

Spéciation du platine lors de la préparation de catalyseurs supportés : utilisation de la RMN de ^{195}Pt

Boris Shelimov¹, Joël Lehman¹, Jean-François Lambert^{1*}, Michel Che¹, Blaise Didillon²

¹ Laboratoire de réactivité de surface, URA 1106, Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, place Jussieu, 75252 Paris cedex 05 ;

² Institut français du pétrole, 1-4, avenue du Bois-Préau, BP 311, 92506 Rueil-Malmaison cedex, France

(Reçu le 7 mars 1996 ; accepté le 15 mai 1996)

Summary — **Platinum speciation during supported catalysts preparation followed by ^{195}Pt NMR.** *The initial steps of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Pt/SiO_2 preparation from hexachloroplatinat solutions were studied by both liquid-state and solid-state ^{195}Pt NMR spectroscopy. These two techniques can provide new information at three levels: (i) liquid-state ^{195}Pt NMR spectroscopy evidences changes in platinum speciation in solution upon contact with the solid support; (ii) ^{195}Pt NMR allows direct observation of adsorbed species at the support/solution interface and the study of their interaction with the support; and (iii) solid-state ^{195}Pt NMR spectroscopy allows further reactions of the platinum species on drying and low-temperature thermal treatments to be followed, as long as the local symmetry remains quasi-octahedral. The information gained in this way also leads to significant progress in the interpretation of other experimental results, for example, the temperature-programmed reduction of Pt/SiO_2 .*

^{195}Pt NMR / platinum coordination chemistry / supported platinum catalyst / silica / alumina / platinum speciation / solution-oxide interface / temperature-programmed reduction

Résumé — On a suivi par spectroscopie de RMN du ^{195}Pt , à l'état liquide et à l'état solide, les étapes initiales de la préparation de catalyseurs supportés $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Pt/SiO_2 . Cette technique permet d'accéder à d'importantes nouvelles informations à trois niveaux distincts : (i) la RMN du liquide de ^{195}Pt met en évidence les changements de spéciation du platine dans la phase aqueuse en contact avec le support solide; (ii) elle permet d'autre part une observation directe des espèces platiniques adsorbées à l'interface solution/support et de l'établissement de leur interaction avec les supports; (iii) la RMN du solide de ^{195}Pt peut également suivre les réactions ultérieures des espèces platiniques de surface lors de traitements thermiques modérés, tant que la symétrie locale reste quasi-octaédrique. Ces informations nouvelles sur la spéciation conduisent à réinterpréter les résultats obtenus par d'autres techniques de caractérisation, par exemple la réduction en température programmée (RTP) de Pt/SiO_2 .

RMN du ^{195}Pt / platine : chimie de coordination aux interfaces / platine : spéciation / catalyseur au platine supporté / silice / alumine / réduction en température programmée (RTP)

Introduction

La préparation de catalyseurs hétérogènes est longtemps restée un savoir-faire plus ou moins empirique. Depuis quelques années, on réalise qu'il est essentiel, pour maîtriser les propriétés du catalyseur final (par exemple la dispersion du métal), d'acquérir une compréhension détaillée des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu à la surface du support au cours des étapes successives de préparation [1-3]. Ce fait est particulièrement évident pour les systèmes au platine supporté, largement utilisés comme catalyseurs de reformage et d'hydrogénation [4]. On sait que la préparation de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à partir de solutions d'acide hexachloroplatinique (complexe octaédrique de Pt^{IV}) peut donner lieu à la formation de platine «ultradispersé», mais la procédure utilisée implique de nombreuses étapes :

dépôt d'un complexe de platine à partir de la solution aqueuse, séchage, éventuellement calcination sous air ou O_2 , puis réduction par l'hydrogène moléculaire. Chacune de ces étapes est susceptible de modifier la spéciation du platine, à savoir son degré d'oxydation, le nombre et la nature des ligands dans la sphère de coordination, la symétrie du complexe... A son tour, la spéciation déterminera le comportement dans la germination-croissance de phases platiniques (comme PtO_2 ou Pt^0) par l'intermédiaire de la mobilité des espèces de surface et de la capacité de certaines d'entre elles à agir comme germes.

Un certain nombre d'études plus ou moins récentes [5-8] ont donc porté sur la spéciation du platine à l'interface support /solution aqueuse ou support/phase gazeuse. Leurs conclusions restent en bonne partie spéculatives, notamment à cause de la difficulté à obtenir

* Correspondance et tirés à part

une confirmation directe de la spéciation du platine à un instant donné de la préparation. La spectroscopie UV-visible est parfois utilisée à cet effet, mais les spectres électroniques des complexes de Pt^{II} ou Pt^{IV} sont d'interprétation difficile.

Nous montrons ici que l'utilisation de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) de ^{195}Pt permet de progresser considérablement vers le but d'une observation in situ de la spéciation du platine.

Partie expérimentale

Des solutions commerciales de H_2PtCl_6 (Aldrich) ont été diluées par de l'eau distillée jusqu'à une concentration $[\text{Pt}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ou $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, puis éventuellement titrées par NaOH concentré jusqu'à un rapport OH/Pt défini. Les solutions obtenues ont été examinées par RMN du ^{195}Pt , immédiatement ou après vieillissement, au moyen d'un spectromètre Bruker MSL400 équipé d'une sonde multinucléaire pour RMN du liquide. La fréquence de Larmor de ^{195}Pt est de 85,996 MHz. On a utilisé une simple séquence à une impulsion, avec cyclage quadripolaire; longueur d'impulsion $5 \mu\text{s}$, temps mort avant acquisition $20 \mu\text{s}$, temps d'équilibre entre 2 impulsions $0,5 \text{ s}$. La dispersion des signaux du ^{195}Pt sur une large plage de déplacements chimiques et leur faible élargissement impose d'utiliser des fenêtres d'observation assez larges (62500 ou 125000 Hz) et un nombre élevé de points de données (32 K pour les spectres de RMN du liquide, 8 K pour les spectres de RMN du solide). La référence à 0 ppm est le signal de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ dans la solution concentrée d'acide hexachloroplatinique. Les temps d'acquisition varient de 30 à 60 minutes. Les interférogrammes ont été multipliés par une fonction exponentielle ($\text{LB} = 25 \text{ Hz}$ pour les spectres de RMN du liquide, 50 Hz pour les spectres de RMN du solide) avant transformation de Fourier. Toutefois, les largeurs de pics ont été déterminées sans application du multiplicateur exponentiel.

Les solutions diluées de Pt^{IV} précédemment obtenues ont été mises en contact avec deux supports différents : une alumine γ (Rhône-Poulenc, référence E8648, $195 \text{ m}^2/\text{g}$, volume poreux $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, point de charge nulle $\cong 8$) et une silice à haute surface spécifique (Degussa, Aerosil 380; $380 \text{ m}^2/\text{g}$). Dans le cas de l'alumine, $0,25 \text{ g}$ de Al_2O_3 ont été mis en suspension dans 5 mL de solution $1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ en Pt directement dans le tube RMN; la suspension sédimente rapidement, ce qui permet, en faisant varier le positionnement du tube dans la bobine, d'obtenir préférentiellement le signal de ^{195}Pt dans la phase aqueuse surnageante ou celui de ^{195}Pt dans la porosité du support. Des temps d'acquisition d'au moins 2 heures sont nécessaires à l'obtention d'un spectre suffisamment résolu. Ultérieurement, la phase solide a été séparée par filtration, puis séchée sous différentes conditions et examinée par spectroscopie RMN de ^{195}Pt , en statique dans la sonde liquide.

Pour les systèmes Pt/SiO_2 , le platine a été déposé par imprégnation humide : $1,5 \text{ g}$ environ de SiO_2 sont dispersés dans 50 mL d'une solution $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ en Pt , sous agitation pendant 1 h , puis séchés à l'évaporateur rotatif à 40°C (échantillons non étuvés); une partie est ensuite séchée en étuve à 90°C pendant 24 h (échantillons étuvés). Les échantillons ainsi obtenus, contenant environ 3% en masse de Pt , ont été observés par spectroscopie RMN du ^{195}Pt avec rotation à l'angle magique dans une sonde Bruker MAS multinucléaire (longueur d'impulsion $5 \mu\text{s}$, temps d'équilibre entre 2 impulsions $0,5 \text{ s}$, vitesse de rotation 5 kHz). L'obtention d'un bon rapport signal/bruit nécessite en général $10\text{--}12 \text{ h}$ d'accumulation.

D'autre part, les catalyseurs Pt/SiO_2 ont été caractérisés par réduction en température programmée (RTP) sous flux

d'un mélange Ar/H_2 ($95/5 \%$) à $25 \text{ mL}/\text{min}$. La masse d'échantillon utilisée est de 50 mg , la vitesse de montée en température de $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$. La consommation d'hydrogène est mesurée par catharométrie après piégeage de l'eau formée.

Des aliquotes de ces catalyseurs ont été réduites sous hydrogène pur à 400°C , puis examinées en microscopie électronique à transmission (MET). Les tailles de particules de Pt^0 observées ont été mesurées et un histogramme établi sur plusieurs centaines de mesures.

Résultats

Spectroscopie RMN du liquide de ^{195}Pt : spéciation du platine en solution

La figure 1 est donnée à titre d'illustration de l'aspect général des spectres RMN des solutions d'hexachloroplatinates. Elle correspond à une solution $1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ à un pH d'équilibre de 3,1. On observe toujours la résonance de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ vers 0 ppm, mais trois autres signaux ont apparu (517, 1094 et 1166 ppm). Les positions et largeurs à mi-hauteur de tous les signaux observés dans les différents spectres sont résumées au tableau I.

L'examen d'un grand nombre de solutions indique que les résonances nouvelles du platine sont observées soit dans la région 500-650 ppm, soit dans la région 1000-1200 ppm. D'après les données disponibles dans la littérature [9, 10], ces résonances peuvent être attribuées à des complexes 6-coordonnés du Pt^{IV} comprenant respectivement 5 et 4 ligands Cl^- résiduels. Cette hypothèse est d'ailleurs compatible avec les mesures que nous avons réalisées au moyen d'une électrode spécifique pour l'ion chlorure. En effet, la formation d'un complexe pentachloro résulte en la libération d'un ion chlorure, et celle d'un complexe tétrachloro en la libération de deux chlorures : on peut donc calculer le nombre de chlorures libres correspondant à la formation des complexes observés en RMN. La concentration totale en chlorure ainsi calculée est en bon accord avec celle qui est effectivement mesurée.

On a donc formation des complexes monosubstitués $[\text{PtCl}_5(\text{Aq})]^{x-}$ et disubstitués $[\text{PtCl}_4(\text{Aq})_2]^{y-}$, où (Aq) désigne un ligand (H_2O) ou (OH^-). En fait, une analyse plus approfondie révèle que ces deux ligands sont parfaitement discernables par spectroscopie RMN : par exemple, $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ résonne vers 505 ppm, $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ vers 640 ppm, et l'observation d'une valeur intermédiaire indique une déprotonation partielle ou la formation d'une paire d'ions. Un traitement complet de cette question sera présenté ailleurs.

Spectroscopie RMN du liquide de ^{195}Pt : spéciation du platine à l'interface alumine/solution

La figure 2 illustre l'évolution du spectre RMN d'une solution d'hexachloroplatinate (pH = 1,2) lors du contact avec l'alumine. La figure 2a donne le spectre de la solution de départ, la figure 2b le spectre observé immédiatement après contact (compte tenu du temps nécessaire à l'accumulation du signal RMN); la figure 2c est un détail de ce dernier spectre dans la région $+20 \rightarrow -20 \text{ ppm}$, montrant l'existence de deux signaux bien

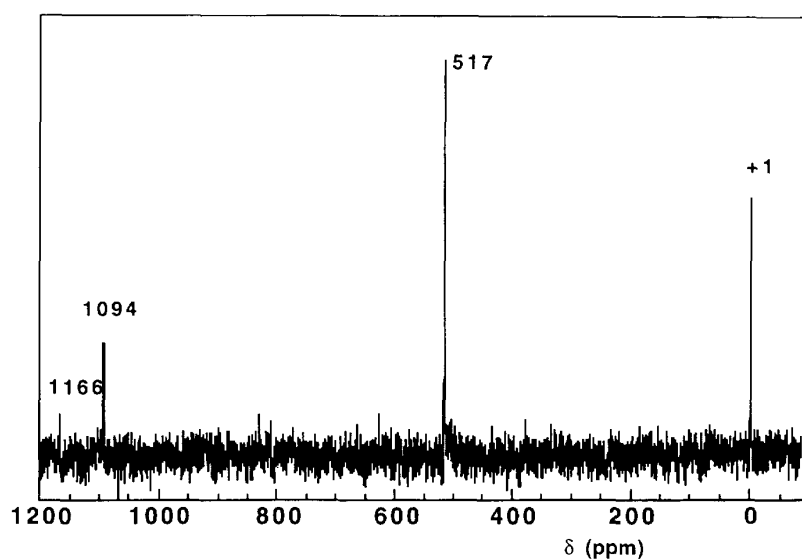


Fig 1. Spectre RMN du liquide de ^{195}Pt d'une solution $1,2 \times 10^{-2}$ M d'hexachloroplatinate, à un pH d'équilibre de 3,1.

Tableau I. Positions en ppm et largeurs à mi-hauteur en ppm (caractères gras, entre parenthèses) des pics observés sur les différents spectres de RMN de ^{195}Pt .

<i>Echantillon; N° de la figure présentant le spectre</i>	<i>Pics dans la région des $[\text{PtCl}_6]$</i>	<i>Pics dans la région des $[\text{PtCl}_5\text{X}]$</i>	<i>Pics dans la région des $[\text{PtCl}_4\text{X}_2]$</i>
H_2PtCl_6 dilué, $1,2 \times 10^{-2}$ M, pH = 3,1 : fig 1	+1 (0,9)	+517 (0,8)	+1094 (0,75); +1166(a)
H_2PtCl_6 dilué $1,2 \times 10^{-2}$ M, pH = 2.0 fig 2a	0 (0,8)	503 (0,9)	—
Solution précédente + Al_2O_3 fig 2b	0 (0,8); -4,3 (1,5)	506 (0,9)	—
Solution + Al_2O_3 , centrage phase solide fig 2d	-4,3 (1,5)	644 (3,0)	—
catalyseur Pt-A fig 3a	5 (2,3)	505 (1,9)	—
catalyseur Pt-OH0,8 fig 3b	3 (2,3)	514 (1,9)	—
catalyseur Pt-OH2,8 fig 3c	3 (2,3)	657 (2,2)	—
fig 4a	1 (2,3)	502 (1,9)	—
fig 4b	5 (2,6)	497 (4,6)	986 (5,0)

a. Pic trop faible pour mesure significative de la lnh.

résolus et de largeur différente. Enfin le spectre 2d a été obtenu pour un centrage différent de l'échantillon (cf partie expérimentale), favorisant l'observation des signaux venant de la phase solide ou de la solution contenue dans sa porosité. On remarquera que les signaux à 0 et 506 ppm ont disparu dans le spectre 2d; le signal à -4,3 ppm subsiste, et un autre signal à 644 ppm, plus large (lmh = 3 ppm; cf tableau I) et difficilement observable dans le spectre 2b, est maintenant manifeste.

Des résultats semblables ont été obtenus sur d'autres solutions de départ. En bref, le contact avec l'alumine cause généralement l'apparition de nouveaux signaux

RMN, distincts de ceux des solutions par le déplacement chimique et par une largeur plus élevée des pics.

Spectroscopie RMN du solide de ^{195}Pt : spéciation du platine lors du séchage

Lorsqu'on sèche à l'étuve les systèmes $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, le signal RMN disparaît presque complètement. La situation est plus favorable pour les Pt/SiO_2 : le signal de ^{195}Pt reste facilement observable en RMN MAS même après séchage pendant 24 h à 110 °C, avec une intensité intégrée à peu près constante.

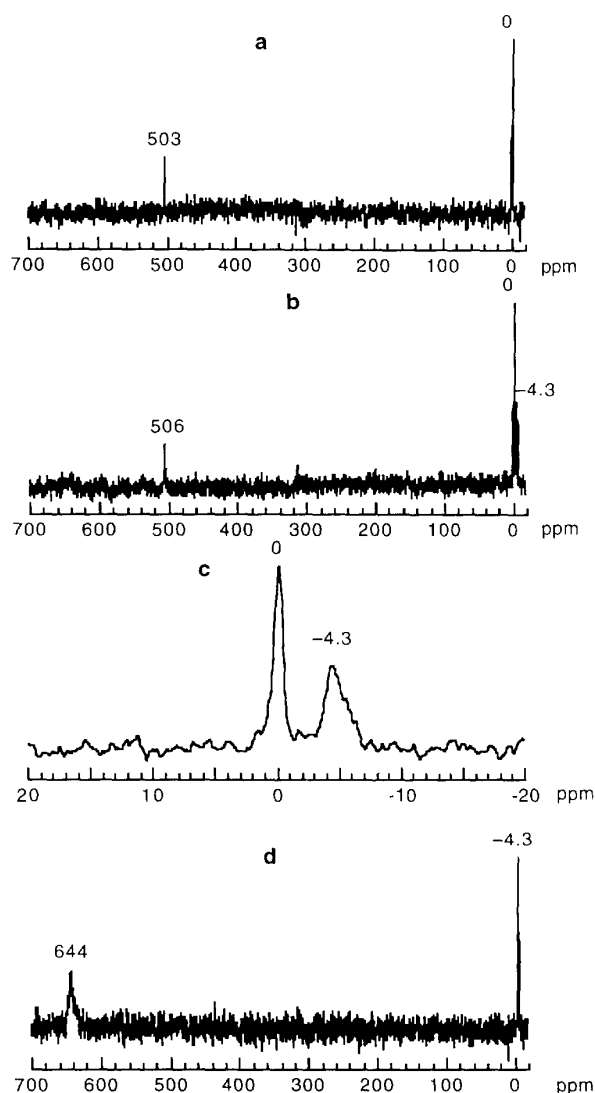


Fig 2. Spectres RMN du liquide de ^{195}Pt successivement obtenus lors du contact avec l'alumine d'une solution $1,2 \times 10^{-2}$ M d'hexachloroplatinate, à un pH d'équilibre de 2 : a. solution initiale; b. spectre du système solution + alumine, enregistré immédiatement après contact; c. détail du spectre b entre +20 et -20 ppm; d. spectre du même système, la cellule RMN étant centrée de façon à favoriser les signaux provenant de l'alumine sédimentée.

Nous avons donc étudié une série de catalyseurs Pt/SiO_2 obtenus à partir d'une solution d'hexachloroplatinate 5×10^{-3} M, utilisée telle quelle (catalyseur noté Pt-A), ou titrée jusqu'à un rapport $\text{OH}/\text{Pt} = 0,8$ ou 2,8 (catalyseurs notés Pt-OH0.8 et Pt-OH2.8). La figure 3 (a-c) présente les spectres RMN des solides obtenus après séchage à l'évaporateur rotatif. De façon surprenante, on obtient des signaux fins (≈ 2 ppm; cf tableau I), faisant plutôt penser à un signal de RMN du liquide; toutefois, la proportion de l'espèce $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ est nettement plus élevée que dans les solutions de départ correspondantes.

Une fois séchés à 110°C , les échantillons Pt-OH0.8 et Pt-OH2.8 présentent toujours 2 signaux de ^{195}Pt .

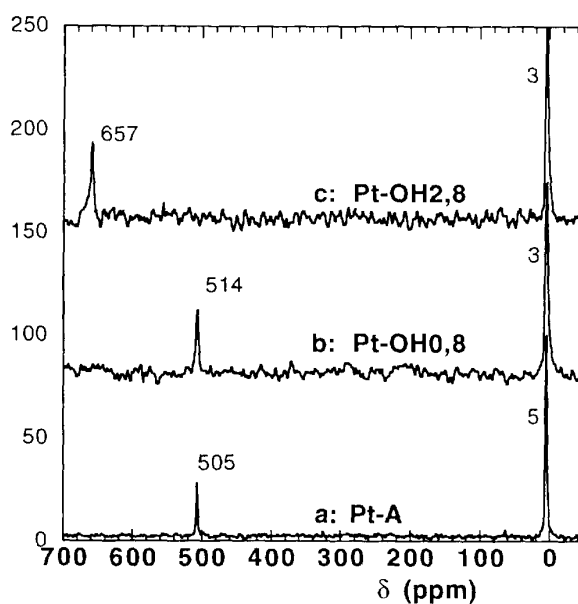


Fig 3. Spectres RMN du solide de ^{195}Pt d'échantillons Pt/SiO_2 (3% massiques Pt) préparés : a. à partir d'une solution commerciale diluée à $[\text{Pt}] = 5 \times 10^{-3}$ M (Pt-A); b. à partir de la même solution titrée par NaOH jusque $\text{OH}/\text{Pt} = 0,8$ (Pt-OH0.8); c. à partir de la même solution titrée jusque $\text{OH}/\text{Pt} = 2,8$ (Pt-OH2.8); les échantillons ont été ultérieurement séchés à l'évaporateur rotatif à 40°C .

Pour Pt-OH0.8, la seule modification significative est un élargissement du pic vers 514 ppm; pour Pt-OH2.8, on observe un élargissement accompagné d'un déplacement vers les champs élevés (de 657 à 639 ppm). Le comportement de l'échantillon préparé à partir de la solution initiale est différent : le séchage à 110°C induit une forte diminution du pic attribué à l'hexachloroplatinate, accompagnée de l'apparition d'un nouveau pic à 986 ppm – soit nettement dans la région des tétrachloroplatinates, mais à champ plus élevé que les signaux observés en solution. Cette évolution est illustrée à la figure 4. Les mêmes observations ont été faites sur un échantillon préparé à partir de la même solution, mais plus chargé en platine (5% massiques au lieu de 3% : noté Pt-A5%).

Corrélation entre la spectroscopie RMN du solide de ^{195}Pt et d'autres techniques de caractérisation

La figure 5 présente les traces de RTP correspondant aux 3 échantillons observés par spectroscopie RMN du solide. Ces traces présentent des maxima bien définis, situés selon les cas vers 140, 170 et $215\text{--}220^\circ\text{C}$; en outre, l'échantillon Pt-A manifeste un début de réduction à température ambiante, non mesurable dans notre appareil mais visible au changement de couleur de l'échantillon. Cette réduction à température ambiante est plus importante pour Pt-A5 %.

Il est intéressant de remarquer qu'il existe une corrélation semi-quantitative entre pics RMN (de l'échantillon étuvé) et maxima de la RTP : l'existence

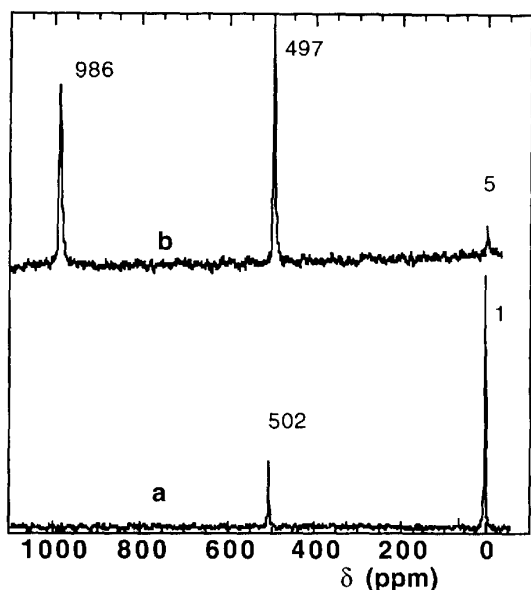


Fig 4. Evolution du spectre RMN du solide de ^{195}Pt de l'échantillon Pt-A (Pt/SiO₂ à 3%, préparé à partir de la solution 5×10^{-3} M non titrée) : a. après séchage à l'évaporateur rotatif, b. après séchage à l'étuve à 90 °C.

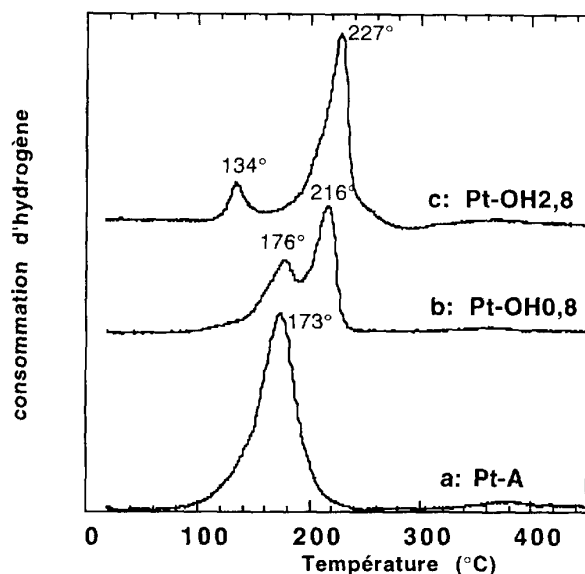


Fig 5. Traces RTP des 3 échantillons Pt/SiO₂ (3 % Pt) : a, b, c : comme à la figure 3.

d'un signal RMN à 635-670 ppm s'accompagne de l'apparition d'un maximum RTP à 140 °C; de même, on a les correspondances :

– signal RMN à 500-520 ppm \leftrightarrow maximum RTP à 170 °C,

– signal RMN vers 0 ppm \leftrightarrow maximum RTP à 215-220 °C,

et on peut aussi observer que les deux échantillons ayant un signal RMN vers 980 ppm (Pt-A et Pt-A 5 %) commencent à se réduire à température ambiante. En résumé, la corrélation peut s'écrire :

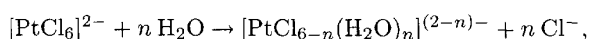
signal RMN à champ faible (déblindé) \leftrightarrow maximum RTP à basse température.

Enfin, une différence reste observable entre les 3 échantillons à 3 % Pt même après réduction sous flux d'hydrogène à 400 °C : le diamètre moyen des particules de Pt est de 14,7 Å pour Pt-A, 16,7 Å pour Pt-OH0,8, et 23,5 Å pour Pt-OH2,8.

Discussion

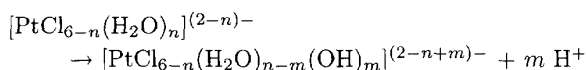
On sait que l'ion hexachloroplatinate en solution aqueuse peut subir plusieurs réactions suivant la concentration ou le pH :

– des réactions d'échange de ligands avec le solvant :



qui sont favorisées par la dilution de la solution ;

– des réactions acidobasiques de type :



Curieusement, il n'existe apparemment dans la littérature que des données partielles et contradictoires sur ce système, et les constantes d'équilibre publiées sont en désaccord [11, 12]. La spectroscopie RMN du platine permet de distinguer toutes les espèces formées par cet équilibre, et nous comptons présenter les données obtenues dans un article ultérieur. Cette application est relativement classique, comparable à ce qui a été fait par exemple pour les complexes plans-carrés du Pt^{II} [13]. Elle confirme la sensibilité élevée de la résonance de ^{195}Pt à l'environnement chimique du platine [14, 15] : toute substitution de ligand dans la sphère de coordination peut être mise en évidence sans équivoque, et il est fort possible que des modifications de l'environnement plus lointain (sphère d'hydratation) soient observables.

L'application de la spectroscopie RMN de ^{195}Pt à des systèmes hétérogènes (solution aqueuse + oxyde solide) est plus originale. Les modifications observées dans le spectre RMN lors du contact avec l'oxyde peuvent avoir plusieurs origines.

Tout d'abord, le phénomène connu par les praticiens de la synthèse de catalyseurs comme *effet basique de l'alumine* : en contact avec une solution plus acide que son point de charge nulle (environ pH = 8), cet oxyde fixera des protons sur certains groupes hydroxyle de surface, contribuant à augmenter le pH de la solution. Même dans les cas où un excès de solution rend cet effet globalement négligeable, les conditions locales, notamment de pH, au voisinage de la surface chargée positivement, peuvent être très différentes de ce qu'elles sont dans le volume de la solution. Il en résulte une spéciation différente des espèces en solution situées dans la porosité inter- ou intraparticulaire, par rapport à la solution non influencée par la surface. Cet effet a été observé notamment lors du dépôt de molybdates sur alumine γ , par spectroscopie RMN du ^{95}Mo [16, 17]. Il pourrait expliquer l'apparition d'un signal RMN attribuable à

$[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ remplaçant celui de $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ dans le spectre de la solution au contact de l'alumine (fig 2d).

Mais l'élargissement de certains signaux ne peut être expliqué de la sorte, ni l'apparition d'une seconde résonance dans la même région que celle de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (fig 2b). Un signal large doit correspondre à une espèce peu mobile : il est donc logique d'attribuer le signal à $-4,3$ ppm à un complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ adsorbé sur la surface de l'alumine, par interaction électrostatique éventuellement accompagnée de la formation de liaisons hydrogène; la sphère de coordination du Pt^{IV} reste intacte, et le déplacement chimique de cette espèce n'est que peu affecté. Le signal à 644 ppm, également élargi, est attribué à $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ adsorbé. Cette possibilité de distinguer les espèces adsorbées des espèces libres au cours de l'étape initiale de dépôt et ce, même pour une adsorption purement électrostatique, est entièrement nouvelle pour les complexes du platine et ouvre la voie à une compréhension beaucoup plus détaillée du mécanisme d'adsorption.

Il serait évidemment souhaitable de pouvoir appliquer cette sonde spectroscopique au cours des étapes ultérieures du traitement, lorsque la phase aqueuse est éliminée par séchage. On se heurte toutefois à une difficulté supplémentaire, due à l'anisotropie de déplacement chimique qui complique les spectres RMN des échantillons solides. Néanmoins, des résultats très encourageants ont été obtenus pour les systèmes Pt/SiO_2 .

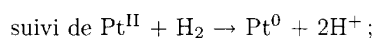
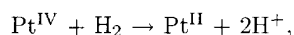
Les spectres des Pt/SiO_2 simplement séchés à l'évaporateur rotatif ressemblent assez à des spectres de RMN du liquide. En fait, les poudres obtenues de cette façon contiennent encore une quantité importante d'eau d'hydratation dans leur porosité, et il n'est pas absurde de penser que les complexes de platine peuvent encore être considérés comme *en phase aqueuse* à ce stade; mais il s'agit de solutions bien plus concentrées que la solution de départ, ce qui est confirmé par l'évolution de la spéciation du platine.

Les échantillons séchés à 90 °C ne contiennent presque plus d'eau physisorbée, et on observe des déplacements, et des élargissements modérés, des signaux RMN du platine assez semblables à ce qui se produit à l'interface solution/ Al_2O_3 dès l'étape de dépôt. La différence est que, pour Pt/SiO_2 , les signaux restent parfaitement visibles à 90 °C. Comme il semble exclu que les espèces platiniques restent mobiles dans ces conditions, nous en concluons que les complexes du platine restent suffisamment proches d'une symétrie octaédrique pour que l'anisotropie de déplacement chimique soit faible et efficacement moyennée par la rotation à l'angle magique. Il est connu que les sels de Pt^{IV} octaédrique comme K_2PtCl_6 donnent un signal relativement étroit en spectroscopie RMN du solide [18-20]; par opposition, les sels de Pt^{II} plans-carrés (D_{4h}) ont une anisotropie de déplacement chimique de l'ordre de 10 000 ppm [18, 20]. Le signal d'une telle espèce, à 3 % en masse, serait pratiquement impossible à observer.

Le comportement des échantillons Pt-A et Pt-A5 % mérite un commentaire particulier. Le spectre de ces deux échantillons est très modifié lors du séchage à 90 °C, avec l'apparition d'une résonance à 980 ppm. Nous pensons que ce signal, dans la région des complexes tétrachloro mais distinct de $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ et

de $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, pourrait correspondre à un complexe digreffé *cis*- $[\text{PtCl}_4(\text{SO})_2]^{2-}$, où (SO) désigne un groupe de surface (silanol, Si-OH , ou Si-O^-). Encore une fois, la possibilité de mettre directement en évidence de tels complexes greffés, souvent postulés, présenterait un intérêt considérable.

Les données RMN permettent également d'interpréter les résultats d'autres techniques sous un jour nouveau. Notamment, les traces de RTP sont souvent sujettes à plusieurs interprétations également plausibles. Même en l'absence de limitations cinétiques, l'existence de plusieurs maxima pourrait être due à la réduction d'espèces chimiquement distinctes, ou au contraire à plusieurs étapes de réduction successives d'une seule et même espèce, par exemple :



une telle interprétation a par exemple été proposée par Hoyle et al [21].

La corrélation RTP/RMN suggère fortement qu'au contraire, chaque pic RTP correspond à la réduction complète ($\text{Pt}^{\text{IV}} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Pt}^0 + 4\text{H}^+$) d'une espèce de surface bien définie, ouvrant ainsi la voie à une utilisation plus fructueuse de la réduction en température programmée.

Enfin, les résultats de microscopie électronique indiquent que les différences de spéciation du platine lors de la préparation de Pt/SiO_2 ne sont pas de simples curiosités de laboratoire sans conséquences pratiques, mais se traduisent dans les propriétés du catalyseur final (dispersion du Pt^0).

Conclusions

Les résultats préliminaires présentés dans le présent mémoire montrent amplement le potentiel de la spectroscopie RMN de ^{195}Pt pour l'étude des premières étapes de la préparation des catalyseurs supportés, à savoir celles qui sont le moins souvent soumises à un effort de caractérisation rigoureuse. L'application de la spectroscopie RMN du liquide pour déterminer des changements de spéciation en solution lors du contact avec le support, bien qu'originale pour $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et Pt/SiO_2 , avait déjà été menée à bien sur d'autres systèmes métal/support. Par contre, la détection directe, et potentiellement quantitative, des différentes espèces en interaction avec la surface, constitue une avancée significative dans notre compréhension des phénomènes interfaciaux. Il en va de même, a fortiori, pour l'observation par spectroscopie RMN du solide des réactions de ces espèces adsorbées lors de traitements thermiques sur le système Pt/SiO_2 . Dans ce dernier cas, la corrélation avec les spectres RTP montre à quel point cette nouvelle sonde spectroscopique peut éclairer d'un jour nouveau les résultats fournis par d'autres techniques, tandis que la microscopie électronique illustre l'existence d'un effet de mémoire : les conditions employées lors des premières étapes préparatives se traduisent par des variations significatives de propriétés technologiquement importantes du catalyseur final.

Remerciement

BS remercie le Dr J-C Roussel pour l'aide apportée lors de l'enregistrement des spectres RMN du liquide.

Références

- 1 Che M, Bonneviot L, *Pure Appl Chem* (1988) 60, 1369
- 2 Che M, Bonneviot L, in *Successful Design of Catalysts*, Inui T, Ed, Elsevier, Amsterdam, 1988, p 147
- 3 Che M, Clause O, Bonneviot L, In *Proc 9th Int Congr Catal*, Calgary, 1988, Phillips MJ, Ternan M, Eds, vol 4, p 750
- 4 Boitiaux JP, Devès JM, Didillon B, Marcilly CR, In *Catalytic Naphta Reforming : Science and Technology*, Antos GJ, Aitani AM, Parera JM, Eds, Dekker, New York, 1994, p 79
- 5 Summers JC, Ausen SA, *J Catal* (1978) 52, 445
- 6 Duplyakin VK, Doronin VP, Tsymbal TV, Al't LY, Belyi AS, *Dokl Akad Nauk SSSR* (1985) 281, 89
- 7 Luo XH, Ai JS, He JH, Luo JG, *React Kinet Catal Lett* (1991) 43, 55
- 8 Mang T, Breitscheidel B, Polanek P, Knozinger H, *Appl Catal* (1993) 106 A, 239
- 9 Carr C, Goggin PL, Goodfellow RJ, *Inorg Chim Acta* (1984) 81, L25
- 10 Groning O, Elding LI, *Inorg Chem* (1989) 28, 3366
- 11 Anderson JR, in *Structure of Metallic Catalysts*, Academic, 1975, New York, 1975, p 177
- 12 Davidson CM, Jameson RF, *Trans Faraday Soc* (1965) 61, 2462
- 13 Appleton TG, Hall JR, Ralph SF, Thompson CSM, *Inorg Chem* (1989) 28, 1989
- 14 a) Pregosin PS, *Coord Chem Rev* (1982) 44, 247
b) Pregosin PS, *Ann Rep NMR Spectr*, 17, 285
- 15 Levason W, Pletcher D, *Platinum Metals Rev* (1993) 37, 17
- 16 Luthra NP, Cheng WC, *J Catal* (1987) 107, 154
- 17 Sarrazin P, Mouchel B, Kasztelan S, *J Phys Chem* (1989) 93, 904
- 18 Austin EJW, Barrie PJ, Clark RJH, *J Chem Soc, Chem Commun* (1993) 1404
- 19 Hayashi S, Hayamizu K, *Magn Reson Chem* (1992) 30, 658
- 20 Sparks SW, Ellis PD, *J Am Chem Soc* (1986) 108, 3215
- 21 Hoyle ND, Newbatt PH, Rollins K, Sermon PA, Wurle AT, *J Chem Soc, Faraday Trans I* (1985) 81, 2605