

Caracterización de catalizadores de platino soportado mediante espectroscopía en el infrarrojo de CO adsorbido.

Geomar Arteaga, Eduardo Choren¹,
Jorge Sánchez y Arnedo Arteaga.

Centro de Superficies y Catálisis. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.
Apartado 526. Maracaibo, Venezuela.

Resumen

Se estudió el espectro de infrarrojo del CO adsorbido en Pt soportado sobre alúmina y sílice mediante la técnica de transformada de Fourier. Asimismo se analizaron los efectos del complejo de impregnación y el tratamiento sobre el estado del metal. Se utilizó el método de pulso para efectuar la adsorción de CO con grados de recubrimiento crecientes, completando la saturación del catalizador con un flujo de CO. La adsorción y los espectros se realizaron a temperatura ambiente (293 K) y en flujo de Ar. El tratamiento de los catalizadores se realizó *in situ*. La temperatura de reducción fue de 673 K. Los espectros obtenidos muestran bandas a 2123, 2083, ~2060 (principal), 1840 y 1800 cm^{-1} , las cuales son usualmente asignadas a las vibraciones de alargamiento C-O del CO adsorbido en las formas lineal y puente. La banda a 2123 se observa en el catalizador de Pt soportado sobre alúmina, preparado con solución de H_2PtCl_6 , sugiriendo que el CO se encuentra linealmente adsorbido sobre Pt coordinado con Cl. La banda de 2083 cm^{-1} puede ser atribuida a CO adsorbido en forma lineal en Pt asociado con el oxígeno del soporte. La banda a ~2060 se asigna al CO linealmente adsorbido sobre Pt reducido. La frecuencia de esta banda es afectada por la naturaleza del complejo de impregnación, el tamaño de partícula y el hidrógeno preadsorbido. Las bandas a 1840 y 1800 cm^{-1} están asociadas a especies adsorbidas de CO en forma puente. Los resultados fueron interpretados en base al enfoque orbital molecular simplificado.

Palabras Claves: Platino, Infrarrojo, CO, Adsorción, Catalizador.

Characterization of supported platinum catalysts by infrared spectroscopy of adsorbed CO

Abstract.

Pt supported on alumina and silica was studied by CO adsorption using a FTIR. The effects on the metal state of the type of impregnation complex and treatment were studied. The CO adsorption was carried out by pulses at increasing catalyst coverage. The CO saturation of the catalyst was completed by passing a CO flow. The adsorption and spectra were done at room temperature under Ar flow. The catalyst were treated *in situ*. The H_2 treatment was carried out at 673 K. The spectra show bands at 2123, 2083, ~2060 (main band), 1840 y 1800 cm^{-1} . These bands are usually assigned to C-O stretching vibrations of the linear and bridge forms of adsorbed CO. The band at 2123 cm^{-1} is only observed in the spectra of platinum supported on alumina prepared by impregnation with H_2PtCl_6 solutions. It suggests

¹ A quien se debe enviar toda correspondencia referente a este artículo.

that this band is due to CO linearly adsorbed on Pt coordinated with Cl. The band at 2083 cm^{-1} can be attributed to CO linearly adsorbed on Pt associated with oxygen of the support. The band at 2060 cm^{-1} is assigned to CO linearly adsorbed on reduced Pt. The frequency of this band is affected by the particle size, the impregnation complex and the preadsorbed hydrogen. The bands at 1840 and 1800 cm^{-1} are attributed to CO adsorbed in the bridge form. The results are interpreted on basis of simplified molecular orbital theory.

Key words: Platinum, Infrared, CO, Adsorption, Catalyst.

Introducción

La espectroscopía en el infrarrojo tiene una amplia aplicación en la investigación de las especies superficiales formadas en la adsorción de gases o vapores sobre metales. Se ha estudiado extensamente la adsorción de CO en catalizadores de metales de transición mediante el uso de esta técnica. Los espectros de CO adsorbido muestran intensas bandas de adsorción en la región de $1700 - 2200\text{ cm}^{-1}$. Estos espectros dependen fuertemente de la naturaleza, la dispersión y el estado de oxidación del metal, así como del tipo de soporte [1].

Eischens y col. [2] asignaron las bandas a frecuencias mayores que 2000 cm^{-1} a especies lineales (MCO) y aquéllas a frecuencias menores que 2000 cm^{-1} a especies puentes (M_2CO). Blyholder [3] ha objetado la asignación de las últimas bandas, atribuyéndolas a especies lineales adsorbidas sobre átomos de metal de bajo número de coordinación. Sin embargo, las asignaciones de Eischens son generalmente aceptadas.

En los catalizadores de platino soportado, la banda del CO linealmente adsorbido es muy intensa y la del CO adsorbido en forma de puente es débil. Se ha reportado que la frecuencia de la banda del CO lineal es afectada por el grado de recubrimiento [1-6], la coadsorción de otras moléculas [1,7-10], la naturaleza del soporte [1,7,11], el tamaño de partícula de metal [11,12] y la temperatura [6,13]. Las explicaciones dadas a estos efectos han sido de naturaleza electrónica y geométrica.

En este trabajo se estudia el espectro infrarrojo del CO adsorbido en Pt soportado sobre

alúmina y sílice mediante la técnica de transformada de Fourier.

Parte experimental

Materiales y Reactivos

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron: ácido hexacloroplatínico (IV) y nitrato de tetraaminplatino (II) (ambos de Alfa Products), sílice (Baker), alúmina *gamma* (Pechiney E4277), hidrógeno producido por un generador Elhygen, argón (Matheson, >99.999%) posteriormente purificado usando una trampa de Oxy-absorbent (Alltech Associates), oxígeno (Linde UHP, 99.999%) y monóxido de carbono (Merck, >99%). Para obtener incrementos pequeños del grado de recubrimiento, se utilizó una mezcla de 5.6% de CO en Ar.

Equipos

Los espectros infrarrojos se tomaron en un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer 1710 de un solo haz con detector fotoconductor de telururo de mercurio y cadmio (MCT) enfriado con nitrógeno líquido. Se utilizó una resolución de 1 cm^{-1} y cada espectro se obtuvo de la recolección de 50 barridos. El espectrómetro se calibró regularmente con una película de poliestireno.

Procedimiento

La preparación de los catalizadores se efectuó por el método de impregnación a humedad incipiente de los soportes con una solución de concentración adecuada del complejo de Pt para obtener 5% de metal soportado. Los catalizadores S5A (5% Pt/SiO₂) y AG5A (5% Pt/Al₂O₃) se prepararon con H₂PtCl₆ y el AG5N (5% Pt/Al₂O₃) con Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. La sílice y la alúmina *gamma*

se calcinaron previamente en aire a 873 K. Las áreas superficiales de estos óxidos fueron: 265 m²/g para el silice y 160 m²/g para la alúmina *gamma*. Los catalizadores se secaron en un rotavapor y se colocaron en frascos de vidrio con tapas plásticas.

La pastilla de catalizador se preparó con 30 mg de muestra pulverizada, la cual se esparció uniformemente entre dos láminas de mica. Se colocó en el empastillador y se le aplicó una carga de 6 tm durante 2 min utilizando una prensa hidráulica. La pastilla obtenida se recortó en forma rectangular a tamaño de 1x 1.8 cm aproximadamente.

La pastilla se colocó en el portamuestra y se introdujo en la celda infrarroja con ventanas de cloruro de sodio, la cual estaba conectada a la línea de gases [15]. El diseño de la celda permitía el pretratamiento de la muestra en una zona alejada de la de observación. En este sistema, se pretrató la muestra *in situ* según el siguiente procedimiento: i) secado a 373K en flujo de Ar durante 1 h; ii) reducción a 673K en flujo de H₂ durante 1 h; y iii) purga del H₂ gaseoso con Ar a temperatura ambiente durante 20 min. antes de iniciar la adsorción. La tasa de flujo de todos los gases usados fue 30 ml/min.

Al finalizar el pretratamiento, se midió el espectro del catalizador recién reducido (espectro *background*). luego se comenzó la inyección de pulsos de CO (mezcla de 5.6% de CO/Ar), alternando con la medición de los espectros del catalizador más el CO adsorbido, a intervalos de 10 minutos. Los espectros del CO adsorbido se obtuvieron sustrayendo a éstos el espectro *background*. El espectro del catalizador saturado con CO se midió después de hacer fluir la mezcla de CO y Ar por la celda y luego Ar puro, en cada caso durante 10 minutos. El grado de recubrimiento se calculó como función lineal del área de la banda de CO lineal relativa al área de la misma para el catalizador saturado.

Resultados

Las figuras 1, 2 y 3 muestran los espectros del CO adsorbido a temperatura ambiente en los catalizadores S5A, AG5A y AG5N, respectivamente, a grados de recubrimiento crecientes. Al inicio de la adsorción, en estos espectros se observa una sola banda situada a frecuencias mayores que 2000 cm⁻¹. Esta banda va creciendo fuertemente en la medida que se va saturando el catalizador y, a su vez, aparecen otras bandas menos intensas. La banda principal varía de frecuencia entre 2050 y 2075 cm⁻¹ dependiendo del catalizador. Las bandas menos intensas poseen frecuencias a 2123, 1840 y 1800 cm⁻¹. La banda a 2123 cm⁻¹ solamente se observa para el catalizador AG5A. También se observa otra banda a 2083 cm⁻¹ en los espectros de los catalizadores AG5A y AG5N.

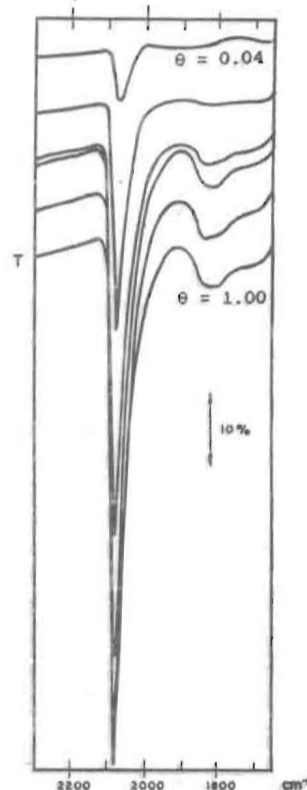


Figura 1. Espectros IR de CO adsorbido sobre el catalizador S5A a diferentes grados de recubrimiento de CO.

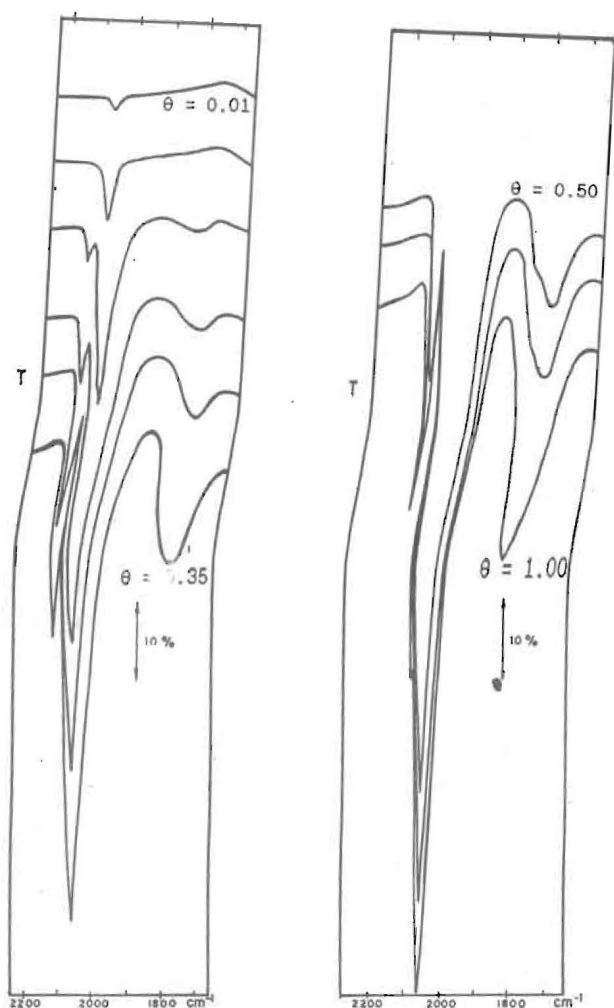


Figura 2. Espectros IR de CO adsorbido sobre el catalizador AG5A a diferentes grados de recubrimiento de CO.

En la figura 4 se muestran las frecuencias de la banda principal en función del grado de recubrimiento, correspondientes a los catalizadores preparados. En la figura se observa que la frecuencia aumenta en forma apreciable solamente a bajos grados de recubrimiento y prácticamente no varía a recubrimientos mayores, excepto para el catalizador AG5A, cuya banda alcanza un máximo en la frecuencia, la cual disminuye posteriormente hasta alcanzar un valor casi invariante a partir de un grado de recubrimiento del 30%. Para recubrimientos mayores

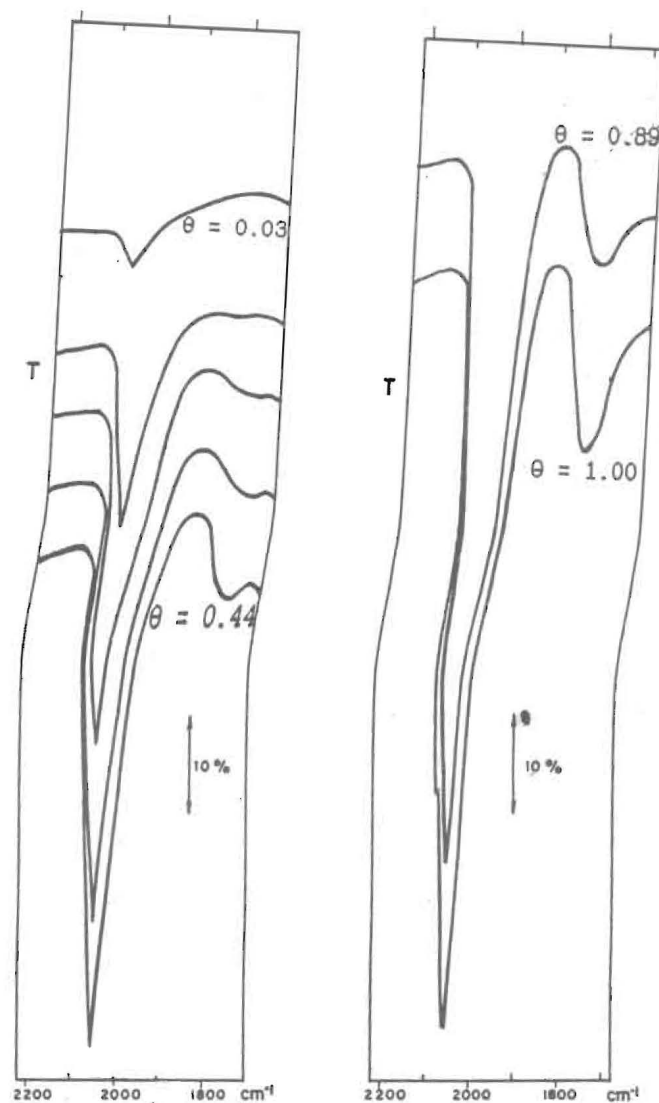


Figura 3. Espectros IR de CO adsorbido sobre el catalizador AG5N a diferentes grados de recubrimiento de CO.

que 20%, se observa el siguiente orden de frecuencia: S5A > AG5A > AG5N.

En las figuras 5 y 6 se muestran el efecto del hidrógeno preadsorbido sobre la frecuencia de la banda principal para distintos grados de recubrimiento. La adsorción de CO se realizó sobre el catalizador saturado con hidrógeno a altas temperaturas y sobre catalizador limpio. El procedimiento de limpieza del catalizador fue descrito en trabajos anteriores [16,17]. Las diferencias de frecuencia causadas por el hidrógeno preadsorbido son mayores en el catalizador AG5A que en el catalizador S5A.

En la figura 7 se muestra la influencia de la temperatura de adsorción sobre la frecuencia de la banda principal en el catalizador S5A. Las temperaturas de adsorción fueron 293 y 327 K. En esta figura se observa que un incremento de la temperatura produce una disminución de la frecuencia.

Discusión de Resultados

Los espectros mostrados en las Figuras 1, 2 y 3 poseen bandas a 2123, 2083, ~2060 (banda principal), 1840 y 1800 cm^{-1} . Estas bandas pueden ser asignadas a determinados sitios de la superficie del platino de la siguiente manera:

A) **Banda a 2123 cm^{-1}** : Esta banda se observa solamente en los espectros de CO adsorbido en el catalizador AG5A. Este catalizador contiene Cl

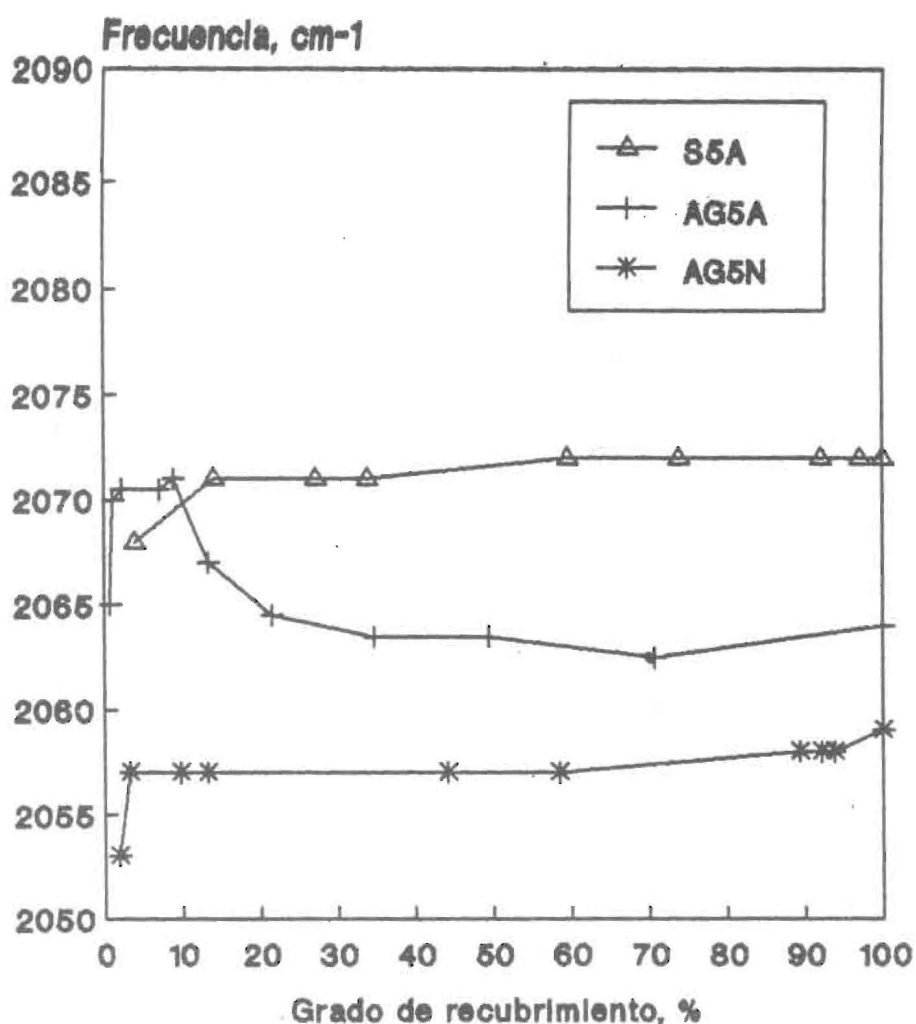


Figura 4. Variación de la frecuencia de la banda principal de CO lineal con el grado de recubrimiento en los catalizadores AG5A, AG5N y S5A.

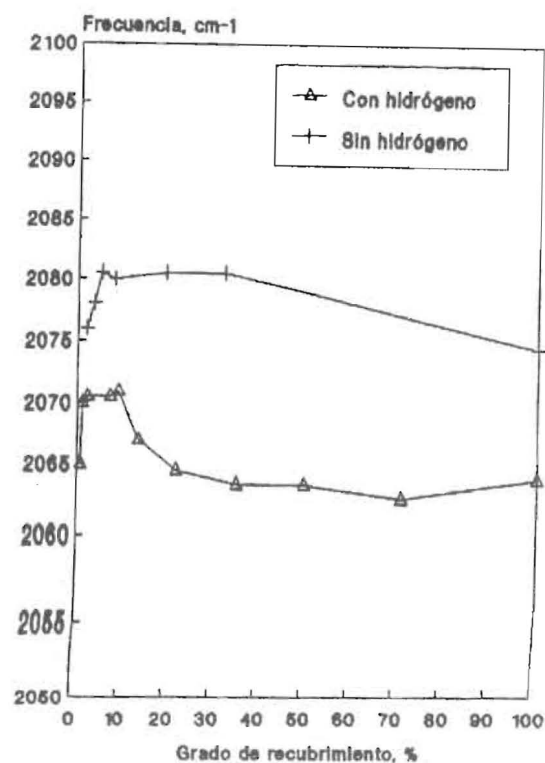


Figura 5. Efecto del hidrógeno preadsorbido sobre la frecuencia de la banda principal de CO lineal en el catalizador AG5A.

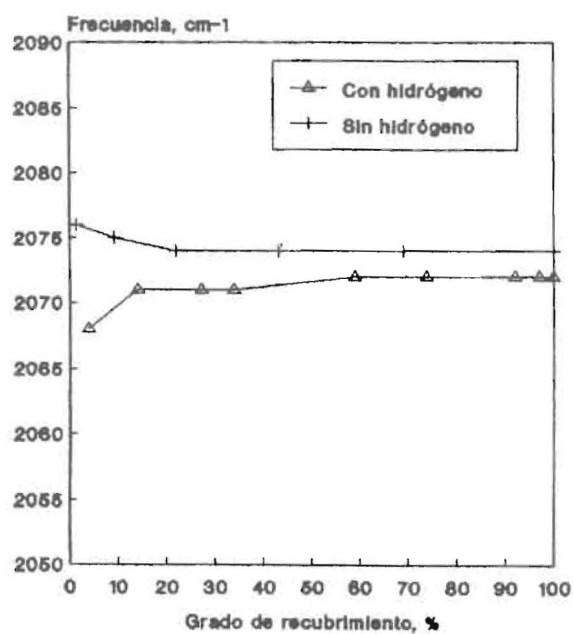


Figura 6. Efecto del hidrógeno preadsorbido sobre la frecuencia de la banda principal de CO lineal en el catalizador S5A.

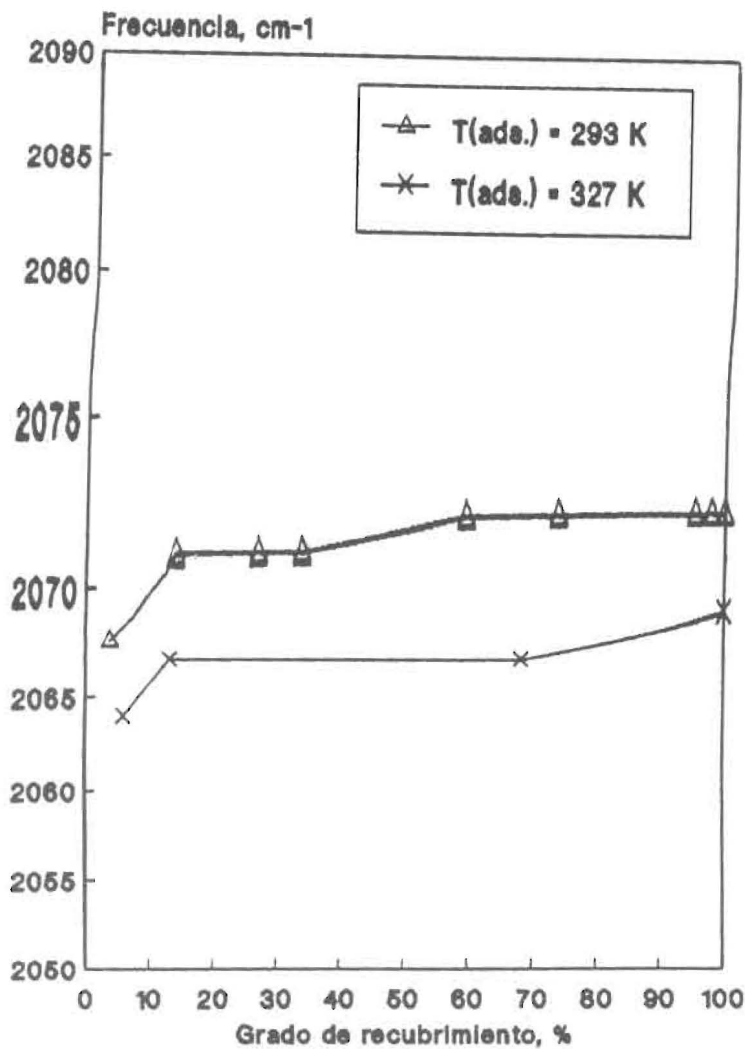


Figura 7. Influencia de la temperatura de adsorción sobre la frecuencia de la banda principal de CO lineal. Catalizador: S5A.

debido a que la alúmina retiene el HCl producido por la descomposición del H_2PtCl_6 en la reducción del catalizador; en cambio, los catalizadores AG5A y S5A no contienen Cl, puesto que el primero se preparó con complejo de Pt exento de cloro, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, y el segundo con un soporte (silice) que no retiene al HCl a las altas temperaturas [18]. Dado que los complejos de clorocarbonilos de platino presentan bandas con frecuencias mayores que 2100 cm^{-1} [1,10], parece razonable asignar la banda a 2123 cm^{-1} a CO adsorbido en forma lineal sobre átomos de Pt coordinados con átomos del Cl. Por lo tanto, la alta frecuencia de esta banda se puede explicar por la transferencia

de densidad electrónica desde el metal hacia el Cl, disminuyendo el número de electrones disponibles en los orbitales d del metal para el enlace retrodonativo con los orbitales antienlazantes π^* del CO, y por consiguiente, debilitándose relativamente menos el enlace C-O [3].

B) Banda a 2083 cm^{-1} : Esta banda se observa en los catalizadores soportados en alúmina, independientemente de la presencia o ausencia de Cl en los mismos. También se ha observado esta banda en catalizadores de bajos contenidos de Pt, caracterizados por sus altas dispersiones [14,15]. Esto sugiere que la banda a 2083 cm^{-1} puede atribuirse a CO linealmente adsorbido

sobre átomos de Pt que se encuentran asociados con átomos de oxígeno del soporte, formando la interfase metal-soporte. Esta interacción puede reducir la capacidad electrodonante de los orbitales d del metal debido a la capacidad electroaceptante del oxígeno, causando un aumento de la frecuencia de la banda de absorción. Recientemente, Anderson y col. [13] reportaron una banda a 2080 cm^{-1} de CO adsorbido en un catalizador de 1% Pt/ Al_2O_3 y la atribuyeron a CO enlazado a átomos de Pt que se encuentran en pequeñas esteras o formaciones, posiblemente interactuando fuertemente con el soporte. En catalizadores de Pt/ Al_2O_3 sulfurados, Parera y col [9] observaron una banda con frecuencia similar y la asignaron a CO adsorbido sobre Pt coordinado con S.

Dalla Betta [12] observó un doblete con máximos a 2077 y 2093 cm^{-1} para un catalizador de 10% Pt/ Al_2O_3 que presentaba una distribución de tamaño de partícula bimodal; estas bandas las asignó a CO adsorbido sobre partículas de metal de 1 y 10 nm, respectivamente. Sin embargo, parece más razonable hacer la asignación de estas bandas en base al grado de oxidación del metal y no al tamaño de la partícula. Similarmente, la banda a 2083 cm^{-1} observada en los espectros mostrados por Barth y col [14], quienes la atribuyeron a CO adsorbido sobre caras cristalinas de Pt, puede interpretarse mejor en base a los sitios Pt-O(soporte).

C) **Banda a $\sim 2060\text{ cm}^{-1}$ (principal):** La frecuencia de la banda principal depende fuertemente de las condiciones de preparación del catalizador, el pretratamiento y la temperatura de adsorción (Figs. 4-7). Esta banda ha sido asignada usualmente a moléculas de CO linealmente adsorbidas sobre átomos de Pt reducido (1,2). Los cambios de frecuencia observados en la referida banda pueden explicarse por una variación de la densidad electrónica de estos átomos, la cual puede ser causada por un cambio en el número de coordinación del átomo adsorbente o por interacciones con otras moléculas.

En los catalizadores estudiados, la más alta frecuencia de esta banda se observa para el

catalizador S5A en comparación con las de los catalizadores AG5A y AG5N (Fig. 4). Este resultado puede explicarse por un efecto del tamaño de partícula de metal sobre la frecuencia de dicha banda [11], dado que el catalizador S5A se caracteriza por una baja dispersión y los catalizadores AG5A y AG5N por altas dispersiones. Este efecto fue explicado por Blyholder [3] tomando en consideración el número de coordinación del átomo de metal adsorbente.

Las diferencias en frecuencias que presentan los catalizadores soportados en alúmina pueden estar asociadas con el carácter aniónico y catiónico del átomo de Pt en los respectivos complejos de impregnación y la existencia de sitios ácidos y básicos de Lewis en la alúmina. En la impregnación, los aniones $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ se fijan preferencialmente en los sitios ácidos, mientras que los cationes $[\text{Pt}(\text{NH}_3)]^{2+}$ se fijan en los sitios básicos. Luego, con la reducción, para el primer caso, el platino va estar afectado por sitios electroaceptores, causando un aumento de la frecuencia; en tanto que para el segundo caso, el metal va estar afectado por sitios electrodonadores, causando una disminución de la frecuencia.

La disminución de la frecuencia de la banda principal por efecto del hidrógeno preadsorbido fue mayor para el catalizador AG5A que para el S5A. Esto puede explicarse por la mayor capacidad de adsorción de hidrógeno que poseen los catalizadores de Pt soportado en alúmina que en sílice [16,17]; además, sólo una fracción del hidrógeno adsorbido en catalizadores de Pt/ Al_2O_3 es desplazado por el CO [19]. Estos resultados sugieren que el hidrógeno coadsorbido con el CO produce un incremento de la densidad electrónica del metal, lo cual aumenta la retrodonación de electrones d hacia los orbitales antienlazantes del CO, debilitando el enlace C-O.

No se observó ningún aumento continuo de la frecuencia de la banda principal con el grado de recubrimiento, tal como se ha reportado en la literatura [1-7]. Por ejemplo, para los catalizadores S5A y AG5N, la frecuencia varió muy poco con el recubrimiento. Cabe destacar que en estas experiencias, la frecuencia de esta banda no fue afectada por variación de temperatura de la pas-

tila durante la adsorción ni por la presencia de CO en la fase gaseosa, debido al uso del método del pulso. En cambio, estos efectos pueden presentarse en los métodos estáticos; primero, la mayor temperatura de la pastilla al inicio de la absorción, causada por el mayor efecto de calentamiento del haz infrarrojo en condiciones de alto vacío [1], puede producir una disminución de la frecuencia a bajos recubrimientos. En la figura 7 se demuestra este efecto (Anderson y Rochester [13] reportaron resultados similares). Y segundo, la presencia de CO en la fase gaseosa al final de la adsorción, que ocasiona un aumento de la frecuencia a altos grados de recubrimiento [6,10]. Las frecuencias obtenidas para los catalizadores S5A y AG5N expuestas a CO gaseoso (40 Torr) fueron 2078 y 2063 cm^{-1} , después de la purga del CO con Ar disminuyeron a 2072 y 2059 cm^{-1} , respectivamente.

D) **Bandas a 1840 y 1800 cm^{-1} :** Estas bandas han sido asignadas a especies multienlazadas de CO tipo puente. La banda a 1840 cm^{-1} está asociada con las especies doble enlazadas y la banda a 1800 cm^{-1} con las especies triples enlazadas [20].

Conclusiones

Los espectros infrarrojos de CO adsorbido muestran bandas a 2123, 2083, ~2060, 1840 y 1800 cm^{-1} . La banda a 2123 cm^{-1} se observa en el catalizador cuyo soporte puede retener compuestos de cloro, lo cual sugiere que el CO se encuentra linealmente adsorbido sobre Pt coordinado con Cl. La banda a 2083 cm^{-1} se puede asignar a CO linealmente adsorbido sobre Pt asociado con el oxígeno del soporte mediante interacciones fuertes. La banda a ~2060 cm^{-1} se asigna a CO linealmente adsorbido sobre Pt reducido. La frecuencia de esta banda es afectada por el hidrógeno preadsorbido, el tamaño de partícula y la naturaleza del complejo de impregnación. Las bandas a 1840 y 1800 cm^{-1} están asociadas a CO adsorbido en forma puente.

Agradecimiento

Este trabajo fue posible gracias al apoyo financiero prestado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES).

Referencias

- 1) Little, L.H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, London and New York, 1966.
- 2) (a) Eischens, R.P., Francis, S.A. and Pliskin, W.A., *J. Phys. Chem.*, **60**, 194 (1956). (b) R. P. Eischens and W.A. Pliskin, *Advance in Catalysis*, chap. X, 2 (1958).
- 3) Blyholder, G., *J. Phys. Chem.*, **68**, 2772 (1964).
- 4) Hammaker, R. M., Francis, S. A. and Eischens, R.P., *Spectrochim. Acta*, **21**, 1295 (1965).
- 5) Crossley, A. and King, D. A. *Surface Sci.*, **68**, 528 (1977).
- 6) Bartók, M., Sárkány, J. and Sitkei, A., *J. of Catal.*, **72**, 236 (1981).
- 7) Stoop, F., Toolenar, F.J. C. M. and Ponec, V., *J. of Catal.*, **73**, 50 (1982).
- 8) Primet, M., Basset, J. M., Mathieu, M. V. and Prettre, M., *J. of Catal.*, **29**, 213 (1973).
- 9) Apesteguía, C. R., Brema, C. E., Garetto, T. F., Borgna, A. and Parera, J.M., *J. of Catal.*, **89**, 52 (1984).
- 10) Peri, J. B., *J. of Catal.*, **52**, 144 (1978).
- 11) Solomennikov, A.A., Lohov, Yu. A., Davydov, A.A. and Ryndin, Yu. A., *Kinetika i Kataliz*, **20**, 714 (1979); *Kin. and Catal.*, **20**, 589 (1979).
- 12) Dalla Betta, R.A., *J. of Phys. Chem.*, **79**, 2519 (1975).
- 13) Anderson, J.A. and Rochester, C.H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (9), 1479 (1991).
- 14) Barth, R., Pitchai, R., Anderson, R.L. and Verykios, X., *J. of Catal.*, **116**, 61 (1989).
- 15) Arteaga, G., "Caracterización de Catalizadores de Platino Soportado mediante Espectroscopia en el Infrarrojo de CO Adsor-

- bido", Tesis de Magister, Universidad del Zulia, Maracaibo, (1991).
- 16) Choren, E., Hernández, J.O., Arteaga, A., Arteaga, G., Lugo, H., Arráez, M., Parra, A. and Sánchez, J., *J. of Catal.*, **126**, 388 (1990).
- 17) Choren, E., Hernández, J.O., Arteaga, A., Arteaga, G., Lugo, H., Arráez, M., Parra, A. and Sánchez, J., *Catal. Letters*, **1**, 283 (1988).
- 18) Arteaga, A., "Estudio de la descomposición de Complejos de Platino Soportado sobre Alúminas", Trabajo de Ascenso, LUZ, Maracaibo, (1982).
- 19) Arteaga, G., "Estudio de los Métodos de Evaluación de la Superficie Metálica de Catalizadores de Platino-Alúmina, Trabajo de Ascenso, LUZ, Maracaibo (1986).
- 20) De la Cruz, C., Márquez, N., de Escobar, N., Rubio, R. y Rosales, M., *Ciencias*, vol. 6. 89 (1988).

Recibido el 11 de Octubre de 1991
En forma revisada el 22 de enero de 1992