení klastrů Pt (subnanometrové až dvounanometrové aglomeráty Pt s většinou platinových atomů vystavených na povrchu klastru) a částic Pt (aglomeráty Pt $> 3\text{--}4\text{ nm}$ obsahující většinu atomů platiny uvnitř částic), má důležitost nejen v katalytických reakcích, ale i pro přípravu senzorů a pro miniaturizaci v elektronice.

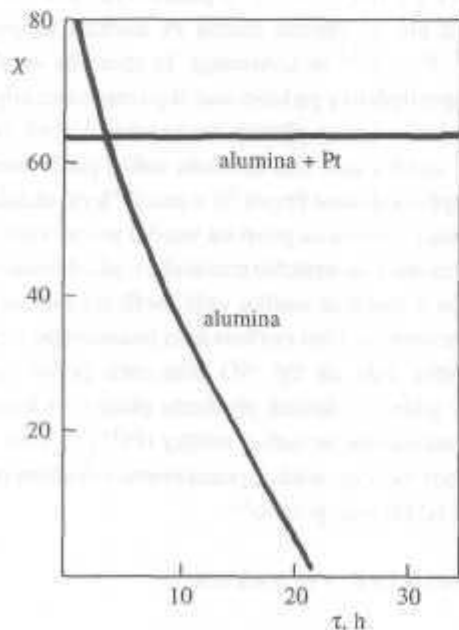
2. Rozklad kationtových komplexů

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ v zeolitech

2.1. Kalcinace a následná redukce

2.1.1. Kalcinace

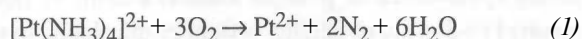
Průběh kalcinace komplexu byl studován ve struktuře faujasitů několika autory^{2-8,11,12}. Při kalcinaci dochází při nižších teplotách nejdříve dehydrataci ke ztrátě symetrie původního komplexu obsahujícího čtyři amonné ligandy a dva ligandy vody⁶. Komplex se může nacházet vzhledem ke svým rozměrům pouze ve velké dutině zeolitu. Autoři² předpokládají, že při vyšších teplotách dochází oxidaci ke ztrátě dvou amonných ligandů; spotřeba kyslíku počíná stejně jako uvolnění dusíku. Vzniklý diamokomplex migruje do malých dutin zeolitu. Rozklad kalcinací těchto diamokomplexů patrně probíhá při vyšších teplotách. Kalcinaci komplexů $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ v zeolitu HZSM-5 sledovali metodami TPD/MS, TPO a UV/VIS zcela nedávno holandsí autoři¹³; dokazují, že při oxidaci vzorků obsahujících vodu dochází nejdříve k tvorbě komplexu $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Poté vzorek ztrácí další dva amonné ligandy. Ke ztrátě posledního dochází až kolem 300°C . Na obr. 3 je znázorněn úbytek kyslíku se současnou tvorbou dusíku při kalcinaci tetraamokomplexu Pt v zeolitu HZSM-5 bez předchozí



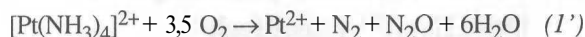
Obr. 2. Vliv platiny na životnost katalyzátoru při izomerizaci n-pentanu; podle práce² (X = konverze n-pentanu v hm%)

dehydratace. U dehydratovaných vzorků se nejdříve rychle oxidují první tři amoligandy, poslední je oxidován při vyšší teplotě. Ligandy NH_3 nahrazuje při nižších teplotách komplex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, přecházející na $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ a posléze na Pt^{2+} . Při kalcinaci dochází ve značné míře k oxidaci amoligandů na NO, což souhlasí s uvolňováním tohoto oxidu ze vzorků po kalcinaci pozorovaným v práci¹⁴

Při kalcinaci je velmi důležité, aby průtok kyslíku byl velký^{11,12} (30–60 l.h⁻¹) a nárůst teploty v rozmezí od pokojové do 400 °C malý (0,5–2 °C/min). Tyto podmínky jsou nutné, protože v opačném případě není unikající čpavek oxidován na dusík a vodu a může tedy redukovat vznikající platinové kationty na kovovou platinu; konečná disperze platiny je pak nižší. Většina autorů předpokládá, že kalcinaci vznikají kationty Pt^{2+} , které kompenzují náboj zeolitické mřížky místo původního komplexu $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

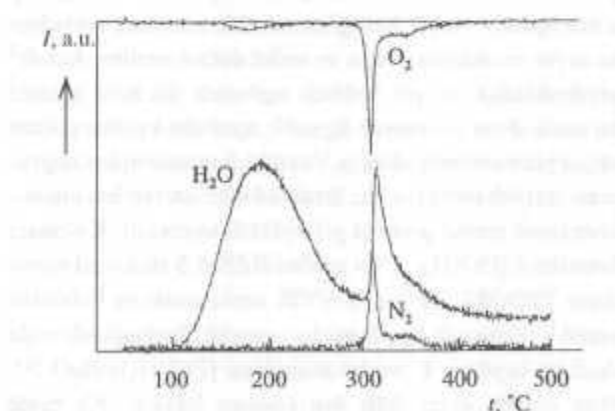
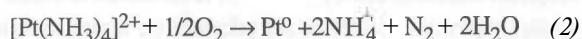


Vzhledem k tomu, že při kalcinaci $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ v zeolitu HZSM-5 nacházejí autoři¹³ nejen uvolnění dusíku, ale i N_2O , navrhuji schéma reakce:



Pt^{2+} koordinovaný ke kyslíkům skeletu zeolitu má světle zelenou barvu.

Chmelka a spol.⁷ nacházejí po kalcinaci platinu ve formě PtO (pomocí EXAFS). Rozklad by tak mohl probíhat podle schématu:



Obr. 3. Spotřeba kyslíku a uvolňování dusíku a vody v plynné fázi během kalcinace Pt tetraamo komplexu v zeolitu NaZSM-5; podle práce¹³, vzorek předem nedehydratovaný



2.1.2. Redukce

Teplotu redukce proudem vodíku se doporučuje udržovat v rozmezí 350–400 °C. Z průběhu redukce sledovaného metodou TPR usuzují Sachtler a spol.² na výše zmíněný přechod diamokomplexu (částečně rozloženého $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) ve faujasitu z velkých do malých dutin. Původní redukce totiž začíná u vyšších teplot než redukce opakovaná po reoxidaci vzorku - viz obr. 4. Autoři předpokládají, že první redukce se týká kationtů Pt^{2+} v malých dutinách. Ty po redukci přecházejí do velkých dutin, kde zůstávají i po reoxidaci vzorku. Ve velkých dutinách pak redukce probíhá snadněji a proto je maximum posunuto k nižší teplotě. Tento posun teploty redukce po reoxidaci lze ovšem také vysvětlit tak, že původní kationty Pt^{2+} redukované na Pt^0 se reoxidují na PtO, který se snadněji redukuje nežli Pt^{2+} . K tomuto názoru se přikláníme i my¹⁴ a v právě publikované práci o kalcinaci $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ v zeolitu HZSM-5 i van den Broek a spol.¹³

Pokud se tedy dodržují uvedené podmínky kalcinace a redukce, lze připravit celkem homogenní velmi malé klastry Pt^0 o rozměrech < 2 nm. Tato velikost byla zjištěna několika metodami, zejména EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) a TEM (Transmission Electron Microscopy); lze na ni též usuzovat ze sorpce vodíku a poměru $\text{H}/\text{Pt} \geq 1$ (cit.^{2,8,11-13}). U platinových klastrů o průměru < 2 nm se většina atomů Pt nachází na povrchu klastru¹⁵. V práci¹⁴ se konstatuje, že spotřeba vodíku při redukci specií platiny po kalcinaci či po reoxidaci odpovídá analytickému obsahu platiny ve vzorku. Určité zvýšení spotřeby vodíku nad tuto hodnotu může podle literatury způsobit přeoxydování Pt (cit.²); v práci¹⁴ bylo ukázáno, že při kalcinaci zůstává na povrchu vzorků pevně vázaný NO (vzniklý oxidací unikajícího amoniaku), jehož redukce může též vést k spotřebě vodíku vyšší nežli připadá na obsah platiny ve vzorku. Toto zvýšení není pozorováno po reoxidaci vzorku, kdy již byl NO odstraněn první redukcí. Jedním z pádných důkazů přechodu platiny ve formě kationtu kompenzujícího náboj mřížky (Pt^{2+}) na oxid PtO je tvorba vody během redukce pozorovaná v druhém případě na rozdíl od případu prvního¹².

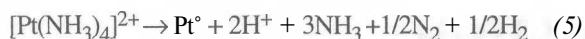
2.2. Rozklad ve vakuu

Průběh rozkladu komplexu $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ v zeolitech byl převážně sledován analýzou plynných produktů roz-

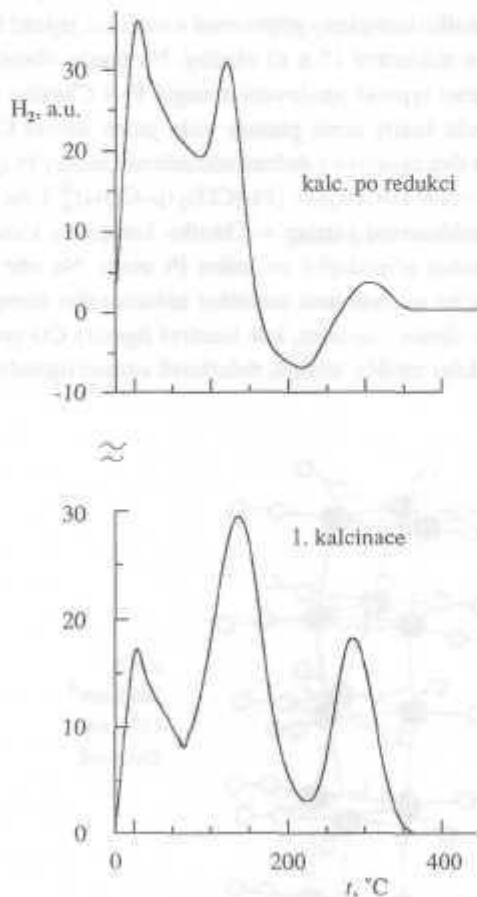
kladu - amoniaku, dusíku a vodíku^{3-5,14,16-20}. V ideálním případě by rozklad probíhal podle schématu:



Uvolňovaný čpavek však alespoň z části redukuje Pt^{2+} na Pt^0 , na ní pak dochází k rozkladu amoniaku a vzniklý vodík přispívá k pokračující "autoredukci" platiny. V práci¹⁵ se podle poměru uniklého dusíku a amoniaku předpokládalo, že u nízkých kationtových výměn (komplexy v dutině zeolitu) dochází prakticky k úplné autoredukci:



Poměr $\text{NH}_3/\text{N}_2 = 6$ odpovídá této reakci. U vyšších iontových výměn autoři nacházejí pouze částečnou autoredukci (poměr $\text{NH}_3/\text{N}_2 > 6$), což vysvětlují slabší vazbou

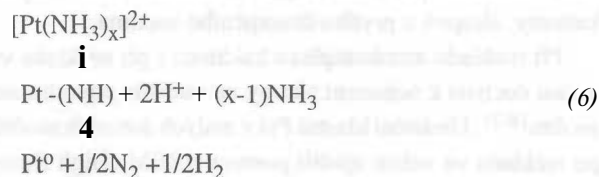


Obr. 4. Vliv opakované kalcinace na zeolitu TPR PtKX; rychlost ohřevu $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ v rozmezí $25\text{--}400^\circ\text{C}$. Záporné hodnoty na křivce po opakované redukci vznikají desorpcí vodíku z kovových center, vytvořených při nižších teplotách

komplexů ke skeletu zeolitu. Silná vazba má podporovat autoredukci podle schématu¹⁶:



Následuje rozklad amokomplexu přes neutrální imid na kovovou platinu:



V práci¹⁸⁻¹⁹ bylo ukázáno, že rozsah autoredukce platiny při rozkladu ve vakuu závisí na tlaku unikajícího čpavku (odštěpování amoskupin) - s jeho poklesem se frakce uvolněného dusíku (dokazujícího proces autoredukce) snižovala, a po následující TPR (Temperature Programmed Reduction) se množství vodíku nutného k redukci platiny zvyšovalo. Analýza plynných produktů rozkladu je často komplikována tím, že během deamonizace dochází též k rozpadu karbonátových specií obvykle přítomných ve vzorcích; protože uvolňované plynné produkty se obvykle analyzují hmotnostními spektrometry, zahrnuje ion 28^+ nejen unikající dusík, ale též oxid uhelnatý. Poměr amoniaku ku dusíku pak nedává spolehlivou hodnotu.

Rozklad tetraamoniového komplexu ve vakuu byl též sledován pomocí FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) a XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)¹⁹⁻²¹. V prvních dvou pracích bylo zjištěno, že amokomplexy tvoří v závislosti na obsahu vody a teplotě deamonizace několik specií, z nichž hlavní lze přiřadit dehydratovanému distortovanému Pt-tetraamokomplexu (dehydratace při pokojové teplotě a při zahřívání do 150°C) a Pt-diamokomplexu (kolem 200°C). U vyšších teplot dochází k interakci uvolňovaného amoniaku s kyslíky mřížky zeolitu a k tvorbě imidů a iminů vázaných ke skeletu zeolitu, nikoliv již k platině. Při rozkladu ammo komplexů se tvoří OH skupiny, v zeolitech Y ve velkých i malých dutinách, v zeolitech X převážně ve velkých dutinách. Složení specií $\text{Pt}-\text{NH}_x$ je různorodější v zeolitech Y nežli v X. Unikající čpavek vytváří u zeolitů X i Y hlavní maximum v rozmezí $200\text{--}270^\circ\text{C}$, a menší maximum nad 300°C . Toto „vysokoteplotní“ maximum je výraznější u zeolitů typu Y, kdežto „nízkoteplotní“ maximum závisí zejména na typu alkalického kationtu: vzrůstající elektropozitivita a rozměr alkalického kationtu snižují teplotu maxima v řadě $\text{Li} > \text{Na}$

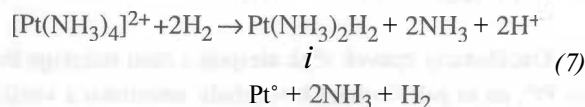
$> K > Cs$ (cit.^{18,19}). Protože v této řadě roste bazicita mřížkového kyslíku²², bylo by možno urychlení rozkladu vysvětlovat i pevnější vazbou amokomplexů ke kyslíku skeletu a tím ke snadnějšímu odštěpení těchto ligandů z původního komplexu. Protože však bazicita mřížkového kyslíku je vyšší u zeolitu X nežli u Y, měla by v takovém případě deamonizace probíhat snadněji u zeolitu X. Jelikož tomu tak není, převládá zřejmě interakce s alkalickými kationty, alespoň u prvního desorpčního maxima.

Při rozkladu amokomplexu kalcinací i při rozkladu ve vakuu dochází k ochuzení platiny na vnějším povrchu zrn zeolitu¹⁸⁻²¹. Umístění klastrů Pt i v malých dutinách zeolitů po rozkladu ve vakuu zjistili pomocí HREM (High Resolution Electron Microscopy) autoři²³, zatímco po kalcinaci při teplotě 300 °C a následující redukci by podle¹¹ měly být klastry Pt o rozměru 0,6-1,3 nm ve velkých dutinách. Kalcinace při teplotě 600 °C by však podle těchto autorů vedla k přechodu klastrů do malých dutin. K stejným výsledkům dospěli spojením metod TPR, TPD (Temperature Programmed Desorption) a EXAFS autoři¹², kteří mimo to při střední teplotě 450 °C pozorovali platinové klastry jak ve velkých tak i v malých dutinách.

2.3. Rozklad v proudu vodíku

Podle literatury²⁻⁸ dochází v tomto případě k tvorbě velkých částic Pt, což je zřejmě způsobeno rychlou migrací částečně rozložených komplexů k zárodkům kovové platiny, a k obohacování povrchu zeolitu aglomerovanou plati-

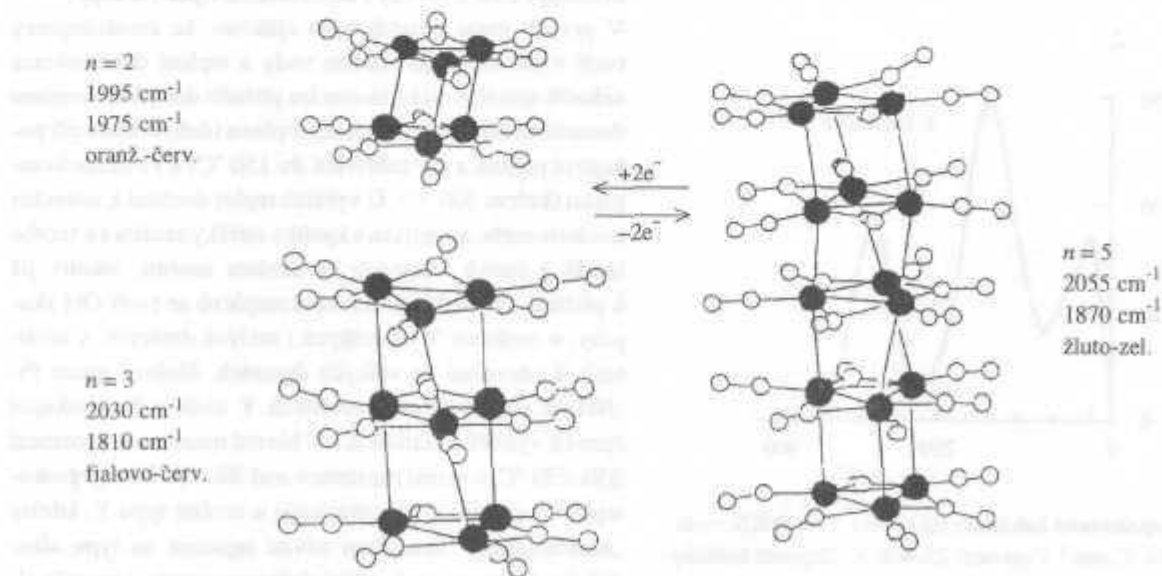
nou. Podle práce²⁴ se při této reakci utváří velmi mobilní neutrální hydrid, který aglomeruje na velké částice na povrchu zrn:



3. Tvorba a rozklad aniontových komplexů $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$

3.1. Tvorba

Barevné Chiniho aniontové komplexy $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ byly nejdříve připraveny v roztoku^{25,26}, později na pevném nosiči^{10,26,28}, a posléze se přímo syntetizují metodou „ship in bottle“ v dutinách zeolitů^{2,10,30-42}. Na obr. 5 jsou ukázány Chiniho komplexy připravené v roztoku, jejichž barva závisí na nuklearitě ($3 \times n$) platiny. Na témže obrázku je znázorněno typické spojování triangelů Pt v Chiniho komplexu, kde každý atom platiny váže jeden ligand CO lineárně a dva můstkově s dvěma sousedními atomy Pt (proto se často vzorec uvádí jako $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu\text{-CO})_3]_n^{2-}$). Se vzrůstající nuklearitou platiny v Chiniho komplexu klesá záporný náboj připadající na jeden Pt atom. Na obr. 6 je znázorněno modelované umístění aniontového komplexu ve velké dutině faujasitu, kde lineární ligandy CO směřují ke kyslíkům mřížky zeolitu, můstkově vázané ligandy k al-

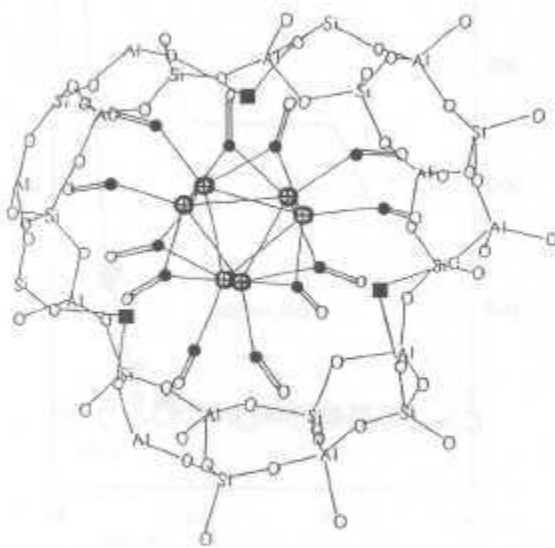
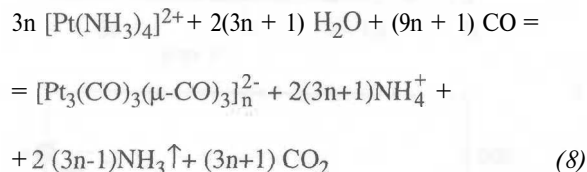


Obr. 5. Chiniho komplexy v roztoku; podle cit.⁶, později ověřeno XRD a EXAFS

kalickým kationtům. Ve velké dutině faujasitu o průměru 1,4 nm lze umístit Chiniho komplex s $n=2$ a $n=3$ (Pt_6 a Pt_9). Komplexy s vyšším n mohou prorůstat okny zeolitů. Nuklearitu platiny lze měnit podle matrice zeolitu a podmínek karbonylace. V méně bazickém zeolitu Y se karbonylové komplexy tvoří rychleji nežli v bazičtějším zeolitu X, s rostoucí elektropozitivitou a rozměrem alkalických kationtů roste rychlost karbonylace u obou typů.

Tyto dva vlivy, urychlující karbonylaci (klesající bazicita mřížkového kyslíku a rostoucí elektropozitivita alkalického kationtu) zřejmě souvisejí s vazbou ligandů CO k oběma centřům. Na rozdíl od rozkladu kationtového komplexu zde patrně převažuje vliv bazicity mřížkového kyslíku, protože v zeolitu X probíhá tvorba aniontového komplexu podstatně pomaleji nežli v zeolitu Y. V jednom typu zeolitu pak pozitivnější alkalický kationt urychlují karbonylaci. S rostoucí elektropozitivitou alkalického kationtu též klesá nuklearita Chiniho komplexu; v draselném zeolitu se prozatím podařilo připravit aniontový platinový komplex s převažujícím zastoupením $n = 2$ (cit.³⁹⁻⁴¹).

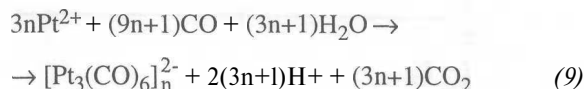
Základní rovnici pro karbonylaci Pt-tetramoniového kationtového komplexu na aniontový Chiniho komplex můžeme psát³⁸:



Obr. 6. Komplex $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$ ve velké dutině faujasitu; podle práce³⁹; uv-st použité označení; legenda © Pt, • Na^+ , • C

Chiniho komplexy nesou náboj 2" bez ohledu na svou velikost (n). Konstantní záporný náboj 2" způsobuje speciální redoxní chování, protože každá disociace nebo rekombinace jednotlivých Chiniho komplexů je provázána přijetím nebo uvolněním dvou elektronů.

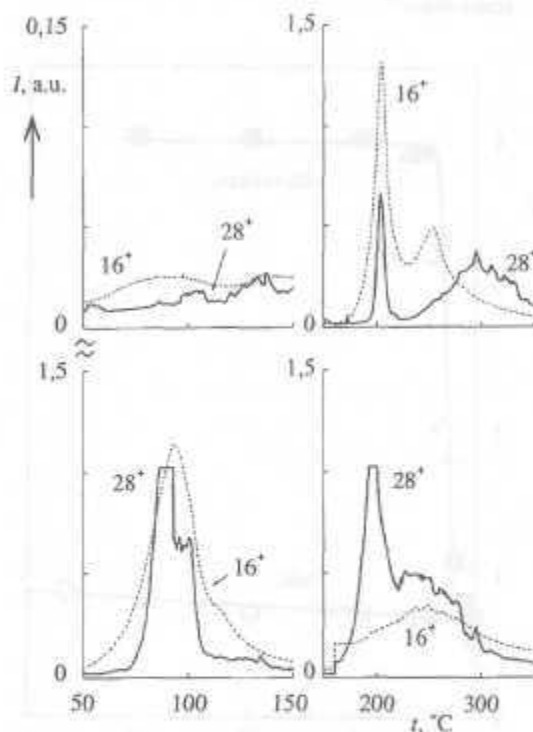
Kromě přípravy karbonylaci amokomplexů, která se provádí při 90 °C a tlaku 0,2-10² kPa, lze ještě Chiniho komplexy v dutinách zeolitů syntetizovat z iontů iontů Pt^{2+} za přítomnosti vodní páry²⁻⁹¹⁰:



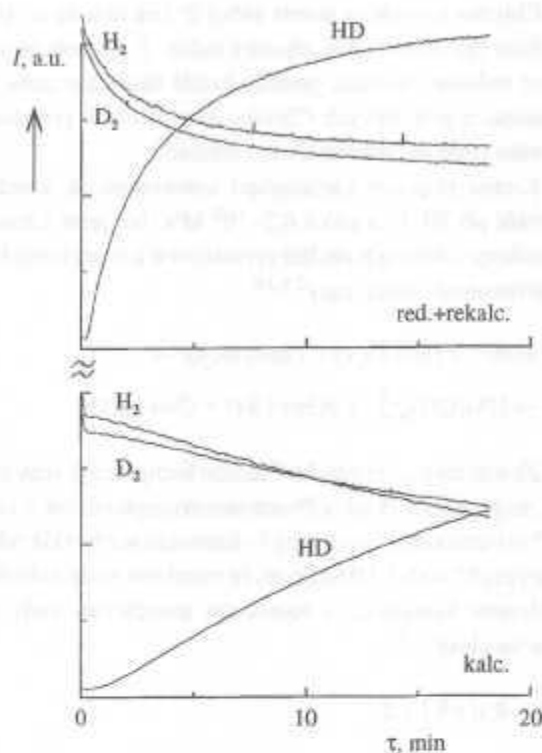
Ze stechiometrie vzniku Chiniho komplexů je tedy zřejmé, že při přípravě jak z Pt-tetraamokomplexů, tak z iontů Pt^{2+} je nutná účast vodní páry (v literatuře se obvykle mluví o „stopách“ vody). Ukázalo se, že množství vody ovlivňuje nuklearitu komplexu: s rostoucím množstvím vody nuklearita klesá³⁹⁻⁴¹.

3.2. Rozklad

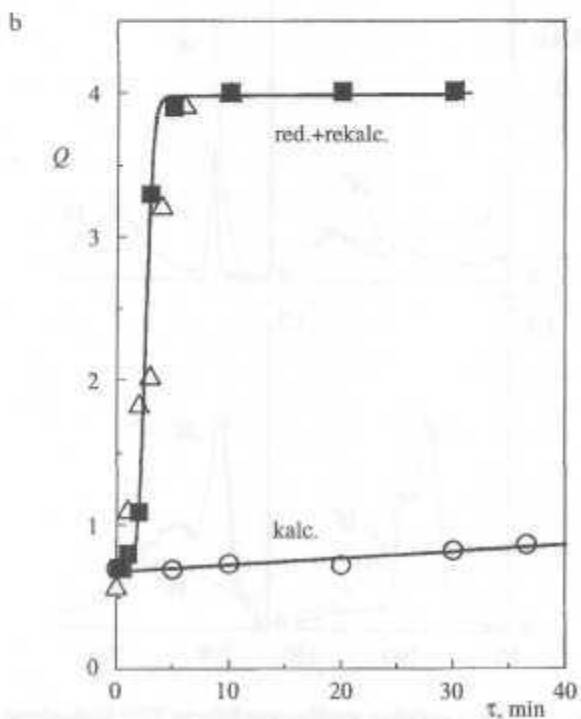
Dekarbonylace aniontových komplexů by mohla po-



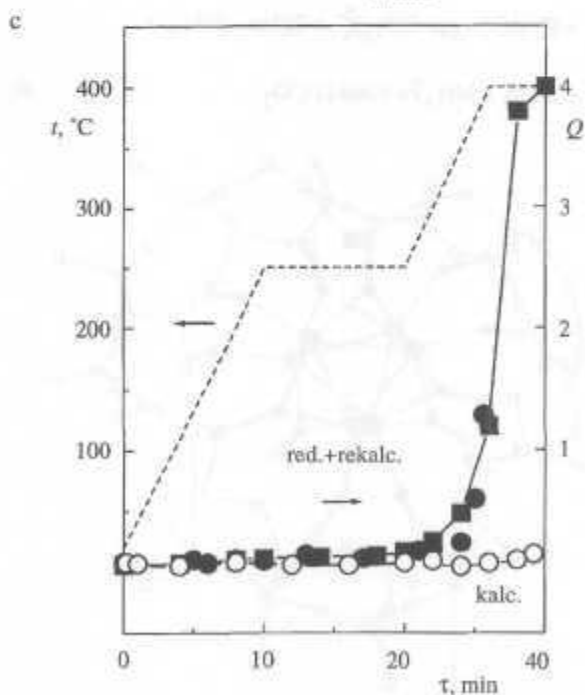
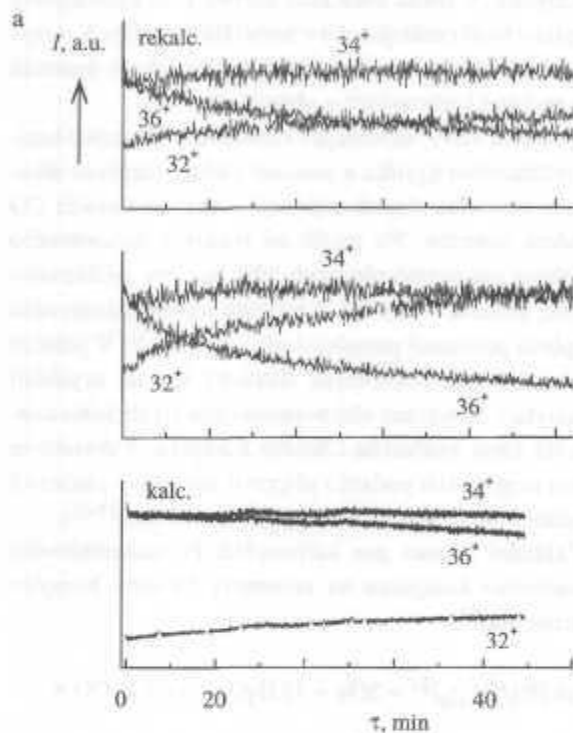
Obr. 7. Plynné produkty uvolňované během TPD kationtového a aniontového komplexu Pt v zeolitu KX; nahoře: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, dole: $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$, podle práce⁴³



Obr. 8. D_2 - H_2 ekvilibrace na platině v zeolitu NaX při teplotě $-78\text{ }^\circ\text{C}$; podle práce¹⁴



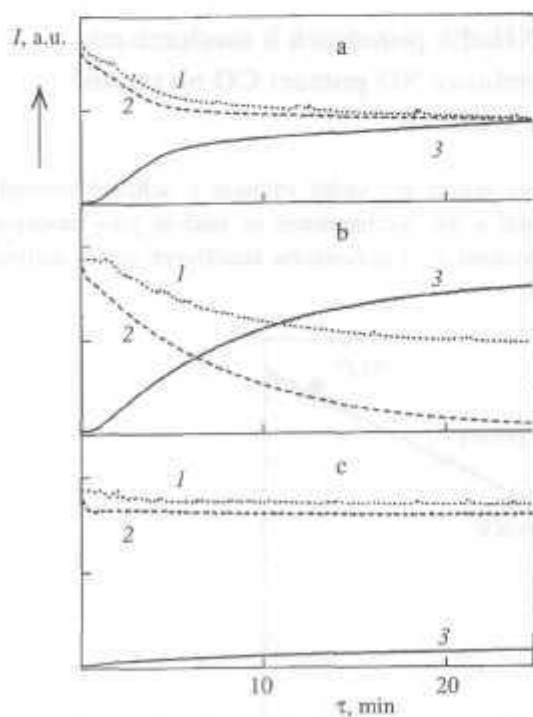
skytovat velmi malé klastry Pt o nuklearitě původního komplexu. Obvykle však při dekarboxylaci dochází k porušení trianglové Pt struktury a k tvorbě klastrů obdobných těm, které vznikají rozkladem kationtových komplexů^{10,43}.



Obr. 9. Izotopické výměny kyslíku na různých speciích Pt v zeolitu PtNaX; a: $^{18}\text{O}_2$ - O_{zeol} izotopická výměna při $400\text{ }^\circ\text{C}$, b: $^{18}\text{O}_2$ - $^{16}\text{O}_2$ ekvilibrace Q při $400\text{ }^\circ\text{C}$, c: ekvilibrace Q v teplotně programovaném režimu, při $250\text{ }^\circ\text{C}$ prodleva 50 minut¹⁴

Komplikujícím faktorem při vzniku „čistých“ klastrů Pt rozkladem aniontových komplexů je i přítomnost CO_2 , který kromě vlastní syntézy komplexu vzniká patrně i reakcí WGS (Water Gas Shift) ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) na vznikající platině. Na obr. 7 jsou porovnány plynné produkty rozkladu kationtového $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a aniontového komplexu $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$. Z obrázku je kromě uvolňování CO_2 vidět různá teplota uvolnění amoniaku - u aniontového komplexu dochází k deamonizaci podstatně dříve, a to při teplotě srovnatelné s teplotou deamonizace amonných forem zeolitů. Kromě reakce WGS dochází při tvorbě (nebo i při rozkladu) aniontových komplexů k Boudouardově reakci ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$); vzniklé klastry platiny jsou z části pokryty uhlíkovou vrstvou, kterou lze odstranit oxidací, klastry je však opět nutno redukovat. Tyto dodatečné úpravy mohou též vést ke zvětšení velikosti klastrů, i když v pracích³⁵⁻³⁶ se uvádí značná stabilita klastrů Pt připravených rozkladem Pt aniontových Chiniho komplexů v zeolitech.

Zachování stavebnicové struktury platinových klastrů i po rozkladu aniontových komplexů by mohlo mít velký význam v miniaturizaci elektronických zařízení⁴⁴.



Obr. 10. $\text{CO} + \text{NO}$ reakce na různých speciích Pt v zeolitu PtNaX ; podle¹⁴, plynná fáze, a rekalcinace, b redukce, c kalcinace; ••• 1: 28^+ (CO a N_2), --- 2: 30^+ (NO a zanedbatelný fragment N_2O), — 3: 44^+ (CO_2 a malá frakce N_2O)

4. Katalytická aktivita různých specií Pt v zeolitu

Aktivita platinových kationtů po kalcinaci komplexu $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ v zeolitu NaX byla srovnávána s aktivitou klastrů Pt° klastrů a klastrů PtO v následujících reakcích: ekvilibraci směsí $\text{D}_2 + \text{H}_2$ (při -78°C) a $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2$ (v rozsahu teplot od pokojové do 400°C), v izotopické výměně plynného $^{18}\text{O}_2$ s mřížkovým kyslíkem zeolitu a v redukcí NO pomocí CO . Na obr. 8-10 jsou ukázány průběhy těchto reakcí. Je zřejmé, že kationty Pt^{2+} získané kalcinací tetraamoniového komplexu, které neutralizují náboj mřížky místo původního komplexu, vykazují v uvedených reakcích nejmenší aktivitu (v obr. značeny jako kalc., případně 1. kalcinace). Klastry Pt° , získané redukcí platinových kationtů (red.), jsou viditelně neaktivnější v reakcích izotopické výměny mřížkového kyslíku zeolitu s plynným kyslíkem a v reakci $\text{CO} + \text{NO}$. Klastry PtO (rekalc), vzniklé oxidací kovových klastrů platiny, vykazují aktivitu v předešlých reakcích pouze poněkud nižší nežli klastry kovové platiny; v ekvilibračních reakcích $\text{D}_2 + \text{H}_2$ a $^{18}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}_2$ není účinek klastrů Pt° a PtO prakticky rozlišitelný. Malé rozdíly v aktivitě kovových a oxidovaných klastrů platiny lze vysvětlit snadným průběhem redukce a oxidace platiny za podmínek reakcí. V redukční atmosféře izotopické výměny mezi molekulami deuteria a vodíku může již i při nízké teplotě reakce docházet k částečné redukci PtO na Pt° , které rychle katalyzují disociaci vodíkových molekul. V oxidační atmosféře naopak při teplotě nad 300°C jsou klastry Pt° oxidovány, takže rovněž podstatnější rozdíly v aktivitě původních Pt° a Pt oxidu nelze očekávat. Redukce NO působením CO patrně probíhá cyklickou redukcí (pomocí CO) a oxidací (pomocí NO) platinových klastrů (nebo adsorpci atomů kyslíku z disociovaných molekul NO a oxidací CO tímto kyslíkem, rovnocenným mřížkovému kyslíkem zeolitu), s čímž souhlasí podobnost aktivit klastrů Pt° a PtO ¹⁴.

5. Vliv matrice zeolitu na katalytickou aktivitu v reakci $\text{CO} + \text{NO}$

Vlastnosti matrice zeolitu mohou být měněny jednak přítomností alkalických kationtů (Li , Na , K a Cs), jednak typem zeolitu (faujasit X a Y). Zjistilo se, že rychlost reakce roste v řadě stoupající elektropozitivity a velikosti kationtu od Li k Cs a je vyšší u bazičtějšího zeolitu X nežli u méně

bazického zeolitu Y. Tato závislost byla zjištěna jak u klastřů Pt^o připravených rozkladem [Pt(NH₃)₄]²⁺ ve vakuu, tak u klastřů připravených kalcinací a následnou redukcí tohoto kationtového komplexu Pt, tj. nebyla ovlivněna velikostí klastřů v rozmezí 1–4 nm. Bylo tedy zajímavé vztáhnout tuto aktivitu k acidobazickým vlastnostem matrice zeolitu. Na obr. 11 jsou vyneseny teploty, při kterých došlo k 50 % konverzi NO (cit.^{17,18}), proti průměrné Sandersonově elektronegativitě zeolitické matrice. Průměrná Sandersonova elektronegativita⁴⁵ vychází z geometrického průměru elektronegativit všech složek katalyzátoru (v poměrném zastoupení složek), bere v úvahu pouze chemické složení, nikoliv uspořádání jednotlivých atomů. Přes tato zjednodušení dává v řadě případů takto spočtená průměrná elektronegativita v prvním přiblížení uspokojivé závislosti. Z obr. 11 je vidět, že rychlost reakce stoupá (snižuje se teplota potřebná k dosažení 50 % konverze NO) s klesající elektronegativitou matrice zeolitu (a tím se stoupající bazicitou mřížkového kyslíku). Reakce CO+NO je tedy převážně ovlivněna bazicitou mřížkového kyslíku, na které se podílí jak typ zeolitu, tak přítomnost alkalického kationtu.

Rostoucí reaktivita molekul CO v závislosti na elektro pozitivitě alkalického kationtu v zeolitu (nebo i jako přídatku alkalie k jiným typům katalyzátoru) byla publikována v řadě prací^{46–50}. Předpokládá se, že funkce alkalického kationtu spočívá ve zvýšení zpětné donace elektronů do neobsazených hladin 2n* molekuly CO, což v zeolitech může zprostředkovat kyslík skeletu. Experimentální závislosti ovlivnění aktivace molekul NO přítomností alkalických kationtů byly publikovány v práci⁵¹, kde byl zjištěn stejný trend jako u molekul CO. Autoři zde uvažují poloměr alkalických kationtů a uvádějí pokles vibrace ν_{NO} s ros-

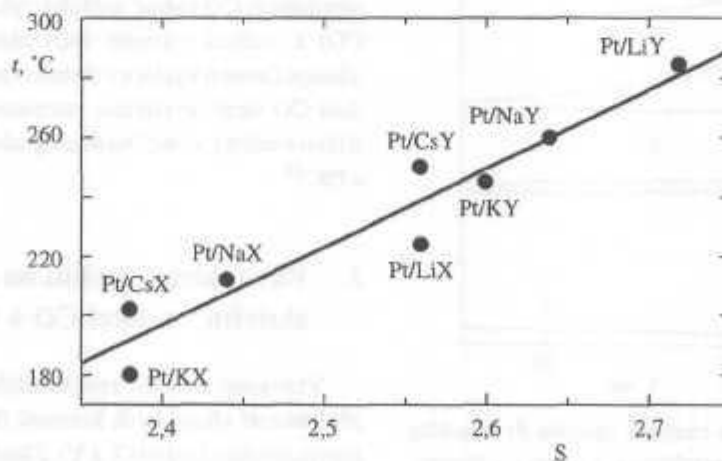
toucím poloměrem alkalického kationtu od Li k Cs v zeolitu ZSM-5. NO se k povrchu Pt váže velmi podobnou vazbou jako CO, přítomnost dalšího elektronu zvyšuje ještě zpětnou donaci a můstková vazba je četnější nežli u CO (cit.⁵¹).

6. Vliv velikosti klastřů Pt^o na reakci CO+NO

Literární údaje se ve velké většině shodují v tom, že reakce CO+NO probíhá snadněji na větších klastrech Pt v případě platiny na nosičích, a na plochách krystalů Pt s více poruchami⁵³. Důvodem je patrně větší počet blízkých center, na kterých může docházet k disociaci NO (tzv. ensemble effect). Výhodnější disociaci NO na větších částicích platiny napařené na alumině (vyšší frakce dusíku a nižší teplota desorpce) pozoroval na př. Altman a Gorte⁵⁴; rovněž i pro CO byla zjištěna silnější vazba Pt-CO na větších klastrech platiny⁵⁵. V předchozí publikaci⁵⁶ jsme též pozorovali zvýšenou rychlost reakce CO+NO na větších klastrech Pt, ale zjistili jsme také, že se tato seskupení na rozdíl od menších snadněji dezaktivují při teplotě pod 200 °C.

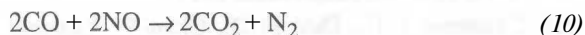
7. Několik poznámek k mechanismu redukce NO pomocí CO na platíně v zeolitech

Tato reakce má velký význam v ochraně životního prostředí a její mechanismus se studuje jako modelový v souvislosti s odstraňováním škodlivých spalnin automobilů⁵³.



Obr. 11. Rychlost reakce CO+NO vyjádřená teplotou 50 % konverze NO v závislosti na průměrné Sandersonově elektronegativitě zeolitu; S průměrná Sandersonova elektronegativita⁴⁵, data z práce^{18,19}

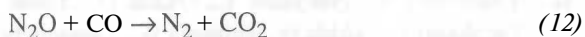
Stechiometrická rovnice popisující úplnou redukci NO odpovídá stejnému úbytku CO i NO:



Redukce NO však nemusí být úplná, může docházet jen k reakci



kteřá poskytuje nežádoucí oxid dusný. Ten jednak rozkládá ozonovou vrstvu, jednak přispívá spolu s oxidem uhličitým ke skleníkovému efektu. Reakce (77) může ovšem pokračovat následnou redukcí:



Součet reakcí (11) a (12) dává reakci (70).

Předpokládané mezikroky:

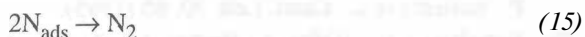
- adsorpce a disociace NO



- molekulární adsorpce CO



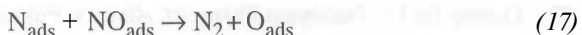
- rekombinace N atomů



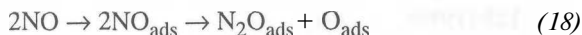
- reakce adsorbovaného CO s adsorbovaným atomárním kyslíkem



Ke tvorbě dusíku však též může dojít reakcí



a k tvorbě N_2O reakcí



Disociace CO se obvykle neočekává, i když např. Bischoff a spol.⁵⁷ na základě infračervených spekter disociace CO na platině v zeolitu předpokládají. Kromě uvedených kroků byla zjištěna i tvorba povrchových intermediátů typu CNO, zejména však při redukci NO uhlovodíky^{58,60}.

Během jednotlivých kroků se patrně mění stav platiny - oxiduje se působením NO a redukuje pomocí CO. Někteří autoři však spíše nežli tento redoxní mechanismus dokazují rekonstrukci platiny^{61,62}. Za vhodných podmínek se mohou pozorovat i oscilační děje, které se vysvětlují buď uvedenou změnou oxidačního stavu platiny nebo rekonstrukcí krystalografického uspořádání, případně lokálními teplotními změnami⁶³ nebo tvorbou a rozkladem povrchových intermediátů.

Otázka tvorby N_2O jako intermediátu úplné redukce NO je v literatuře diskutována^{64,67}. Proti úloze intermediátu stojí experimentální fakt, že reakce samotného N_2O s CO je podstatně pomalejší nežli reakce NO + CO. Pomalou reakci NO vysvětluje Cho⁶⁴ nízkým koeficientem ulpění oxidu dusného na platině, což se neuplatňuje, tvoří-li se N_2O jen jako povrchový intermediát.

V pracích^{56, 68} bylo nalezeno teplotní rozhraní (kolem 200 °C), pod kterým probíhá neúplná redukce (77) spolu se vznikem deaktivujících povrchových specií (zejména adsorbovaného CO), nad ním pak probíhá reakce (70) a netvoří se žádné povrchové sloučeniny. Dále bylo zjištěno, že k tvorbě oxidu dusného jako konečného produktu reakce přispívá zvýšený poměr NO:CO a přítomnost kyslíku v reakční směsi. Existují tedy buď dva mechanismy, jimiž se reakce řídí při různých teplotách, nebo jeden mechanismus probíhající přes oxid dusný jako intermediát, který se však při vyšších teplotách dále redukuje na dusík.

8. Závěr

Platina hraje v katalýze nezastupitelnou roli již od samotných počátků katalýzy a uplatňuje se v řadě průmyslových oxidačních, redukčních, hydroizomerizačních a reformingových procesů i jako složka katalyzátorů používaných ve spalovacích motorech. Zavedení platiny do zeolitů vedlo ke zdokonalení mnoha těchto procesů a navíc otevřelo velké možnosti pro základní výzkum v zeolitech. Zeolitické matrice jsou díky své definované geometrii i složení ideálním prostředím pro sledování vzniku a vlastností kovových - v našem případě platinových - klastrů, a to jak experimentálními, tak teoretickými metodami. Vlastnosti klastrů Pt v zeolitech však velmi silně závisí na způsobu inkorporace platiny a na podmínkách aktivace, což bylo na několika případech ilustrováno.

Všechny citované práce autorů Z. Bastla, T. Boloma, L. Brabce, L. Drozdové, L. Kubelkové a J. Novákové byly

podporovány GA ČR č. 203/96/0951; společné práce s autory G. Schulz-Ekloffem, N. I. Jaegerem, P. Hülstedem a D. Bischoffem získaly podporu DFG.

LITERATURA

- Kraus M.: *Katalyzátory kolem nás, Cesta k vědění*. Nakladatelství ČSAV, Academia 1982.
- Sachtler W. M. H., Zhang Z.: *Adv. Catal.* 39, 129 (1993).
- Exner D., Jaeger N., Schulz-Ekloff, G.: *Chem.-Ing.-Tech.* 52, 734 (1980).
- Jaeger N., Jourdan A. L., Schulz-Ekloff G.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87, 1251 (1991).
- Schulz-Ekloff D., Jaeger N.: *Catal. Today* 3, 459 (1988).
- Gallezot P.: *Catal. Rev.-Sci. Engn.* 20, 122 (1979).
- Chmelka B. F., Went G. T., Csencsits R., Bell A. T., Petersen E. E., Radke C. J.: *J. Catal.* 144, 506(1993).
- Ryoo R., Cho S. J., Pak Ch.: *Catal. Lett.* 20, 107 (1993).
- Ichikawa M., v knize: *Dynamic Processes on Solid Surfaces* (Tamaru K., ed.), str. 149. Plenum Press, New York 1993.
- Gates B. C.: *Chem. Rev.* 95, 511 (1995).
- Gallezot P., Alacron-Diaz A., Dalmon J. A., Renouprez A. J., Imelik B.: *J. Catal.* 39, 334 (1975).
- Tzou M. S., Teo B. K., Sachtler W. M. H.: *J. Catal.* 113, 220(1988).
- Van den Broek A. C. M., van Grondelle J., van Santen R. A.: *J. Catal.* 167, 417(1997).
- Nováková J., Brabec L.: *J. Catal.* 166, 186 (1997).
- Bond G. C.: *Chem. Soc. Rev.* 20, 441 (1991).
- Exner D., Jaeger N., Moeller K., Schulz-Ekloff G.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 78, 3537 (1982).
- Winkler H., Ebert A., Ebert W., Riedel E.: *Surf. Sci. Catal.* 50, 565 (1975).
- Nováková J., Brabec L., Kubelková L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, 428, (1995).
- Nováková J., Kubelková L., Brabec L., Schulz-Ekloff G., Jaeger N.: *Zeolites* 16, 173 (1996).
- Bastl Z., Kubelková L., Nováková J.: *Zeolites* 19, 279 (1997).
- Schulz-Ekloff G., Wright D., Grunze M.: *Zeolites* 2, 70 (1982).
- Barthomeuf D.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 65, 157(1991).
- Tonscheidt A., Hu J. J., Ryder P. L.: *Surface Sci.* 311, 214(1994).
- Dalla Betta R. A., Boudart M.: *Proc. 5th Int. Congr. Catal, Palm Beach* (Hightower J. W., ed.), str. 1329. North Holland, Amsterdam 1973.
- Calabrese J. C., Dahl F. D., Chini P., Longoni G., Martinego S. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2614 (1974).
- Longoni G., Chini P.: *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7225 (1976).
- Handy B. E., Dumesic J. A., Langer S. H.: *J. Catal.* 73, 126 (1990).
- Ichikawa M.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 7976, 11.
- Chang J. R., Koningsberger D. C., Gates B. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 114, 6460(1992).
- Ichikawa M.: *Chem. Lett.* 1976, 335.
- De Mallmann A., Barthomeuf D.: *Catal. Lett.* 5, 213 (1990).
- Yokomichi Y., Nakayama T., Okada O., Yokoi Y., Takahashi I., Uchida H., Ishikawa H., Yamaguchi R., Matsui H., Yamabe T.: *Catal. Today* 29, 155 (1996).
- Li G.-J., Fujimoto T., Fukuoka A., Ichikawa M.: *Stud. Surface Sci. Catal.* 75, 1607 (1993).
- Wang R.-J., Fujimoto T., Shido T., Ichikawa M. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* 7992, 962.
- Ichikawa M., Yamamoto T., Pan W., Shido T.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 705, 679 (1997).
- Ichikawa M., Tanaka T., Pan W., Ohtani T., Ohnishi R., Shido T.: *Proc. 11th Int. Congr. Catal*, Baltimore 1996.
- Lamb H. H.: *Catal. Today* 75, 3 (1993).
- Schulz-Ekloff G., Lipski R. J., Jaeger N. I., Hülstede P., Kubelková L.: *Catal. Lett.* 30, 65 (1995).
- Kubelková L., Vylita J., Brabec L., Drozdová L., Bolom T., Nováková J., Schulz-Ekloff G., Jaeger N. I.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 2035 (1996).
- Kubelková L., Drozdová L., Brabec L., Nováková J., Kotrla J., Huelstede P., Jaeger N. I., Schulz-Ekloff G.: *J. Phys. Chem.* 700, 15517 (1996).
- Drozdová L., Kubelková L.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 2597 (1997).
- Guang-Jin Li, Toshiyuki Fujimoto, Atsushi Fukuoka, Ichikawa M.: *Catal. Lett.* 72, 171 (1992).
- Nováková J., Kubelková L., Huelstede P., Jaeger N. I., Schulz-Ekloff G.: *J. Mol. Catal. A: Chemical* 77, 123 (1996).
- Simon U.: 9. *Deutsche Zeolith-Tagung*, Halle-Wittenberg 1966.
- Sanderson R. T.: *J. Am. Chem. Soc.* 105, 2259 (1983).
- Blyholder G. J.: *Phys. Chem.* 68, 2772 (1964).
- Besoukhanova C., Guidot J., Barthomeuf D.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 77, 1595 (1981).

48. Zecchina A., Bordiga S., Lamberti C., Spoto G., Carnelli L., Areán C. O.: *J. Phys. Chem.* **98**, 9577 (1994).
49. Lamberti C., Bordiga S., Geobaldo F., Zecchina A., Areán C. O.: *J. Chem. Phys.* **103**, 3158 (1995).
50. Van Santen R. A., Neurock M.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **37**, 557 (1995).
51. Katoh M., Yamazaki T., Kamijo H., Ozawa S.: *Zeolites* **15**, 591 (1995).
52. Tsai M. H., Hass K. C.: *Phys. Rev. B* **51**, 14616 (1995).
53. Taylor K. C.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **55**, 457 (1993).
54. Altman E. L., Gorte R. J.: *J. Phys. Chem.* **93**, 1993 (1989).
55. Kazansky V. B., Borovkov V. Yu., Sokolova N., Jaeger N. L., Schulz-Ekloff G.: *Catal. Lett.* **23**, 263 (1994).
56. Nováková J., Kubelková L.: *Appl. Catal. B* **14**, 273 (1997).
57. Bischoff H., Jaeger N. L., Schulz-Ekloff G., Kubelková L.: *J. Mol. Catal.* **80**, 95 (1993).
58. Dörmann R., Cant N. W., Trimm D. L.: *J. Catal.* **162**, 96 (1996).
59. D'Arcy Lorimer, Bell A. T.: *J. Catal.* **59**, 223 (1979).
60. Dörmann R., Cant N. W., Trimm D. L.: *Appl. Catal. B* **6**, L291 (1995).
61. Hopkinson A., King D. A.: *Chem. Phys.* **777**, 433 (1993).
62. Magtoto N. P., Richardson H. H.: *Surf. Interface Anal.* **25**, 81 (1997).
63. Imbihl R., Ertl G.: *Chem. Rev.* **95**, 697 (1995).
64. Cho B. K.: *J. Catal.* **138**, 255 (1992).
65. Cho B. K.: *J. Catal.* **148**, 697 (1994).
66. Zhdanov V. P.: *J. Catal.* **162**, 41 (1996).
67. Cho B. J.: *J. Catal.* **162**, 149 (1996).
68. Nováková J., Kubelková L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **62**, 299 (1997).

J. Nováková (7. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Platinum in Zeolites. Formation of Clusters, Platinum State, and Catalytic Activity**

A review on the study of properties of the platinum clusters in zeolites. The main attention is paid to the conditions of preparation affecting the valence state of platinum and size and location of platinum clusters in zeolites. These factors, together with the electronegativity of zeolite matrix (varied by the presence of different alkaline cations and Si/Al ratio), control the course of catalytic reactions as it is shown in several model examples. The reduction of nitrogen monoxide by carbon monoxide is discussed as a special case.