

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

FERRUCCIO TRIFIRÒ, ALESSANDRO NUCCIOTTI, EZIO  
ROBERTO MOGNASCHI, GIUSEPPE LANZI

**Analisi degli spettri E.P.R. di catalizzatori di  
ossidazione**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 48 (1970), n.3, p. 358–363.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1970\\_8\\_48\\_3\\_358\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_48_3_358_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di  
ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le  
copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Chimica.** — *Analisi degli spettri E.P.R. di catalizzatori di ossidazione* (\*). Nota di FERRUCCIO TRIFIRÒ, ALESSANDRO NUCCIOTTI (\*\*), EZIO ROBERTO MOGNASCHI e GIUSEPPE LANZI, presentata (\*\*\*) dal Socio G. NATTA.

SUMMARY. — This paper describes our investigations by E.P.R. technique of the paramagnetic centres formed during the reduction at high temperature in vacuum of  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

For all oxides we observed a signal at  $g = 0.002$  both at  $-170^\circ\text{C}$  and at room temperature. This signal was destroyed reversibly by the presence of molecular oxygen; furthermore, it was not possible to observe any peroxidic species.

The data have been discussed in view of the hypothesis that the paramagnetic centre is centre F or species  $\text{O}^-$ .

Moreover, the E.P.R. spectra of the studied oxides with metal-oxygen double bond were discussed in relation to those of oxides without such a metal-oxygen bond.

#### INTRODUZIONE.

In precedenti lavori è stato messo in evidenza come il comportamento catalitico degli ossidi in reazioni di ossidazione sia legato, almeno in parte, al tipo di legame metallo ossigeno da essi posseduto [1, 2].

In una prima classe possono essere raggruppati i catalizzatori di ossidazione che presentano un legame metallo ossigeno con carattere di doppio legame; le proprietà catalitiche di questi catalizzatori in reazioni di ossidazione, si possono attribuire alla capacità deidrogenante di detto tipo di legame.

In una seconda classe si possono raggruppare i catalizzatori di ossidazione che non posseggono tale legame; in questo caso le proprietà catalitiche sono attribuibili alla capacità della superficie dei catalizzatori di attivare l'ossigeno gassoso.

La spettroscopia E.P.R. è di valido aiuto nello studio dei catalizzatori di ossidazione perché può permettere l'identificazione di specie reattive di ossigeno eventualmente presenti sulle superfici degli ossidi. Tra i catalizzatori della prima classe sopra menzionata sono già stati investigati  $\text{MoO}_3$  e

(\*) Lavoro eseguito con i contributi del C.N.R. presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e presso l'Istituto di Fisica dell'Università di Pavia, Gruppo Nazionale di Struttura della Materia.

(\*\*) Indirizzo attuale: Istituto G. Donegani, Novara.

(\*\*\*) Nella seduta del 14 febbraio 1970.

$V_2O_5$  [3, 4]. Quest'ultima anidride possiede proprietà catalitiche intermedie fra quelle delle due classi di catalizzatori; nei suoi spettri EPR sono stati osservati segnali attribuibili ad ossigeno perossidico, che non sono stati trovati invece nel caso di  $MoO_3$ .

Tra i catalizzatori della seconda classe sono stati investigati  $NiO$  che non ha presentato segnali EPR e  $SnO_2$ ,  $TiO_2$  e  $ZnO$  [5, 6]; questi ultimi ossidi possiedono proprietà catalitiche scarse, o nulle, nelle reazioni di ossidazione; nei loro spettri EPR sono stati individuati segnali attribuiti a  $O^-$  ed a forme di ossigeno perossidico.

L'impossibilità di individuare segnali EPR nel caso dell'ossido di nichel, può essere direttamente legata alla alta reattività delle specie di ossigeno su di esso adsorbite e quindi alla loro breve vita; questa reattività elevata si può desumere dalla elevata attività catalitica di  $NiO$ , in reazioni di combustione totale di molecole organiche.

La possibilità invece di individuare delle specie  $O^-$  e delle forme di ossigeno perossidico nel caso di  $ZnO$ ,  $TiO_2$  e  $SnO_2$ , può essere dovuta ad una certa stabilità di queste specie, a cui imputare anche la scarsa attività catalitica in reazioni di ossidazione posseduta da questi ossidi.

Per approfondire l'argomento e per esaminare in particolare se la presenza ed il tipo di ossigeno attivo adsorbito siano legati al tipo di legame metallo-ossigeno posseduto dall'ossido metallico, sono stati rilevati e analizzati gli spettri EPR di alcuni catalizzatori di ossidazione che presentano legami metallo-ossigeno aventi carattere di doppio legame. Sono state effettuate prove sia in presenza che in assenza di  $O_2$  gassoso ed è stato riesaminato il comportamento di  $MoO_3$ .

#### RISULTATI E DISCUSSIONE.

Gli ossidi investigati:  $MoO_3$  (prodotto Carlo Erba) e  $WO_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  (prodotti Fluka) sono stati utilizzati sotto forma di polvere.

Prima di effettuare le misure EPR gli ossidi sono stati mantenuti sotto vuoto spinto a  $450^\circ C$  per un'ora (la  $WO_3$  per due ore a  $550^\circ C$ ) e trasferiti sotto vuoto nel tubo di quarzo dove venivano fatte le misure. Durante questo trattamento si può avere una parziale riduzione superficiale degli ossidi. Senza tale trattamento ad alta temperatura, gli ossidi non presentavano segnali.

Le misure EPR sono state eseguite con uno spettrometro Varian V 4502 a doppia cavità con un magnete V 4012-3 B.

La fig. 1 *a* mostra lo spettro EPR della  $MoO_3$  dopo il trattamento sotto vuoto; si osservano due segnali: l'uno largo e asimmetrico con  $g_1 = 1,952$  e  $g_{||} = 1,880$  e l'altro stretto a  $g = 2,0026$ . Questi segnali sono stati osservati sia a temperatura ambiente che a  $-170^\circ C$ . Il calcolo di  $g_1$  e di  $g_{||}$  del segnale largo è stato effettuato sullo spettro registrato a  $-170^\circ C$ .

Il segnale largo asimmetrico non subisce variazioni con l'introduzione di ossigeno e la sua intensità aumenta all'aumentare del tempo di trattamento sotto vuoto e ad alta temperatura del catalizzatore.

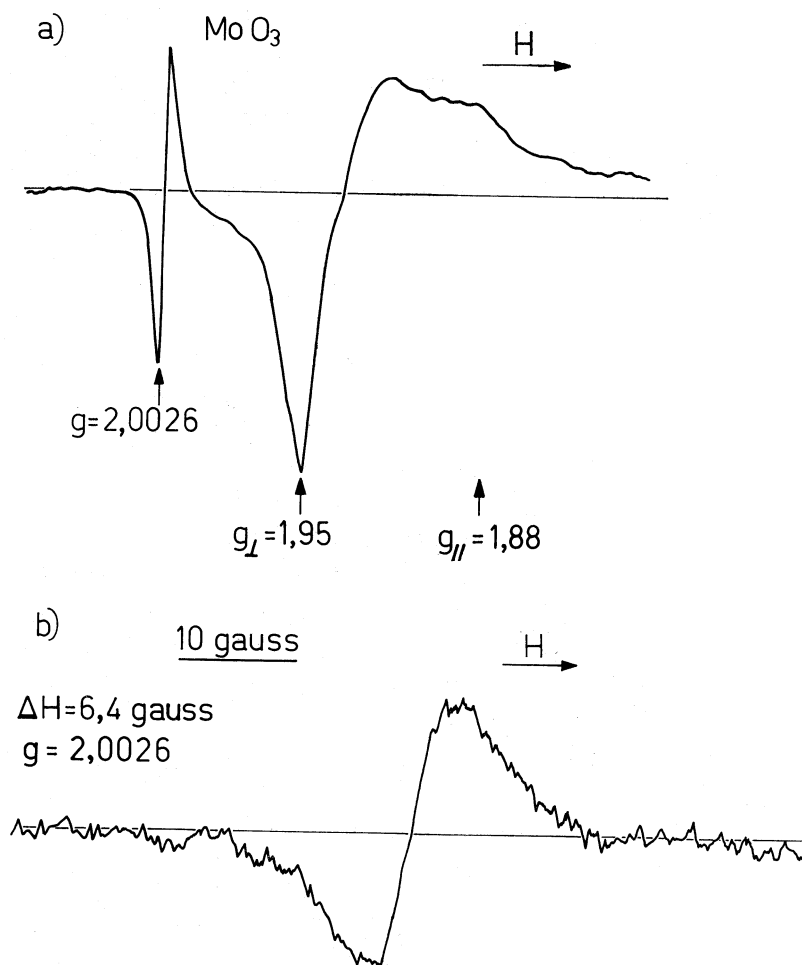


Fig. 1. - a) Spettro EPR della  $\text{MoO}_3$  a  $-170^\circ\text{C}$ ; b) Registrazione del segnale a  $g = 2,0026$  di  $\text{MoO}_3$ , a bassa velocità di scansione a  $25^\circ\text{C}$ .

Il segnale largo da noi osservato a temperatura ambiente è stato osservato anche da Cornaz *et al.* [3] ma solo alla temperatura dell'azoto liquido. Non abbiamo invece osservato i segnali che questi autori [3] indicano con  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ . Il segnale largo è stato attribuito da Cornaz alla presenza di  $\text{Mo}^{5+}$ .

In fig. 1 b) è riportato il segnale stretto a  $g = 2,0026$  registrato con una più bassa velocità di scansione.

In fig. 2 sono riportati gli spettri EPR degli altri ossidi presi in considerazione ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), dopo trattamento ad alta temperatura sotto vuoto.

Questi ossidi presentano solo il segnale stretto. I segnali di eventuali ioni  $W^{5+}$ ,  $Ta^{4+}$ ,  $Nb^{4+}$  formati nel trattamento sotto vuoto, non sono stati osservati, molto probabilmente perché il loro tempo di rilassamento è troppo breve.

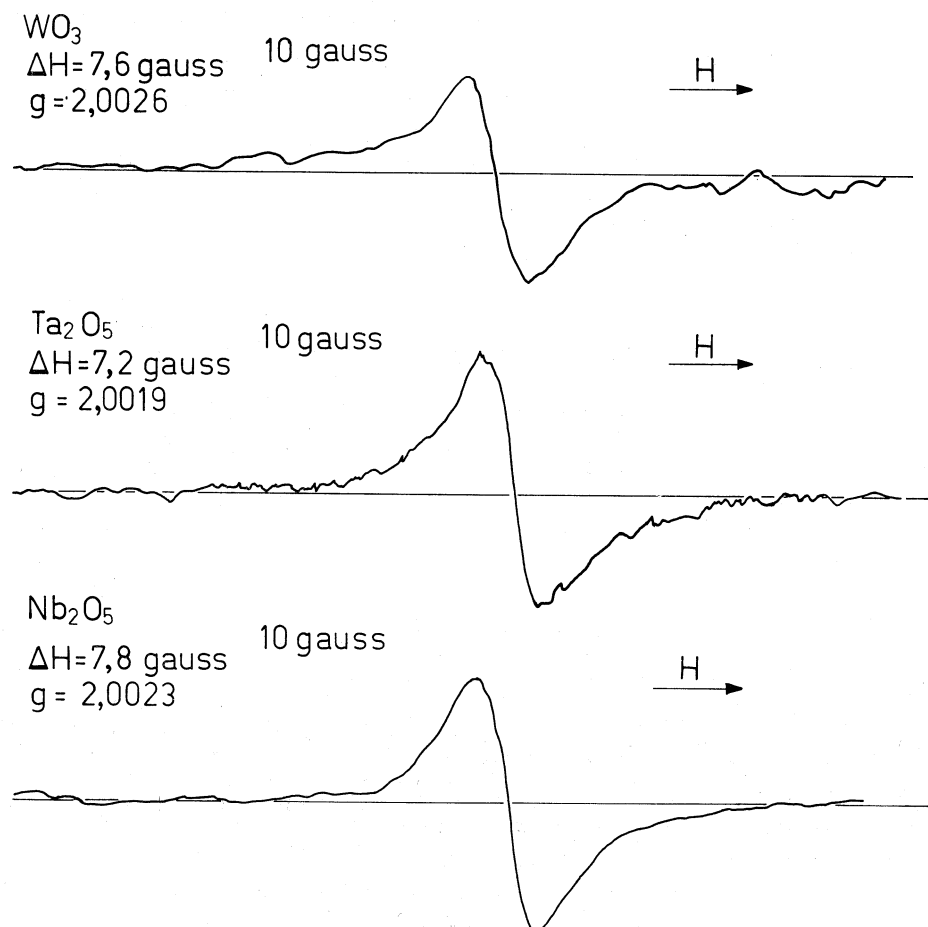


Fig. 2. - Spettri EPR di WO<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 25°C.

Dai dati riportati nella Tabella I si può vedere che tutti questi ossidi hanno un segnale vicino a quello corrispondente all'elettrone libero, con una larghezza di riga che va da 6,4 a 7,8 gauss a 25°C. La forma della riga del segnale è leggermente asimmetrica ed inoltre il segnale non si è potuto saturare con una potenza di 200 mW; ciò mostra che il rilassamento spin reticolo di questi centri paramagnetici è molto breve. L'intensità del segnale diminuisce quando il campione è messo a contatto di O<sub>2</sub> (70 torr), ma in maniera reversibile.

Il segnale a  $g = 2,0026$ , presente nello spettro di  $\text{MoO}_3$  è stato attribuito da Cornaz ad un centro F. Secondo questa ipotesi si dovrebbero quindi attribuire a centri F i segnali aventi  $g$  prossimo a 2,002 individuati negli altri ossidi. Se tuttavia questi segnali fossero originati da un centro F, ci si dovrebbe aspettare una struttura iperfine nel caso degli ossidi di Ta e di Nb in cui gli ioni metallici hanno spin nucleare rispettivamente  $7/2$  e  $9/2$ . La mancanza di struttura iperfine, che non crediamo sia mascherata nel segnale, essendo questo molto stretto, fa ritenere molto dubbia la attribuzione del segnale in questione ad un centro F, per tutti gli ossidi studiati.

TABELLA I.

*Valori di  $g$  e di  $\Delta H$  per alcuni ossidi.*

|                                   | $g$    | $\Delta H$ a 25° C<br>(gauss) | $\Delta H$ a -170° C<br>(gauss) |
|-----------------------------------|--------|-------------------------------|---------------------------------|
| $\text{MoO}_3$ . . . . .          | 2,0026 | 6,4                           | 4,1                             |
| $\text{WO}_3$ . . . . .           | 2,0026 | 7,6                           | 7,1                             |
| $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . . . . . | 2,0019 | 7,2                           | 5,3                             |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . . . . . | 2,0023 | 7,8                           | 7,3                             |

La stabilità ad alta temperatura (fino a 200° C) del segnale in questione, a  $g$  prossimo a 2,002, potrebbe farlo identificare a quello attribuito ad  $\text{O}^-$  da altri autori [5, 6] nel caso di  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$ . Va tuttavia osservato che i segnali riscontrati per questi ultimi ossidi nascono solo dopo interazione con l'ossigeno, mentre per gli ossidi da noi studiati nascono per trattamento sotto vuoto ad alta temperatura. Inoltre, nel caso degli ossidi di Sn, Zn e Ti, la presenza di ossigeno dà luogo ad un allargamento del segnale attribuito a  $\text{O}^-$ , mentre nel caso degli ossidi da noi studiati ne diminuisce solo la intensità.

A questo stadio della sperimentazione è possibile solo rilevare che il segnale a  $g$  prossimo a 2,002 sembra essere caratteristico degli ossidi che possiedono legami metallo ossigeno con carattere di doppio legame; si può inoltre affermare che gli ossidi di questo tipo non danno luogo, in presenza di ossigeno, a segnali EPR attribuibili a specie di ossigeno perossidico.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] F. TRIFIRÒ, P. CENTOLA e I. PASQUON, « J. of Catalysis », 10 (1) 86 (1968).
- [2] F. TRIFIRÒ e I. PASQUON, « J. of Catalysis », 12 (4) 412 (1968).
- [3] P. F. CORNAZ, J. H. C. VAN HOOF, F. J. PUIJM e G. C. A. SCHUIT, « Discussions Faraday Soc. » 41, 290 (1966).
- [4] V. A. SHVETZ, V. M. VOROTYNTEV e V. B. KAZANSKII, « Kinetika i Kataliz. », 10, 356 (1969).
- [5] J. H. VAN HOOF, Thesis October 1968.
- [6] T. KWAN, Proc. 3rd Congress Catalysis, Amsterdam 1964, p. 483.