

**ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA INTERAÇÃO METAL-SUPORTE EM Pt/TiO<sub>2</sub>. A INFLUÊNCIA DA ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Edilson V. Benvenuti\*

Instituto de Química - UFRGS - CP 15003 - 91501-970 - Porto Alegre - RS

Celso U. Davanzo

Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 16/7/98; aceito em 21/1/99

**AN INFRARED SPECTROSCOPY STUDY OF METAL-SUPPORT INTERACTION ON Pt/TiO<sub>2</sub>. THE INFLUENCE OF HYDROGEN ADSORPTION.** The influence of the presence of hydrogen on Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts submitted to reduction treatment has been studied by FT-IR at room temperature. After submitting to LTR treatment, the hydrogen spillover has been detected and the presence of hydrogen at the bulk is shown to produce a strong absorption in the infrared spectral region. After HTR treatment, the hydrogen is strongly chemisorbed.

**Keywords:** SMSI; metal-support; hydrogen spillover.

**INTRODUÇÃO**

Muitos trabalhos já relataram que metais do grupo VIII dispersos em suportes redutíveis, quando submetidos a redução a alta temperatura (*HTR - High Temperature of Reduction*), mostram diminuição na sua capacidade de adsorção de hidrogênio e de monóxido de carbono<sup>1-6</sup>, além de marcantes alterações na sua atividade catalítica e seletividade nas reações de hidrogenação<sup>6-10</sup>. Esta mudança de comportamento químico em função do tratamento térmico redutivo tem sido atribuída a forte interação entre o metal disperso e o suporte (*SMSI - Strong Metal Support Interactions*)<sup>1-4, 7, 11-18</sup>.

O mecanismo *SMSI* tem sido muito discutido nas últimas duas décadas. A diminuição na capacidade de adsorção de hidrogênio e monóxido de carbono tem sido atribuída principalmente a efeitos morfológicos<sup>4, 17, 19-22</sup>, onde o óxido metálico redutível, semelhante a titânia, após submetido a redução *HTR* sofre uma expansão do seu retículo cristalino devido a diminuição da atração eletrostática no cristal iônico, visto que a titânia parcialmente reduzida, forma espécies do tipo TiO<sub>2-x</sub>. Esta expansão resulta no encapsulamento do metal disperso que muitas vezes é interpretada como migração da espécie TiO<sub>2-x</sub> para a superfície do metal disperso<sup>20-22</sup>. O efeito *SMSI* também tem sido atribuído ao mecanismo eletrônico, onde admite-se a transferência de carga do suporte para o metal disperso, elevando assim sua densidade eletrônica no subnível *d*<sup>17-19, 22</sup>.

Neste trabalho, usando-se a técnica de espectroscopia no infravermelho, verificou-se a presença de hidrogênio no bulk (interior do sólido) do catalisador Pt/TiO<sub>2</sub>, submetido a tratamento *HTR* e também após submetê-lo ao tratamento redutivo a baixa temperatura (*LTR - Low Temperature of Reduction*). Admite-se que a migração do hidrogênio da superfície do sólido para a *bulk* ocorra através do mecanismo *spillover*, onde o hidrogênio molecular é dissociado na superfície da platina, resultando em dispersão de hidrogênio atômico, inicialmente na superfície e posteriormente, com o aumento da pressão, no interior do sólido.

A diminuição na capacidade de adsorção de hidrogênio, já observada anteriormente para o catalisador Pt/TiO<sub>2</sub>, após ter sido submetido a tratamento *HTR*<sup>1-6</sup>, é discutida considerando-se a saturação do sólido com hidrogênio que produz defeitos eletrônicos em sua estrutura e não a efeitos morfológicos.

**EXPERIMENTAL****Síntese of Pt/TiO<sub>2</sub><sup>1</sup>**

Uma solução (0,75 mL) de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O (160 mg) foi pingada sob agitação constante sobre 3 g de TiO<sub>2</sub> (anatase) (P25 Degussa) com tamanho de partícula entre 15 e 40 nm e área superficial de 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (BET). O sólido permaneceu sob agitação por 2 h. O material resultante foi secado a 110°C por 16 horas.

**Tratamento Térmico Redutivo**

Foram preparados discos de 50 mg do catalisador Pt/TiO<sub>2</sub> com 5 cm<sup>2</sup> de área. Os discos foram aquecidos a 200°C sob vácuo (10<sup>-5</sup> torr) durante 1 h e submetidos a 200 torr de oxigênio durante 1 hora a 200°C. O oxigênio foi eliminado degaseificando o sistema (10<sup>-5</sup> torr) durante 1 h a 300°C. Após, os materiais foram submetidos a 200 torr de hidrogênio a 200°C (*LTR*) ou 500°C (*HTR*) e finalmente degaseificados à temperatura de 300°C durante 1 h sob vácuo (10<sup>-5</sup> torr).

**Análise no Infravermelho**

Os discos de Pt/TiO<sub>2</sub> foram analisados na região do infravermelho *in situ* após serem submetidos aos tratamentos *LTR* ou *HTR*. O equipamento usado foi um Bomem FT-IR, modelo MB-102. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, com 256 varreduras para os discos submetidos ao tratamento *LTR* e 1024 varreduras para os submetidos ao tratamento *HTR*.

**RESULTADOS E DISCUSSÕES****Tratamento LTR**

Os espectros no infravermelho do material Pt/TiO<sub>2</sub>, reduzido em *LTR* e submetido a hidrogênio à temperatura ambiente, são apresentados na Figura 1. Pode-se observar que o hidrogênio produz uma drástica diminuição na transmitância ao infravermelho no espectro do Pt/TiO<sub>2</sub>. Cinco torr de hidrogênio reduz a transmitância do disco em 50% do valor original, e este efeito é intensificado com o aumento da pressão de hidrogênio. Este comportamento não foi observado no espectro da titânia não suportada com platina, nas mesmas condições. A presença de platina na superfície é condição para que ocorra o efeito de absorção no infravermelho.

\* LSS - Laboratório de Superfícies Sólidas; e-mail: edilson@iq.ufrgs.br

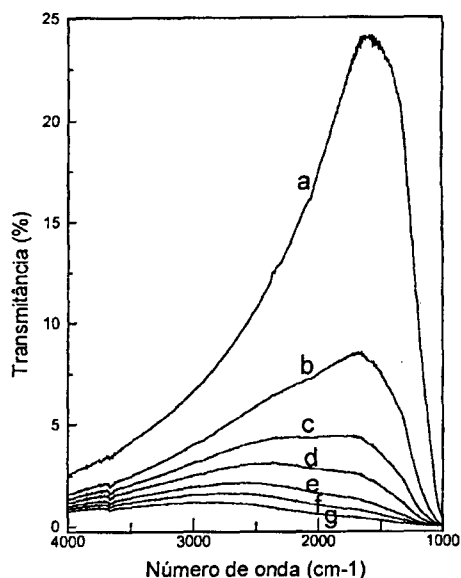


Figura 1. Espectros em transmitância do Pt/TiO<sub>2</sub> submetido a tratamento LTR: a) degaseificado a 300°C; b) submetido a 5 torr de H<sub>2</sub>; c) 10 torr de H<sub>2</sub>; d) 20 torr H<sub>2</sub>; e) 50 torr H<sub>2</sub>; f) 100 torr H<sub>2</sub>; g) 200 torr H<sub>2</sub>.

Na região de estiramento OH, dos espectros da Figura 1, verifica-se um aumento na área da banda TiO-H (ca. 3660 cm<sup>-1</sup>) após o contato com hidrogênio à temperatura ambiente (Figura 2). O aumento no número de grupos TiOH (Figura 2, espectro b e c em relação ao espectro a) pode ser interpretado somente considerando-se a dissociação do hidrogênio na platina seguido da sua migração para o suporte. O mecanismo *spillover* para o hidrogênio já foi muito discutido anteriormente<sup>6,23,24</sup>. A presença de hidrogênio no *bulk* como hidreto de titânio e Ti—H—Pt,<sup>25</sup> deve ser responsável pela forte absorção no infravermelho devido a defeitos eletrônicos na sua natureza cristalina. Efeito semelhante foi observado para o ZnO<sup>26</sup>, sendo interpretado como alterações eletrônicas na estrutura do sólido semiconductor, envolvendo vibrações reticulares, efeitos de espalhamento, contribuições plasmônicas e defeitos êxcitons. O redutível suporte TiO<sub>2</sub> apresenta defeito de Schottky e semicondutividade do tipo-n<sup>27</sup>, portanto seu comportamento pode ser comparado com o do ZnO.

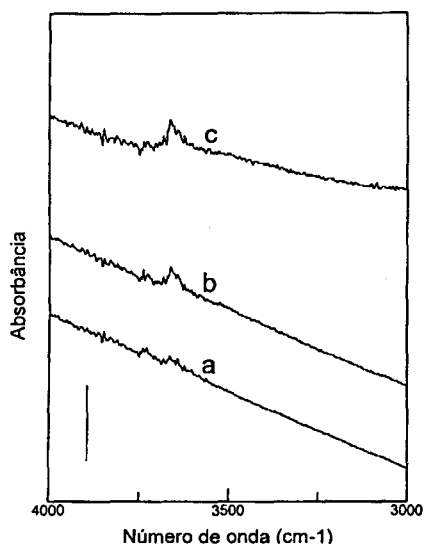


Figura 2. Espectro em absorvância do Pt/TiO<sub>2</sub> submetido a tratamento LTR: a) degaseificado a 300°C; b) Submetido a 5 torr H<sub>2</sub>; c) 200 torr H<sub>2</sub>. O valor da barra é 0,2.

A transmitância original do espectro, obtida antes do contato com hidrogênio, pode ser reproduzida após aquecimento do sólido a 300°C sob vácuo (10<sup>-5</sup> torr) durante 1 h. Nestas condições o hidrogênio deve ser completamente dessorvido.

### Tratamento HTR

O espectro do catalisador Pt/TiO<sub>2</sub> reduzido em HTR é mostrado na Figura 3. Comparado com o espectro obtido para o catalisador reduzido em LTR (Espectro a da Figura 1), a transmitância do material sofreu um grande decréscimo (ca. 250 vezes). Esta forte absorção pode ser interpretada baseando-se no efeito similar discutido para tratamento LTR, seguido da quimissorção de hidrogênio à temperatura ambiente. Contudo, após tratamento HTR, este efeito é mais pronunciado do que o observado após LTR. Após redução HTR, o tratamento térmico sob vácuo não restabelece a transmitância original, como observado para o catalisador submetido a hidrogênio após redução LTR. As características originais do espectro são restabelecidas apenas após a oxidação (300 torr de oxigênio) a 300°C durante 1 h. A saturação do *bulk* com hidrogênio, produzida pelo tratamento HTR, e a dificuldade na dessorção do hidrogênio, podem ser responsáveis pela menor capacidade de adsorção de hidrogênio após redução HTR, já relatada<sup>1-6</sup>.

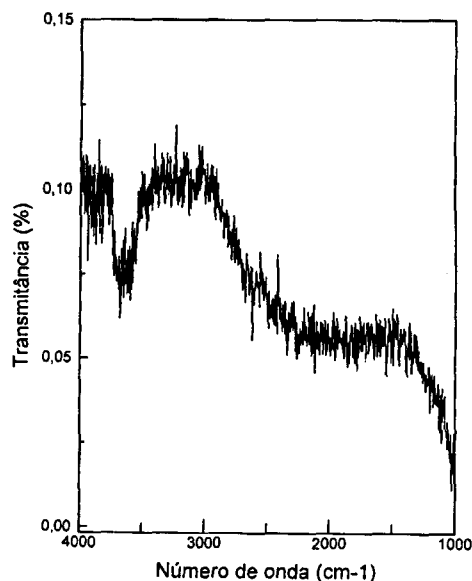


Figura 3. Espectro do Pt/TiO<sub>2</sub> após tratamento HTR.

A migração do hidrogênio para o *bulk* é mais efetiva após o catalisador ter sido reduzido sob HTR, visto que após este tratamento, o sólido apresentou absorção na região do infravermelho muito mais pronunciada que aquela observada para o catalisador reduzido sob tratamento LTR e submetido a diferentes pressões de hidrogênio à temperatura ambiente. A área sob a banda TiO-H do espectro da Figura 3, que foi obtido após o tratamento HTR, é de 51 cm<sup>-1</sup> x Abs. Este valor de área corresponde a ca. 13 vezes o encontrado para a área sob a mesma banda no espectro c da Figura 2, obtido após o catalisador ter sido reduzido em LTR e submetido a 200 torr de hidrogênio à temperatura ambiente (ca. 4 cm<sup>-1</sup> x Abs). Este resultado somente pode ser interpretado admitindo-se que após o tratamento HTR a concentração de hidrogênio dissociado no suporte ou na interface metal-suporte é maior do que após o tratamento LTR.

Muitos trabalhos tem apresentado evidências de que a diminuição na capacidade de adsorver hidrogênio no catalisador Pt/TiO<sub>2</sub> após tratamento HTR é devida a efeitos morfológicos<sup>1,3,19,20</sup>. Entretanto, Tauster *et al.*<sup>28</sup> já mencionou a possibilidade de que

hidrogênio fortemente adsorvido em Pt/TiO<sub>2</sub> não poderia ser removido simplesmente com vácuo. Nossos resultados representam evidências de hidrogênio fortemente quimissorvido<sup>6</sup>.

## CONCLUSÕES

O hidrogênio dissociado à temperatura ambiente na superfície da platina do catalisador Pt/TiO<sub>2</sub>, submetido a tratamento LTR, migra para o suporte TiO<sub>2</sub>. A presença do hidrogênio disperso no interior do sólido resulta em forte absorção no infravermelho, sendo que esta absorção é sensível a pressão de hidrogênio.

Durante o tratamento HTR, a migração do hidrogênio dissociado da superfície para o *bulk* é mais pronunciada, sendo que o hidrogênio quimissorvido nesta circunstância é mais fortemente ligado ao sólido do que após o tratamento LTR. Portanto, a baixa capacidade de adsorver hidrogênio após HTR, já relatada anteriormente, pode ser devida não apenas a efeitos morfológicos, mas também às alterações eletrônicas na estrutura cristalina do sólido produzidas pela presença do hidrogênio fortemente adsorvido.

## REFERÊNCIAS

1. Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170.
2. Vannice, M. A.; Wang, S.; Moon, S. H.; *J. Catal.* **1981**, *71*, 152.
3. Bonneviot, L.; Haller, G. L.; *J. Catal.* **1991**, *130*, 359.
4. Krishna, K. R.; Bell, A. T.; *J. Catal.* **1997**, *130*, 597.
5. Ebitani, K.; Salama, T. M.; Hattori, H.; *J. Catal.* **1992**, *134*, 751.
6. Vaarkamp, M.; Miller, J. T.; Modica, F. S.; Koningsberger, D. C.; *J. Catal.* **1996**, *163*, 294.
7. van de Loosdrecht, J., van der Kraan, A. M.; van Dillen, A. J.; Geus, J. W.; *J. Catal.* **1997**, *170*, 217.
8. Vannice, M. A.; Twu, C. C.; *J. Catal.* **1983**, *82*, 213.
9. Waghay, A.; Wang, J.; Oukaci, R.; Blackmond, D. G.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5954.
10. Englisch, M.; Jentys, A.; Lercher, J. A.; *J. Catal.* **1997**, *166*, 25.
11. Blackmond, D. G.; Ko, I.; *J. Catal.* **1985**, *94*, 343.
12. Tauster, S. J.; *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 389.
13. Baydal, J. P. S.; Lambert, R. M.; Harrison, K.; Riley, C. C.A., Frost, J. C.; *J. Catal.* **1991**, *129*, 486.
14. Bonneviot, L.; Haller, L.; *J. Catal.* **1988**, *113*, 96.
15. Binet, C.; Jadi, A.; Lavalley, J. C.; Kiziling, M. B.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2079.
16. Haller, G. L.; Resasco, D. E.; in *Advances in Catalysis* (D. D. Eley, H. Pires and P. B. Weisz, Eds.), Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides. p. 173. Academic Press, San Diego 1989.
17. Chen, K.; Fan, Y.; Yan, Q.; *J. Catal.* **1997**, *167*, 573.
18. Yoshitake, H.; Iwasawa, Y.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1329.
19. Belton, D. N.; White, J. M.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1690.
20. Spencer, M. S.; *J. Catal.* **1985**, *93*, 216.
21. Santos, J.; Phillips, J.; Dumesic, J.A.; *J. Catal.* **1983**, *81*, 147.
22. Resasco, D. E.; Haller, G. L.; *J. Catal.* **1983**, *82*, 279.
23. Clewley, J. D.; Lynch, J. F.; Flanagan, T. B.; *J. Catal.* **1975**, *36*, 291.
24. Vannice M. A.; Odier P.; Bujor M.; Fripiat F. F.; in *Catalyst Characterization Science: Surface and Solid State Chemistry* (Deviney and Gland, Eds) Titanium Dioxide Single-Crystal and Power Surface in the Presence and Absence of Platinum. p. 98, ACS Symposium Series 288, Washington, D.C. 1985.
25. Elipe, A. R. G.; Fernandez, A.; Espinos, J. P.; Munuera, G.; *J. Catal.* **1991**, *132*, 51.
26. Boccuzzi, F.; Morterra, C.; Scala, R.; Zecchina, A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1981**, *77*, 2059.
27. Ioannides, T.; Verykios, X. E.; *J. Catal.* **1996**, *161*, 560.
28. Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Baker, T. K.; Horsley, J. A.; *Science* **1981**, *211*, 1121.