

Catalyseurs hétérogènes et magnétisme

Les ions ou les métaux doués de propriétés catalytiques intéressantes sont en général caractérisés par la présence d'électrons non appariés qui permettent l'adsorption chimique des réactifs. Cela leur confère également des propriétés physiques particulières liées à l'existence de moments magnétiques permanents résultant de la rotation des électrons non appariés sur eux-mêmes (spin) et autour du noyau (orbite). On conçoit ainsi l'intérêt que présente l'étude du magnétisme des catalyseurs. Mais le magnétisme montre différents visages qu'il faut présenter si l'on veut saisir comment il peut être utile pour définir les catalyseurs (morphologie, état de surface) et mieux comprendre la catalyse (chimisorption).

Différentes sortes de magnétisme

Les électrons des ions Al^{3+} et Si^{4+} des supports de silice d'alumine et des zéolithes sont tous appariés. De ce fait, ils n'ont pas de moments permanents, mais présentent un magnétisme très faible résultant de la précession de Larmor induite dans le mouvement des électrons sous l'effet d'un champ extérieur : c'est le *diamagnétisme* présent dans toute matière, et dont la manifestation ne donne pas lieu à des applications intéressantes spécifiques des catalyseurs.

Les ions de transition ont un moment magnétique résultant essentiellement du spin, proportionnel à $2S(S+1)^{1/2}$ où S est le nombre quantique de spin, égal à la moitié du nombre d'électrons non appariés. Ainsi Cr^{3+} , qui a trois électrons non appariés, possède-t-il un moment de 3,87 unités de moment (magnétons de Bohr). Une solution diluée de Cr_2O_3 dans un solvant solide isomorphe tel que Al_2O_3 a un comportement *paramagnétique* : soumis à un champ magnétique H , les moments s'orientent dans cette direction et leur résultante, l'aimantation M , est proportionnelle à H . Le coefficient de proportionnalité, χ , la susceptibilité magnétique bien supérieure à celle due au diamagnétisme, est lié à la température absolue T par la loi de Curie $\chi T = cte$. Lorsque la concentration de Cr^{3+} croît, les ions interagissent et, pour Cr_2O_3 pur, ces interactions orientent les moments en deux sous-réseaux antiparallèles en dessous d'une température critique, la température de Néel (310 K). Au delà, la susceptibilité est liée à T par la loi de Curie-Weiss $\chi(T + \Delta) = cte$. C'est l'*antiferromagnétisme*. La mesure de la constante de Curie-Weiss, Δ , peut se révéler intéressante pour estimer si le site actif est composé d'ions isolés ou, au contraire, d'ensembles de N ions adjacents. Par ailleurs, la mesure de la constante des lois de Curie et de Curie-Weiss permet de suivre l'état électronique de certains ions soumis en catalyse à des processus d'oxydo-réduction. Ainsi peut-on aisément suivre par magnétisme le passage de Ce^{4+} (diamagnétique) à Ce^{3+} (paramagnétique) sous l'influence de mélanges gazeux et ainsi mieux comprendre le rôle du cérium dans les pots catalytiques automobiles.

Le *ferromagnétisme* est caractérisé par une interaction qui contribue à aligner les moments dans une même direction, conséquence de l'interaction électrostatique des électrons. Dès les faibles champs, on atteint la saturation des moments (M_s , l'aimantation à saturation est proportionnelle au nombre d'électrons non appariés). A champ nul, l'aimantation est faible par suite de l'existence de domaines magnétiques, zones d'orientation homogène.

Au-delà de la température de Curie T_c , le ferromagnétisme disparaît. M_s et T_c sont modifiés par alliage avec d'autres métaux. Ces changements faciles à mesurer ont été mis à profit pour suivre le degré d'alliage de bimétalliques dans le cas où les autres techniques sont peu fiables. La mesure de l'aimantation à saturation dans un catalyseur permet également d'estimer la fraction métallique réduite, et de suivre les équilibres redox complexes $M^{n+} \rightleftharpoons M^{(n-1)+}$ de systèmes catalytiques métalliques supportés. Enfin, les métaux qui possèdent des électrons libres de conduction, ont une susceptibilité de spin dite de Pauli, qui est indépendante de T et approximativement proportionnelle à la densité d'état au niveau de Fermi. Celle-ci est faible et peut, éventuellement, se superposer à d'autres formes de magnétisme tel que le ferromagnétisme.

Le magnétisme particulier des petits grains catalytiques

Lorsque la taille d'agrégat métallique (Os, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd) décroît, on peut espérer atteindre la susceptibilité des atomes de surface. Celle-ci est beaucoup plus faible que celle des atomes de volume pour Pt et Pd, indiquant que les atomes de surfaces de ces métaux sont électroniquement très perturbés.

Les catalyseurs ferromagnétiques divisés (Fe, Co, Ni, alliages) ont fait l'objet de nombreuses études. Deux structures peuvent être considérées. L'une est la structure d'éponge (Ni de Raney) qui donne



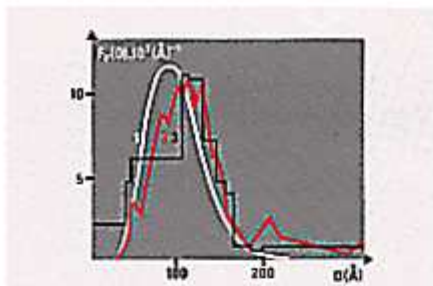


Figure 1 - Les mesures magnétiques effectuées sur les catalyseurs ferromagnétiques diversés tels que Ni, Fe, Co et leurs alliages permettent d'accéder aux tailles moyennes des grains métalliques et à leur distribution. La méthode d'analyse de la courbe d'aimantation en fonction du champ, appliquée ici à un catalyseur d'hydrogénation Ni/SiO₂, conduit (courbe 1) à des résultats en bon accord avec ce qui est obtenu par diffusion centrée des rayons X (courbe 2). La méthode est rapide, sensible et permet les mesures in situ et en cours de réaction. La méthode magnétique de la rémanence (courbe 3) mise au point par Weil nécessite l'utilisation de basses températures variables non disponibles dans un laboratoire de catalyse.

lieu à un magnétisme caractérisé par une dureté magnétique (la pente M vs H) indépendante de T est directement liée à la fraction de trous et pores dans l'éponge (L. Néel, 1948). L'autre structure correspond aux petits grains sans interaction entre eux déposés sur support (Fig. 1). En dessous d'une taille critique définie par la dimension des parois de Bloch (30 nm pour Ni), la forme la plus stable est le monodomaine magnétique, porteur d'un moment magnétique $\mu = N\mu_B$, où N est le nombre d'atomes du grain et μ_B le moment d'un atome. Soumis au champ H , il subit le couple μH qui tend à l'orienter. L'orientation est contrebalancée par l'agitation thermique et l'aimantation M est régie par l'équation de Langevin, $M/M_s = L(\mu H/kT)$. Les courbes $M(H)$ à T constant sont paramétrées par N , qui est directement lié à la taille des grains. Leur détermination expérimentale permet d'accéder aux diamètres des grains et à leur distribution. La relation de Langevin ne s'applique qu'à l'équilibre thermodynamique (superparamagnétisme), donne des résultats en bon accord avec la microscopie électronique et la diffusion centrale des rayons X, et est très largement utilisée pour caractériser rapidement la morphologie des catalyseurs ferromagnétiques supportés.

Les grains fins antiferromagnétiques (Cr₂O₃, NiO...) présentent une sorte de superparamagnétisme dû aux moments magnétiques permanents résultant de l'imparfaite compensation des deux sous-réseaux magnétiques qui se forment en dessous de la température de Néel (L. Néel, 1961). Cet effet, le superantiferromagnétisme, se manifeste en dessous de 10 nm et peut devenir très important aux faibles tailles. Potentiellement très intéressants pour estimer la dispersion, il est à notre connaissance peu utilisé en catalyse.

Adsorption et magnétisme

La chimisorption d'un gaz sur un solide est susceptible d'en modifier le magnétisme. Ces changements de propriétés permettent de tirer des informations sur l'état de la molécule adsorbée (Fig. 2).

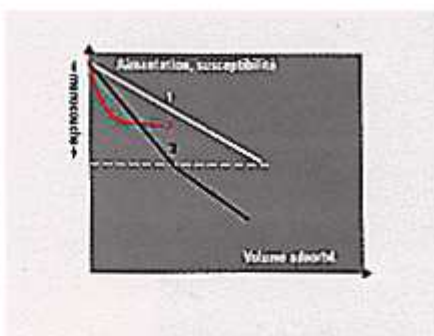


Figure 2 - Les variations d'aimantation à saturation des ferromagnétiques ou de la susceptibilité de métaux tels que Pd avec le volume de gaz adsorbé renseignent sur les états de chimisorption. Elles nous permettent de détecter les changements d'état d'adsorption (changement de pente), d'estimer par mesure de la pente le nombre d'atomes métalliques mis en jeu par l'adsorption et de déterminer et, à saturation, l'adsorption met en jeu local ou partie des atomes métalliques de surface (courbes 1 et 2) ou si au contraire elle attaque plusieurs couches (courbe 3). Ces informations sont précieuses pour mieux comprendre les empoisonnements, les mécanismes et la nature des sites réactionnels composés en général de plusieurs atomes (ensemble).

La plupart des travaux publiés dans ce domaine traitent du nickel mais d'intéressants résultats ont également été obtenus sur Co, Fe, Pd et alliages. Selon le type et la forme de l'isotherme magnétique d'adsorption (aimantation à saturation - volume adsorbé), il est possible de savoir si l'adsorption met en jeu tous les atomes de surface (H₂, CO, CO₂ sur Ni), s'il y a adsorption corrosive (attaque en profondeur du métal comme H₂S ou COS sur Ni), ou si au contraire des atomes de surface sont laissés libres après adsorption à saturation (benzène, thiophène sur Ni, H₂ sur Co). Les changements de pente peuvent révéler des changements d'état d'adsorption, et la valeur de la pente permet d'estimer le nombre d'atomes métalliques mis en jeu dans la liaison (nombre de liaisons). Ce type d'étude a contribué à une meilleure compréhension des phénomènes d'empoisonnement des métaux à l'échelle moléculaire et a servi de base à l'approche quantitative du modèle des ensembles en catalyse par les métaux, où l'on admet que le site réactionnel n'est pas un atome métallique isolé mais un ensemble de X atomes adjacents libres, X variant selon la nature de la réaction.

Pour en savoir plus

P.W. Selwood, "Chemisorption and Magnetization", Academic Press, 1978.

L. Néel, "Œuvres scientifiques", Edit. CNRS, 1978.

A. Herpin, "Théorie du magnétisme", PUF, 1968.

G. Flaubert (1821-1880), "Dictionnaire des idées reçues", voir magnétisme.

Cette fiche a été préparée avec le concours de G.A. Martin

