Recherches de REP sur les systèmes catalytiques platine-charbon

Autor(en): **Nicolau, Claude / Thom, Hans G.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **14 (1961)**

Heft 10: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-739619

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Recherches de REP sur les systèmes catalytiques Platine-Charbon

par Claude NICOLAU [1] et Hans G. THOM

Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, AB Physik

---

Zusammenfassung.

ERP-Untersuchungen an Pt-C-Katalysatoren.

Pt-C-Katalysatoren mit 5% Pt und 95% C wurden hinsichtlich ihrer magnetischen und chemischen Eigenschaften untersucht.

Aktive Katalysatoren besassen ein ERP-Signal mit $g = 2.00$, $\Delta H_{\frac{1}{2}} = 2$ Gauss und Intensitäten von 10^{17}-10^{18} Spins/g.

Bei thermischer Behandlung dieser Systeme wurden zwei Typen von ERP-Signalen mit unterschiedlicher Linienbreite und unterschiedlichen G-Faktoren beobachtet.

Gleichzeitige Aktivitätsmessungen ergaben eine Parallelität zwischen der Intensität der schmalen ERP-Signale und den katalytischen Eigenschaften der Pt-C-Katalysatoren bei der Hydrierung der Crotonsäure und des *p*-Nitroanisols.

Magnetochemische Messungen deuten darauf hin, dass Pt komplex mit den C-Atomen gebunden ist. Das entspricht der ursprünglich aufgestellten Hypothese hinsichtlich der Struktur der Pt-C-Systeme.

Pendant ces dernières années de nombreux travaux ont été consacrés à l'utilisation de la méthode de Résonance Electronique Paramagnétique (REP) à l'étude des catalyseurs et des processus catalytiques [1].

Nous-mêmes, avons dirigé nos recherches vers la catalyse et notamment vers l'étude des catalyseurs solides. Les résultats obtenus jusqu'à présent permettent de mieux comprendre les particularités structurales et électroniques des systèmes étudiés.

Ce papier est consacré aux résultats obtenus à l'étude des catalyseurs Pt-C et de certains processus catalytiques se déroulant sur ces systèmes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le spéctromètre utilisé fonctionnait a $\nu = 9{,}30$ kMc. Nous utilisions le montage en supérhétérodyne, avec inscription automatique des spectres.

[1] En congé de l'Institut de Physique Atomique, Bucarest.

Les mesures étaient faites à la température ambiante. Les systèmes étudiés étaient des catalyseurs Pt-C en différents rapports de concentrations allant de 1—5% Pt.

Les substances étaient contenues dans des tubes minces de verre. Ces tubes étaient introduits dans le résonateur rectangulaire de type H_{012}.

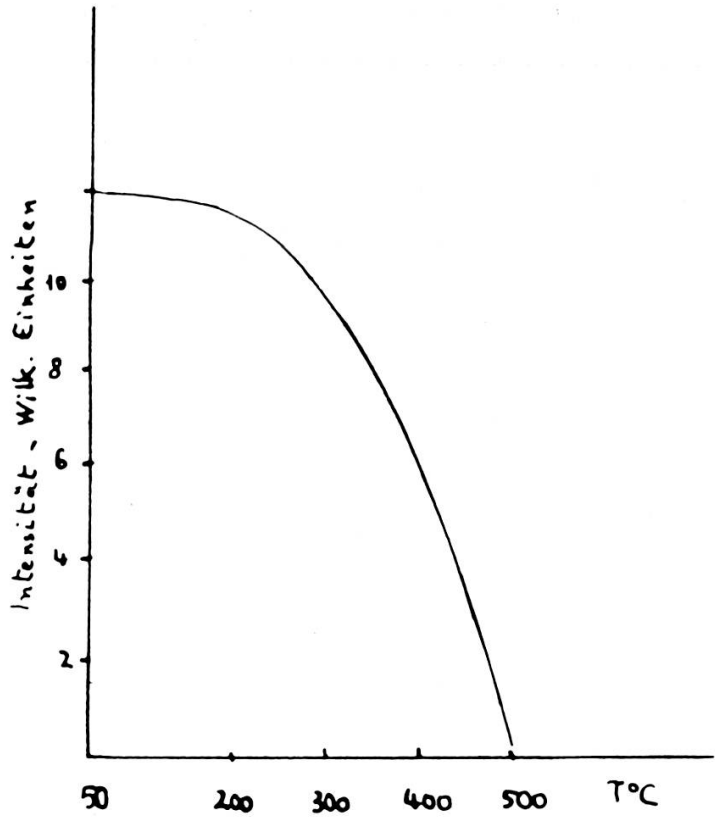

Fig. 1 a

Diminution de l'intensité des signaux « minces » de REP en fonction de la température de chauffage.

Les détails de l'obtention de ces catalyseurs se trouvent dans des publications antérieures (2,5).

Les systèmes cités possédaient une ligne de REP mince (2—5 Gauss), un facteur-g de 2,0034 et des intensités variant entre 10^{17} spins impairs/g pour le catalyseur à 5% de Pt et 10^{14} s.i/g pour le catalyseur à 1% de Pt [2].

L'activité catalytique d'un système est sensiblement influencée par le traitement thermique appliqué au catalyseur. Afin de se rendre compte

de la nature de cette influence exercée sur les propriétés catalytiques des systèmes Pt-C, nous avons chauffé ces catalyseurs en contact avec l'air, à des températures comprises entre 50 et 1000° C et ensuite mesuré leurs spectres de REP. On obtenait deux séries de lignes [3]:

1. entre 50 et 500° C on observait une ligne de REP mince (2—6 G) ayant le facteur-g 2,004,
2. en partant de 300° C on observait simultanément une ligne large (1500 G) ayant le facteur-g très déplacé vis-à-vis du DPPH (2,5—3,0).

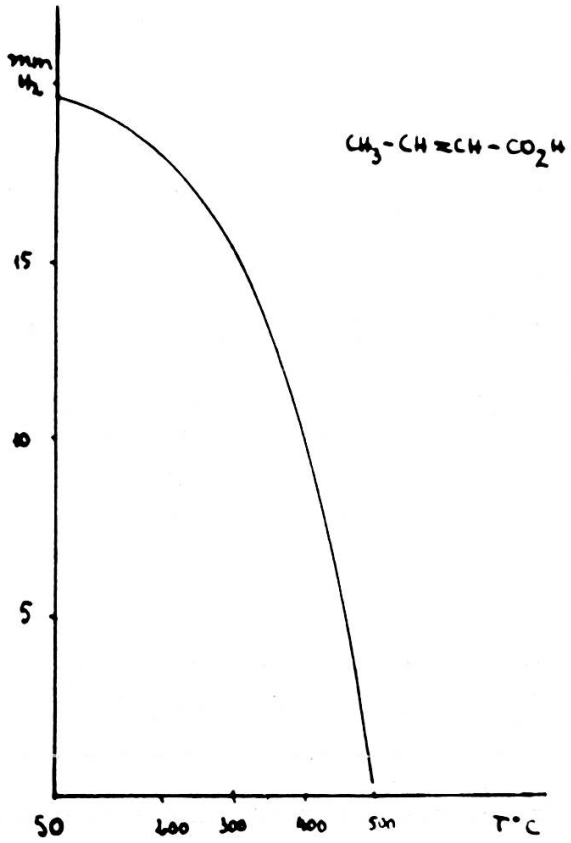

Fig. 1 b

Diminution de l'activité catalytique du catalyseur Pt-C
fonction de t° de chauffage du catalyseur.
l'acide crotonique

Tandis que les lignes minces disparaissaient à 500° C les lignes « larges » subsistaient jusqu'à 900° C.

Des mesures de susceptibilité magnétique nous ont montré que la susceptibilité magnétique du système Pt-C n'était pas la somme des sus-

ceptibilités du C et du Pt mais que le paramagnétisme de ce système était beaucoup plus élevé (au lieu de $\chi g_{Pt+C} = 0{,}8.10^{-6}$ on retrouvait $\chi g_{Pt-C} = 2{,}77.10^{-6}$) [4].

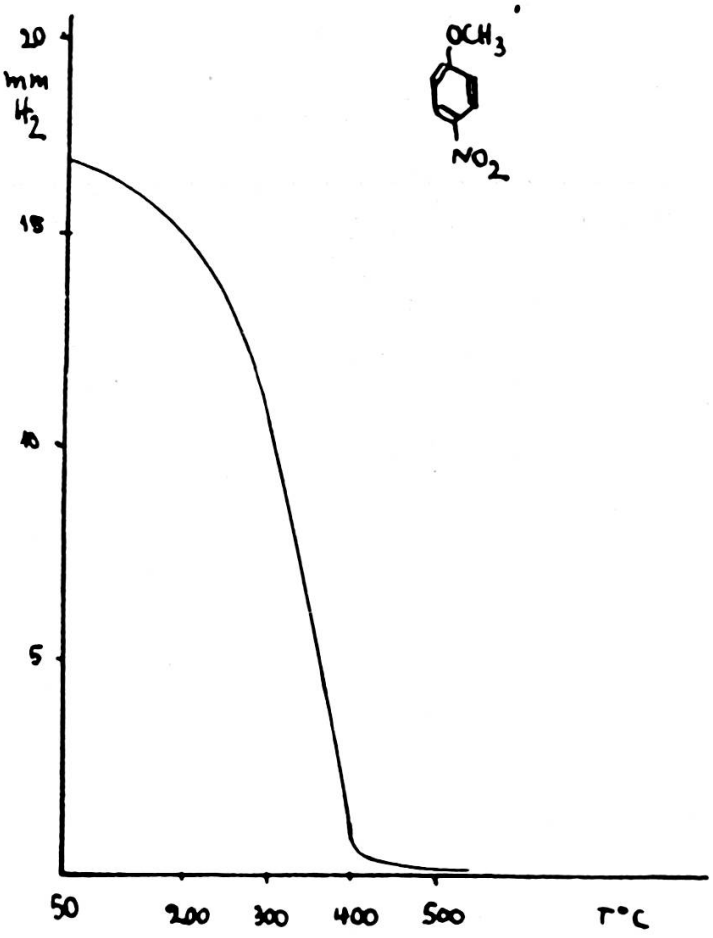

Fig. 1 c

Diminution de l'activité catalytique du catalyseur Pt-C fonction de la $t°$ de chauffage du catalyseur. *p*-nitroanisol

Ces résultats ont été confirmés par Smidt et Geuss [6].

Finalement, afin d'apprendre s'il existait une relation entre la concentration des spins libres et leur état dans le catalyseur d'une part et l'activité catalytique de ce dernier d'une autre, nous avons entrepris une série de mesures d'activité catalytique des systèmes Pt-C [5].

On utilisait un catalyseur Pt-C (5% Pt) à l'aide duquel on hydrogenait l'acide crotonique (CH_3—CH = CH—CO_2H) et le *p*-nitroanisol.

Le catalyseur utilisé était chauffé avant la réaction à des températures allant de 50 à 1000° C.

La figure 1 représente la diminution de l'intensité des signaux « minces » de REP ainsi que de l'activité catalytique en fonction de la température de traitement des catalyseurs.

Discussion

Les résultats obtenus suggèrent l'existence d'une certaine structure des catalyseurs Pt-C, structure qui est modifiée par le traitement thermique.

En effet, au-dessus de 500° C la formation du graphite est assez rapide et intense, ce qui est prouvé aussi par des mesures de conductibilité électrique [3].

Néanmoins le charbon actif possède dans sa structure de nombreux plans graphitiques.

Tenant compte du fait que l'intensité du signal de REP dépend de la concentration de Pt et que la susceptibilité magnétique des catalyseurs Pt-C n'est pas la somme $\chi_{gPt}+\chi_{gC}$, nous croyons à l'existence d'une structure « pseudo-sandwich » formée par les cycles graphitiques et le Pt comme atome central.

La structure étant, pour des raisons géométriques, incomplète le Pt serait capable de donner un électron qui engendrerait le spectre de REP.

Un tel électron devrait être délocalisé afin de produire les lignes minces que nous venons de décrire.

Le signal mince paraît être en relation directe avec l'activité catalytique des systèmes Pt-C.

En effet, on observe la même dépendance de la t^o et de l'intensité, c'est-à-dire de la concentration des spins impairs et de l'activité des catalyseurs Pt-C lors de l'hydrogénation de l'acide crotonique et du *p*-nitroanisol.

Lorsque le signal mince disparait en conséquence du traitement thermique, l'activité catalytique devient nulle.

Tenant compte du fait que la surface BET des catalyseurs Pt-C augmente en général avec la t^o de traitement [7], et celle du Pt ne varie pas entre 50 et 500° C [8], il est probable que ce facteur ne puisse influencer de manière négative l'activité catalytique.

Il reste donc le facteur électronique à envisager.

Cependant, certains aspects géométriques jouent aussi un rôle. La

graphitisation avancée du charbon à partir de 400° C aboutit probablement à la formation de structures « sandwich » complètes et nous supposons que c'est pour cette raison que l'activité catalytique diminue.

BIBLIOGRAPHIE

1. O'Reilly, *Adv. Catalysis XII*, *31* (1960).
2. Nicolau, Cl., H. G. Thom, E. Pobitschka, *Trans. Farad. Soc.*, *55*, 1430 (1959).
3. Nicolau, Cl., H. G. Thom, *Z. anorg. allg. Chem.*, *303*, 133 (1960).
4. Haberditzl, W., Cl. Nicolau, *Naturwiss.*, *47*, 252 (1960).
5. Nicolay, Cl., P. Venker, E. Pobitschka, *Z. anorg. allg. Chem.* (1960), (sous presse).
6. Smidt, J., H. Geuss, *Comm. pers. Geelen* (1961).
7. Nicolau, Cl., *Z. anorg. allg. Chem.*, *303*, 127 (1960).
8. Spenadel, L., M. Boudart, *J. phys. Chem.*, *64*, 204 (1960).