

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO E SULFETO NA SUPERFÍCIE DE PALÁDIO: ASPECTOS EXPERIMENTAIS (ELETROQUÍMICA) E TEÓRICOS (AB INITIO E TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE)****Antônio Carlos D. Ângelo e Aguinaldo R. de Souza**

Departamento de Química, UNESP, CP 473, 17033-360 Bauru - SP

**Nelson H. Morgon**

Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, 13083-970 Campinas - SP

**Júlio R. Sambrano**

Departamento de Matemática, UNESP, CP 473, 17033-360 Bauru - SP

Recebido em 5/4/00; aceito em 29/11/00

EXPERIMENTAL (ELECTROCHEMISTRY) AND THEORETICAL (*AB INITIO* AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY) STUDIES OF HYDROGEN AND SULFIDE ADSORPTION ON PALLADIUM (100) SURFACE. The adsorption of H and  $S^{2-}$  species on Pd (100) has been studied with *ab initio*, density-functional calculations and electrochemical methods. A *cluster* of five Pd atoms with a frozen geometry described the surface. The computational calculations were performed through the GAUSSIAN94 program, and the basis functions adapted to a pseudo-potential obtained by using the Generator Coordinate Method adapted to the this program. Using the cyclic voltammetry technique through a Model 283 Potentiostat/Galvanostat E.G.&G-PAR obtained the electrochemical results. The calculated chemisorption geometry has a Pd-H distance of 1.55 Å, and the potential energy surface was calculated using the Becke3P86/(GCM/DFT/SBK) methodology. The adsorption of  $S^{2-}$  ions on Pd surface obtained both through comparison between the experimental and theoretical results, at MP2 level, suggest a  $S^{2-}$  absorption into the metallic *cluster*. The produced Pd-( $S^{2-}$ ) system was show to be very stable under the employed experimental conditions. The paper has shows the powerful aid of computational methods to interpret adsorption experimental data.

Keywords: *ab initio*; DFT; cyclic voltammetry; adsorption; hydrogen; sulfide.**INTRODUÇÃO**

A interação de átomos de hidrogênio e íons de enxofre com metais de transição do grupo VIII, particularmente níquel, platina e paládio, é de fundamental importância para o entendimento do processo de quimissorção dissociativa de hidrogênio, da atividade catalítica de pequenas partículas e *clusters* e da solubilidade do hidrogênio atômico que ocorrem na superfície destes metais. O paládio apresenta características de interação com espécies atômicas, moleculares e iônicas, o que tem atraído grande interesse de pesquisadores tanto experimentais quanto teóricos. Estas interações compreendem desde as do tipo Van der Waals até quimissorção e a absorção.

Uma das propriedades mais intensivamente estudadas do paládio é sua capacidade de absorção de hidrogênio em grandes quantidades. Tal fenômeno foi responsável pelo que se pode caracterizar como a última grande controvérsia científica mundial, provocada pela possibilidade de ocorrência da denominada "fusão nuclear a frio", decorrente da publicação do trabalho de Fleischmann e Pons<sup>1</sup>. Apesar da grande quantidade de estudos, a interação do hidrogênio com paládio ainda não está convenientemente esclarecida.

Por outro lado, o paládio tem-se apresentado, no campo da eletroquímica, como um excelente sistema modelo para o estudo de fenômenos de sorção e suas conseqüências em reações eletroquímicas<sup>2,3</sup>. A influência da formação de hidretos na reação de desprendimento de hidrogênio tem sido bastante investigada devido às suas potencialidades na utilização como fonte alternativa de energia, seja na produção do hidrogênio por eletrólise, ou no armazenamento na forma de hidretos ou ainda na utilização de sistemas metal-hidrogênio em baterias secundárias do tipo níquel/hidreto metálico (Ni/MH)<sup>4,5</sup>.

Para maior esclarecimento do papel do hidrogênio absorvido nas diferentes reações químicas ou eletroquímicas que

estão envolvidas, usualmente são utilizadas espécies bloqueadoras de sítios superficiais (EBS) que permitem o estudo da mesma reação sem a participação do hidrogênio absorvido, possibilitando dessa forma indireta, serem elaboradas considerações a respeito de sua influência<sup>6-10</sup>. EBS do tipo moleculares (tiouréia), catiônicos ( $Hg^{+2}$ ) e aniônicos ( $CN^-$ ) são usualmente empregados em tais estudos. Contudo o EBS que tem atraído maior atenção é o íon  $S^{2-}$  porque interage fortemente com a superfície do paládio (quimissorve), é eletroquimicamente inativo dentro da região de potenciais explorada experimentalmente no estudo da reação de desprendimento de hidrogênio e constitui-se em sistema excepcionalmente estável<sup>11</sup>. Apesar disso, estudos complementares do sistema Pd- $S^{2-}$  ainda se fazem necessários para sua melhor caracterização. Neste contexto, os cálculos computacionais podem ser de grande valia no auxílio da elucidação dos fenômenos de adsorção/absorção de espécies sobre superfícies metálicas. Adicionalmente, tais estudos podem permitir o acesso a informações de densidades eletrônicas superficiais e alteração destas densidades a partir de modificações introduzidas, que seriam extremamente complexas de serem obtidas experimentalmente, senão impossíveis.

O estudo teórico destes processos permite por exemplo, compreender a alta taxa de difusão de hidrogênio através de membranas de paládio, o que tem possibilitado a sua utilização na separação de hidrogênio. Partículas de paládio são eficientes catalisadores em reações de hidrogenação, na conversão de monóxido de carbono em metano e metanol e na reação de hidrogenação de acetileno para formar etileno na qual uma etapa crítica é a adsorção dissociativa de hidrogênio na superfície de paládio.

No decorrer dos últimos anos tem se dispendido um considerável esforço em simulações computacionais na interpretação da interação de hidrogênio atômico e molecular e na obtenção de propriedades das superfícies de metais de transição.

Alguns exemplos destes estudos incluem a dissociação de  $H_2$  na superfície de Ni (100)<sup>12</sup>, cálculos *ab initio* de *clusters* de Pd com 55, 135 e 140 átomos<sup>13</sup> e o estudo teórico da quimissorção da molécula de hidrogênio na superfície de Pd<sup>14</sup>. A maior dificuldade é de natureza computacional, pois o estudo de superfícies contendo elementos pesados está relacionada ao tamanho dos sistemas moleculares, ao grande número de funções de base necessárias para a sua correta descrição e a metodologia empregada. No entanto, alguns avanços têm ocorrido graças, em grande parte, aos seguintes aspectos:

1. aparecimento de computadores mais eficientes e a implementação da Teoria do Funcional da Densidade (TFD) desenvolvida por Khon-Sham<sup>15</sup> e
2. ao desenvolvimento de algoritmos e implementação prática de métodos de pseudopotencial na teoria SCF, que permitiu a incorporação de efeitos relativísticos essenciais na obtenção correta dos estados eletrônicos e estruturais de metais de transição.

## OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é fornecer informações experimentais e teóricas sobre os sistemas Pd-H e Pd-S<sup>-2</sup>, que contribuam para uma melhor caracterização das interações envolvidas. Quando estuda-se uma superfície utilizando um modelo de *cluster*, assume-se um compromisso entre o tamanho do *cluster* e a precisão do método utilizado. Desta forma, objetivava-se o estudo do processo de adsorção e difusão de hidrogênio atômico na superfície de paládio, mais especificamente no sítio de adsorção definido pela face (100) do sólido cristalino de estrutura *fcc*<sup>16</sup>. Para isto, foram utilizados cálculos no nível TFD, empregando-se conjuntos de funções de base na descrição dos elétrons de valência adaptados a pseudopotencial na representação dos elétrons internos. Os conjuntos de base foram obtidos pelo Método da Coordenada Geradora<sup>17</sup>. O compromisso destas bases está na descrição adequada dos elétrons da região de valência, e neste caso há a necessidade da adição de funções difusas (especificamente em ânions). A proposta deste trabalho é apresentar os métodos computacionais como instrumentos eficientes no auxílio à elucidação dos processos de adsorção que ocorrem em superfícies metálicas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Eletroquímicos

O eletrodo cilíndrico de Paládio policristalino (Johnson Matthey, 99.9%) de área geométrica 0,52 cm<sup>2</sup> foi adequadamente lixado com papel de granulação decrescente até 1200. Posteriormente, a superfície eletródica foi polida com suspensão de alumina (Q.M.), com granulação 0,5µm, até um acabamento especular. Este eletrodo foi intensivamente enxaguado com água deionizada (Barnstead Nanopure, 18 MΩ.cm) e, finalmente levado a um banho ultrasonicador (Thornton) durante 20 minutos para remoção de qualquer impureza remanescente, incluindo-se partículas de alumina. Após cada conjunto de experimentos eletroquímicos, o eletrodo de trabalho era imerso em uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico (1:1, v/v) por um período de 24 horas e, posteriormente, submetido a um mínimo de 3000 ciclos voltamétricos, no intervalo de potenciais correspondente desde a reação de desprendimento de hidrogênio até a reação de desprendimento de oxigênio, numa velocidade de varredura de 1,0 V s<sup>-1</sup>, em solução 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, preparada com água deionizada. Este procedimento foi repetido até que a superfície eletródica apresentasse um perfil voltamétrico correspondente à uma superfície isenta de impurezas.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de vidro Pyrex<sup>®</sup> que permaneceu imersa em uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico (1:1, v/v) durante 24 horas.

Depois de exaustivo enxágue com água deionizada, permaneceu mais 24 horas imersa em água deionizada. Tal procedimento mostrou-se necessário para que fosse atingido o grau de pureza necessário aos estudos realizados. Como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina de alta área geométrica e como referência o sistema Hg/HgO/solução eletrolítica de trabalho. Todos os experimentos foram efetuados em solução 1M de NaOH (Aldrich, 99,99%) preparada com água deionizada, na temperatura de 22°C.

A adsorção de sulfeto na superfície eletródica do Pd foi conseguida pela imersão do eletrodo de trabalho em solução 10 mM de Na<sub>2</sub>S.6H<sub>2</sub>O (Merck) recém preparada com água deionizada e deaerada por borbulhamento de gás nitrogênio (White Martins - 5.0) durante 20 minutos. Após imersão, o eletrodo foi repetidamente vezes enxaguado com água deionizada antes de ser levado aos ensaios eletroquímicos.

Foi empregada a técnica eletroquímica de voltametria cíclica, através do Potenciosato/Galvanostato modelo 283 da E.G.&G. - PAR, monitorado através do software M270 por um microcomputador compatível ao IBM-PC.

### Computacionais

O procedimento teórico computacional consiste de duas etapas: I) uma referente à obtenção de conjuntos de funções de base adaptadas a pseudopotencial, e é descrita detalhadamente na Ref. [17], e a outra II) que descreve a simulação do processo de adsorção propriamente dito. O procedimento é análogo ao estudo envolvendo a adsorção de He numa matriz de Xe (Ref. [18]).

#### I) Conjuntos de Base:

Os conjuntos de funções de base foram obtidos utilizando-se a versão discretizada do Método da Coordenada Geradora (MCG)<sup>19</sup>. Ele consiste basicamente da busca variacional da energia com relação ao melhor ajuste dos expoentes das funções de base (neste trabalho do tipo gaussianas). Isto é feito através do método SIMPLEX adaptado ao programa GAUSSIAN/94<sup>20</sup>. A análise da melhor representação dos conjuntos de funções de base foi feita através da energia eletrônica do estado fundamental dos átomos e pela observação do comportamento das funções peso dos orbitais de valência que surgem quando da utilização do MCG. Esta análise permitiu a escolha de funções difusas do tipo *s*, *p* a serem adicionadas, bem como de funções de polarização *d*. Embora o procedimento detalhado possa ser encontrado nas Refs. [17 e 18], as etapas a seguir ilustram resumidamente o desenvolvimento feito neste trabalho:

1. obtenção de conjuntos de funções de base de valência a partir de conjuntos de funções 7s, 7p e 5d adaptadas ao potencial de Stevens (SBK)<sup>21</sup> para o átomo de Pd, e 5s/1p para o átomo de H. O funcional empregado para o termo de troca foi o de Becke, combinado ao de correlação não local dado pela expressão de Perdew. A malha de integração usada para as integrações numéricas contém 99 e 302 pontos por camada, para a parte radial e angular, respectivamente;
2. contração das bases intermediárias obtidas em (a) com a reotimização das bases primitivas, obtendo-se os conjuntos (4111/4111/311), isto é, quatro bases contraídas e três primitivas para o orbital *s*, quatro bases contraídas e três primitivas para o orbital *p* e três bases contraídas e duas primitivas para o orbital *d* do átomo de Pd, e (311/1) três bases contraídas e duas primitivas para o orbital *s* e uma primitiva para o orbital *p* para o átomo de H. Os conjuntos de funções de base foram denominados por (MCG/DFT/SBK);
3. para o átomo de S usou-se conjuntos de funções de bases do tipo: [4111/311/1] descritos na Ref. [17]. Num estudo

de cálculo de afinidade por próton para o sistema  $\text{HS}^-$ , o valor encontrado de 351,3 kcal/mol está muito próximo ao valor experimental (350,7 kcal/mol).

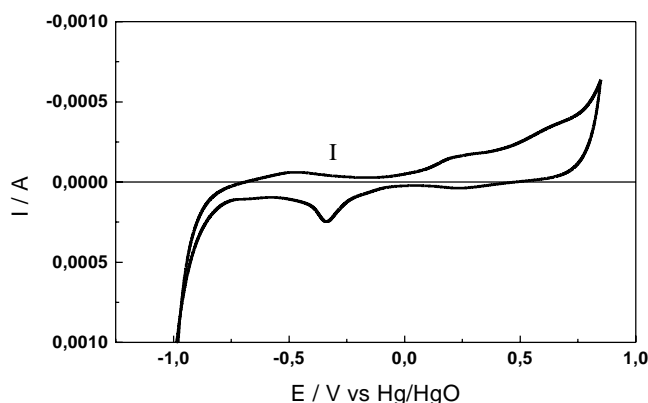
O método de obtenção dos conjuntos de funções de base, como descrito acima, permitiu o cálculo da afinidade protônica (propriedade sensível à qualidade da base utilizada, por envolver diferenças de energia em sistemas aniônicos) para um conjunto de moléculas cujo desvio padrão encontrado foi de 1,2 kcal/mol em relação aos resultados experimentais<sup>17,22</sup>.

## II) Simulação do Processo de Adsorção:

Com relação ao modelo de *cluster* utilizado considerou-se: a superfície definida para o estudo, descrita pela face Pd(100). Ela foi a escolhida por apresentar a maior interação eletrônica desta com o Hidrogênio atômico, como discutido na Ref. [16]. O *cluster* escolhido foi o menor possível do ponto de vista de custo computacional/qualidade de resultado para os cálculos teóricos, de modo a ter informações qualitativas e quantitativas confiáveis. O estudo de outras configurações seria interessante, no entanto neste primeiro trabalho, optou-se por restringi-lo à superfície que fornece maior interação (Ref. [16]).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

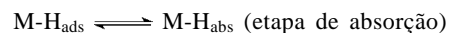
A Figura 1 apresenta o voltamograma cíclico obtido para o Pd policristalino, em um intervalo de potenciais que compreende desde a reação de desprendimento de hidrogênio até a reação de desprendimento de oxigênio. A partir deste figura é possível observar inicialmente que as condições experimentais estabelecidas permitiram a obtenção de um sistema onde não são detectadas presenças de impurezas. Dois fatores consubstanciam tal afirmativa: a) a inexistência de processos faradaicos estranhos ao sistema investigado, que poderiam representar a presença de substâncias eletroativas e b) o não deslocamento do voltamograma em relação à corrente zero, que poderia representar a presença de substâncias adsorvidas na superfície eletródica. Desta forma, o sistema pode ser considerado apropriado para os estudos de sorção. Neste voltamograma é importante salientar o pico (I), referente à oxidação do hidrogênio adsorvido na superfície de Pd policristalino. Este pico foi utilizado como referência para os estudos de sorção de hidrogênio.



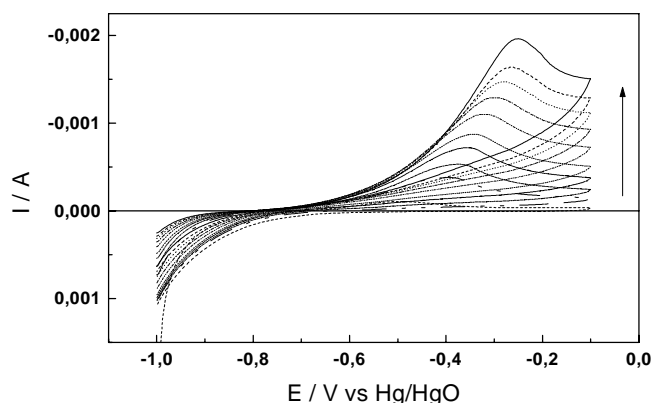
**Figura 1.** Voltamograma cíclico para o Pd policristalino, em solução de NaOH 1M a 22°C ( $\nu = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$ ).

A Figura 2 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos a partir do ensaio da influência de crescentes tempos de polarização do eletrodo a -1,0V (onde ocorre predominantemente a reação de desprendimento de hidrogênio no perfil ciclo voltamétrico do pico (I) anteriormente caracterizado. De uma

forma geral observa-se que, para tempos crescentes de polarização catódica, ocorre um aumento na corrente anódica, ao mesmo tempo que verifica-se um deslocamento do potencial de pico para a direção anódica. Com a polarização catódica a -1,0V, proporciona-se a ocorrência das reações:



onde M representa um sítio superficial de adsorção no Pd;  $\text{M-H}_{\text{ads}}$  representa o hidrogênio adsorvido sobre a superfície e  $\text{M-H}_{\text{abs}}$  representa a difusão do hidrogênio adsorvido para dentro da estrutura cristalina do Pd (processo de absorção - formação de hidreto). Assim, com um crescente tempo de polarização catódica favorece-se a ocorrência da etapa de Volmer e, consequentemente, da etapa de absorção. Com a varredura anódica realizada pelo experimento de voltametria cíclica, será oxidado o hidrogênio que se encontra adsorvido na superfície eletródica, desta forma, é necessário que o hidrogênio absorvido se difunda do interior do eletrodo até a superfície eletródica e, posteriormente, sofra a transferência eletrônica, correspondente ao inverso do mecanismo descrito. Dentro desta perspectiva, justificam-se os resultados experimentalmente encontrados visto que o aumento da corrente de pico é resultante do aumento do número de espécies a serem oxidadas e o deslocamento de pico para valores anódicos corresponde ao incremento energético necessário para que ocorra a difusão do hidrogênio, cada vez mais profundamente absorvido, até a superfície eletródica.



**Figura 2.** Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do ensaio da influência de crescentes tempos de polarização do eletrodo a -1,0V em solução de NaOH 1M a 22°C. ( $\nu = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$ ).

Na Figura 3 encontra-se representada a dependência da carga de oxidação do hidrogênio com o tempo de polarização catódica, construída a partir dos dados referentes à Figura (2) anteriormente descrita. Não é observado um patamar da carga de oxidação, como seria de se esperar se o processo fosse exclusivamente devido a espécies adsorvidas. Dentro das condições experimentais adotadas, mais especificamente, a configuração do eletrodo de trabalho utilizado, o processo de difusão de hidrogênio para dentro da estrutura cristalina do eletrodo pode ser considerado ilimitado, sendo assim, não poder-se-ia observar um limite para a carga anódica correspondente ao processo estudado.

Na Figura 4 encontram-se os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pd policristalino antes e após a adsorção do íon sulfeto. Surpreendentemente observa-se que a varredura anódica para o eletrodo com sulfeto adsorvido apresenta uma corrente anódica anormalmente alta e com características de controle difusional. Tal comportamento sugere que possa estar ocorrendo a absorção do íon sulfeto, que seria responsável pela

alta corrente anódica e também pelo controle difusional visto que poderia ser limitada pela difusão do íon sulfeto para a superfície eletródica, para que ocorra a oxidação. A possibilidade de ocorrer a absorção de sulfeto pelo Pd tem sido sugerida por outros autores<sup>23</sup>, contudo, até o momento, não foi devidamente considerada e/ou esclarecida.

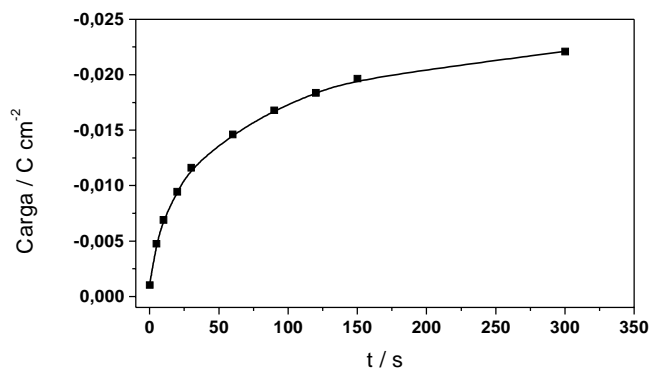


Figura 3. Curva de oxidação do hidrogênio em relação ao tempo de polarização catódica.

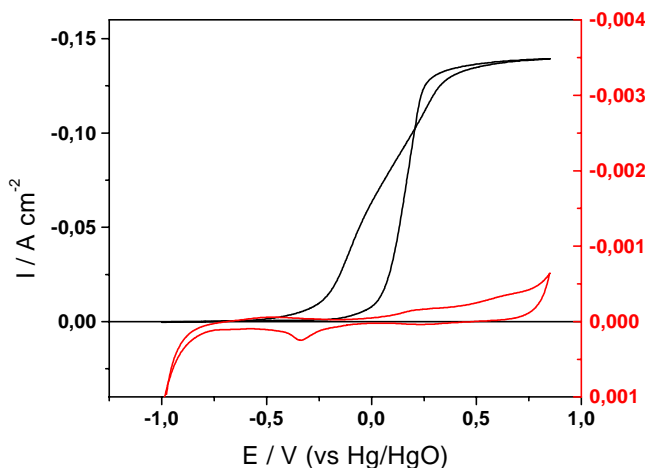


Figura 4. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pd policristalino antes e após a adsorção do íon sulfeto em solução de NaOH 1M a 22°C ( $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ ).

A corrente anódica observada no voltamograma pode ser relacionada à reação:



A área de um sítio superficial pode ser estimada através deste parâmetro reticular  $a$ , que apresenta o valor de  $3,89 \text{ \AA}$ :

$$\text{Área} = (a/2^{1/2}) \cdot (a/2^{1/2}), \quad (2)$$

que proporciona um valor de  $7,56 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Com este valor, pode-se calcular o número de sítios superficiais presentes em um  $\text{cm}^2$ , que produz o valor de  $1,32 \times 10^{15}$  sítios. Considerando-se ainda que cada sítio superficial esteja interagindo com um íon  $\text{S}^{2-}$  e todos os sítios superficiais estejam participando desta interação obter-se-ia uma carga máxima de oxidação do íon sulfeto igual a:

$$\text{Carga máxima} = 8 \cdot (1,32 \times 10^{15}) \cdot (1,6 \times 10^{-19}) = 0,00169 \text{ C cm}^{-2} \quad (3)$$

No entanto, a carga envolvida no voltamograma experimental foi calculada como igual a  $3,702 \text{ C cm}^{-2}$ , o que indica que as espécies envolvidas na oxidação representada pela reação

(1) não podem estar presentes apenas na superfície eletródica. Deve-se salientar que a formação de multicamadas de espécies adsorvidas não pode ser considerada no presente caso por tratar-se de adsorção química<sup>11</sup>. Por outro lado, a corrente limite difusional que foi observada experimentalmente pode ser, no caso mais simples, caracterizada por:

$$I_L = (n \cdot F \cdot D \cdot C^0) / \delta \quad (4)$$

onde  $I_L$  é a corrente limite,  $n$  é o número de elétrons envolvidos,  $D$  é o coeficiente de difusão da espécie,  $C^0$  é a concentração da espécie que sofre oxidação e  $\delta$  é a espessura da camada de difusão. Considerando-se a corrente limite com um valor igual a  $0,288 \text{ A cm}^{-2}$ , e  $*$  com um valor igual a  $0,01 \text{ cm}$  e a concentração de espécies como sendo igual ao número de espécies que sofreram oxidação (calculada através da carga envolvida como sendo igual a  $2,892 \times 10^{18}$  espécies) obtém-se um valor para o coeficiente de difusão da espécie igual a  $8,06 \times 10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$  que é significativamente menor do que os valores comumente encontrados para a difusão de íons em solução e da ordem de grandeza para a difusão de espécie em sólidos<sup>13</sup>.

Esta interação entre o íon sulfeto e o Pd policristalino mostrou-se como muito estável, permanecendo aquele perfil voltamétrico mesmo após contínuos ciclos de varredura entre os potenciais referentes ao desprendimento de hidrogênio e desprendimento de oxigênio, em meio alcalino. Foi observado também que o polimento do eletrodo com alumina ou lixa de granulação fina ( $< 600 \text{ mesh}$ ) não foi suficiente para remover o sulfeto. O eletrodo somente foi considerado limpo após ser submetido a varreduras, entre os extremos de potenciais, em solução de ácido sulfúrico. Mesmo assim, como pode ser observado na Figura 5, inicialmente o eletrodo apresentou o mesmo comportamento voltamétrico anteriormente relatado para solução 1M de NaOH.

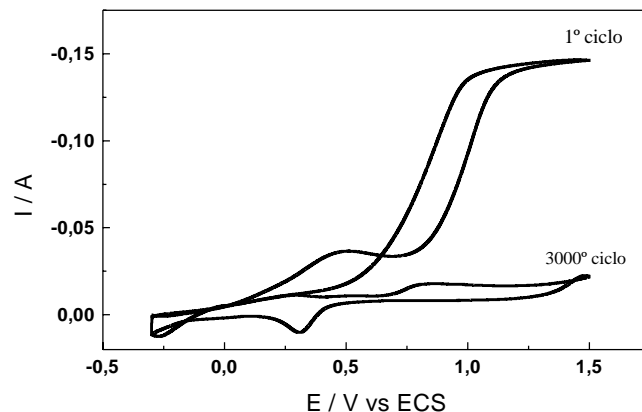


Figura 5. Comportamento voltamétrico do Pd para solução 1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 22°C. ( $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ ).

Os resultados obtidos através dos estudos experimentais sugerem processos peculiares de interação entre o átomo de hidrogênio e o íon sulfeto com a superfície de paládio que, no entanto, não podem ser convenientemente esclarecidos pelas técnicas experimentais utilizadas. Desta forma, foram realizados os estudos computacionais visando um melhor esclarecimento dos fenômenos observados experimentalmente. Duas situações merecem ser discutidas quando trata-se de simular um processo Físico ou Químico. Primeiro, que a simulação não seja demasiadamente demorada e cara do ponto de vista computacional, e segundo que encontre-se uma situação de melhor relação custo/benefício para a simulação e interpretação dos resultados experimentais. A primeira etapa consiste em testar um modelo de simulação em sistemas pequenos e comparar a simulação (ou modelo) com dados experimentais ou de outros cálculos mais

refinados. No caso das bases desenvolvidas com pseudopotencial, uma maneira de testar suas qualidades é efetuar cálculos em sistemas simples e comparativamente verificar os resultados obtidos. A distância Pd-H encontrada foi de 1.55Å, muito semelhante ao da molécula livre Pd-H (1.54Å)<sup>24</sup>, e de outros cálculos usando pseudopotencial (com LCGTO-LSD 1.54Å<sup>25</sup> e CI 1.62Å<sup>26</sup>). No caso do sistema Pd-H<sub>2</sub> os resultados para comprimento de ligação: Pd-H = 1.70Å e ângulo H-Pd-H = 29.5°, assemelham-se na forma estrutural triangular encontrada na literatura (1.89Å e 23.5°)<sup>14</sup>. A validade de modelos de *clusters* pode-se primeiramente ser verificada em sistemas como Pd<sub>2</sub>, onde a distância de equilíbrio é igual a 2.75Å, o que corresponde ao valor observado para a distância do cristal de estrutura *fcc*. Para Pd<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>, mantendo-se fixa a separação entre os metais, obteve-se o mesmo comportamento para o processo de adsorção dissociativa verificado por Nakatsuji<sup>14</sup>. A relação custo/ benefício do uso de química computacional é amplamente favorável ao benefício em usar simulação, principalmente tratando-se a representação da função de onda, na região interna, por potencial de caroço.

Definida a matriz de Pd e a superfície adsorvente dada pelo plano (100) otimizou-se a distância entre o átomo de H e esta superfície, aproximando-se o átomo de H ao plano (100) da superfície do sólido descrita pelos 5 átomos de Pd - Figura 6, obtendo-se assim a região de maior interação adsorptiva, a aproximação foi feita de -1.0Å a +1.0Å, em intervalos de 0.50Å - Figura 7. A curva de energia potencial como uma função da distância H - superfície é dada na Figura 8. O átomo de H está colocado no centro do *cluster*. Nesta distância observa-se uma estabilização em termos de energia para o sistema H...Pd<sub>5</sub> da ordem de 20 kcal/mol. Observa-se que abaixo deste valor, o processo de aproximação do H é extremamente repulsivo, e acima começa a ocorrer o processo dissociativo, assim nota-se que na região próxima à superfície (*R* ~ 0.3Å) existe adsorção.

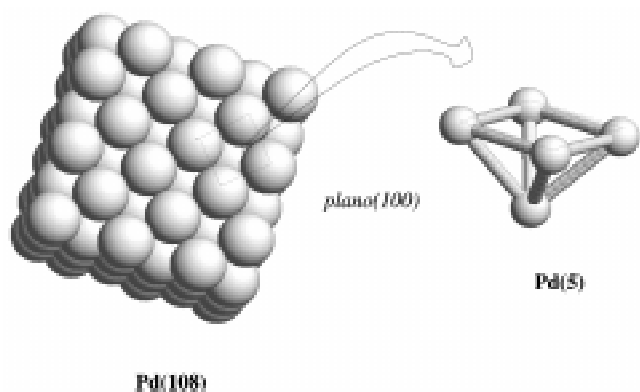


Figura 6. Representação da matriz de Pd(108) e do cluster Pd(5).

A construção da superfície de energia potencial para o processo de adsorção e difusão do H em Pd<sub>5</sub> na face (100) foi obtida no nível de teoria B3P86/(MCG/DFT/SBK), situando-se o átomo de H em um plano paralelo distante 0.3Å abaixo da superfície (100) e deslocando-o nas direções *xy* ao longo deste plano, ver Figura 9. Os cálculos das energias permitiram a construção das superfícies de adsorção e das linhas equipotenciais para as faces estudadas. Pode ser observado que o melhor caminho para a difusão do átomo de hidrogênio na superfície encontra-se entre os átomos de Pd. Outra possibilidade é a difusão para o interior do *cluster* onde a barreira de potencial também é pequena. Pode-se concluir então que à medida que o átomo de H aproxima-se da superfície de Pd, este pode difundir para o interior ou deslocar-se horizontalmente seguindo os caminhos mostrados na Figura 9. De um

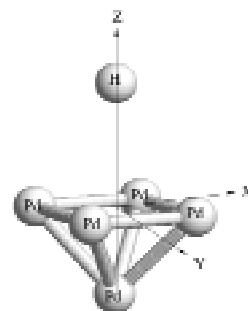


Figura 7. Deslocamento ao longo do eixo-z do H atômico ao cluster de Pd(5).

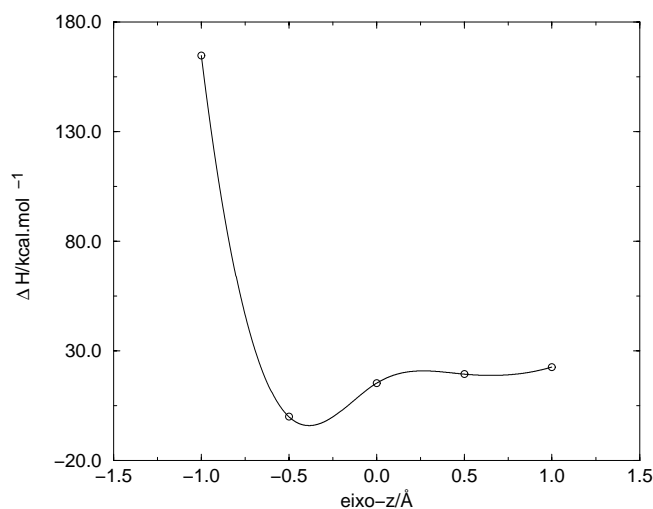
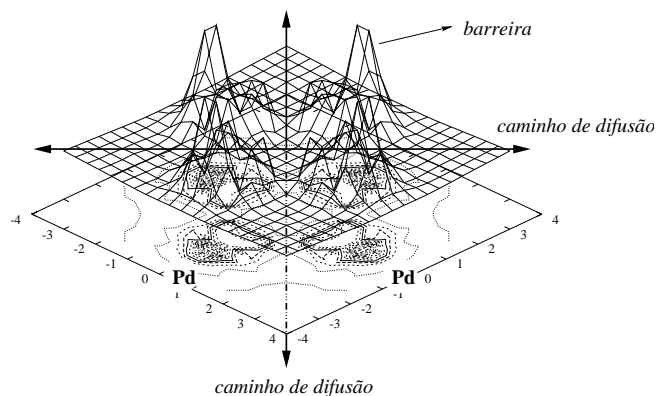


Figura 8. Energia de interação (em kcal.mol<sup>-1</sup>) entre o H atômico e a superfície definida pela face (100) do cluster de Pd(5) ao longo do eixo-Z definido da Figura 7.

modo geral observa-se que para a difusão do H ao longo da direção *xy* (entre os átomos de paládios - Figura 7, a barreira encontrada é menor que 20 kcal/mol (acima deste valor não observa-se adsorção), fora esta direção as barreiras são muito altas, visto que se dão sobre (ou muito próximos) os átomos de Pd, uma vez que a distância H...Pd<sub>5</sub>(100) é mantida fixa em 0,3 Å.

Na Figura 10 é apresentado o gráfico da superfície de energia potencial para o sistema Pd<sub>5</sub>-S<sup>2-</sup>. Estes resultados foram obtidos considerando-se que os íons S<sup>2-</sup> foram alinhados colinearmente em relação ao átomo de Pd(1) (átomo na posição axial em relação aos 4 outros átomos do plano). Os resultados foram obtidos utilizando as metodologias Hartree-Fock e MP2 e as distâncias de melhor aproximação nos dois casos são de 3.5 e 3.2Å respectivamente. A tentativa de aproximar o íon S<sup>2-</sup> além destas distâncias não teve êxito devido à forte interação repulsiva. Nestas condições pode-se afirmar que o átomo de S<sup>2-</sup> dificilmente irá ocupar uma posição de menor energia além do plano (superfície) definido pelos átomos de Pd. No entanto, outra tentativa foi feita aproximando desta vez dois átomos de S<sup>2-</sup> à superfície. Na forma mais estável o primeiro átomo de S<sup>2-</sup> situa-se dentro do sítio, estando a 0.25Å abaixo do plano dos quatro átomos de Pd. O segundo S<sup>2-</sup> situa-se 2.5Å acima do primeiro. Neste podemos sugerir a adsorção de um dos íons S<sup>2-</sup>. Esta adsorção é favorecida pela interação repulsiva entre os dois íons S<sup>2-</sup>. Nestas condições descritas, o íon S<sup>2-</sup> estaria adsorvido sobre a superfície de Paládio e todas as tentativas de maior aproximação do íon em direção à superfície metálica leva a um aumento na energia

potencial do sistema, indicando sua instabilidade. Tal situação torna-se particularmente diferente quando aproxima-se 2 íons  $S^{2-}$  da superfície metálica. Numa forma de maior estabilidade, um íon  $S^{2-}$  situa-se dentro do retículo representado, a uma distância média de 0,25 Å abaixo do plano definido pelos quatro átomos superficiais de Paládio. O outro íon  $S^{2-}$  encontra-se em estabilidade a uma distância de 2,3 Å acima da superfície do Paládio. Esta absorção observada é favorecida pela interação repulsiva entre os dois íons  $S^{2-}$ .



SÍTIO de ADSORÇÃO de H/Pd(5)

Figura 9. Superfície de adsorção e difusão para o sistema H/Pd(5).

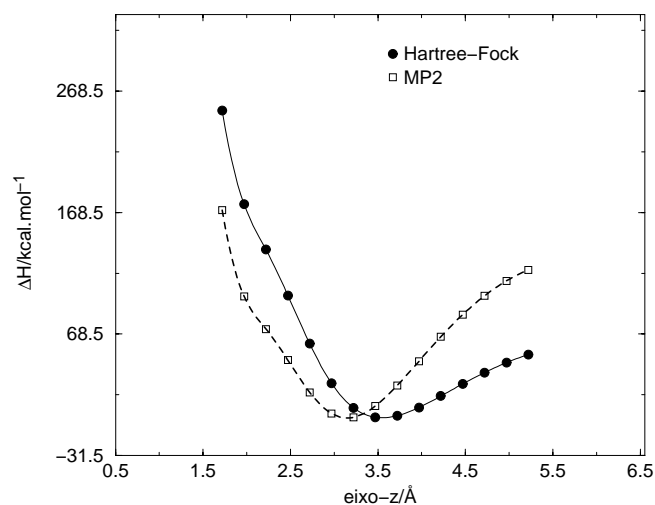


Figura 10. Energia de interação (em kcal mol<sup>-1</sup>) entre o  $S^{2-}$  e a superfície definida pela face (100) do cluster de Pd(5) ao longo do eixo-Z definido na Figura 7.

A suposição de uma absorção favorecida pela interação entre dois íons  $S^{2-}$  com a superfície de paládio pode ser, de uma maneira qualitativa, verificada pelos resultados obtidos através da análise do voltamograma apresentado na Figura 4. De acordo com os resultados obtidos aplicando-se as Equações (3) e (4), onde o coeficiente de difusão obtido aproxima-se dos valores encontrados na difusão de espécies em sólidos, podemos concluir que a (adsorção) absorção de íons  $S^{2-}$  em (superfícies de) Pd é favorecida quando consideramos mais de um (átomo) íon interagindo com a superfície.

## CONCLUSÕES

Os resultados experimentais fornecem suporte para a interpretação do processo de adsorção de hidrogênio em eletrodo

de paládio policristalino e sugerem a possibilidade de ocorrer também a absorção de íons  $S^{2-}$ . A análise teórica mostrou-se valiosa na interpretação dos resultados experimentais. De um modo geral observou-se que para a difusão do H ao longo da direção xy (entre os átomos de paládios – Figura 7), a barreira encontrada é menor que 20 kcal/mol (acima deste valor não observa-se adsorção), fora esta direção as barreiras são muito altas, visto que se dão sobre (ou muito próximos) os átomos de Pd, uma vez que a distância H...Pd<sub>5</sub>(100) é mantida fixa em 0,3 Å.

A utilização da representação dos elétrons internos por pseudopotencial permite o estudo de sistemas envolvendo átomos do terceiro período e metais de transição em níveis de teoria mais elevado. O Método da Coordenada Geradora tem se mostrado de grande valia na obtenção de tais conjuntos.

De forma geral, o presente trabalho sugere a efetiva utilização dos métodos computacionais como ferramentas de auxílio na elucidação de fenômenos superficiais e que podem trazer grandes benefícios na aplicação dos resultados obtidos em sistemas tecnológicos de catálise heterogênea e eletrocatalise.

Sem dúvida alguma a química teórica atualmente tem se mostrado ser imprescindível no estudo de propriedades eletrônicas, quer auxiliando na interpretação de dados experimentais, quer servindo na obtenção de informações ou estimando propriedades em sistemas onde experimentalmente ainda não são obtidas. Isto deve-se à qualidade dos resultados obtidos por metodologias como a Teoria do Funcional de Densidade e Métodos de Perturbação de 2ª Ordem. Usando-se estratégias de cálculos, como pseudopotencial, podemos simular processos envolvendo metais de transição, como descrito neste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UNESP/FUNDUNESP e FAPESP pelo auxílio financeiro concedido e ao CENAPAD/SP – UNICAMP pelas facilidades computacionais.

## REFERÊNCIAS

1. Fleischmann, M.; Pons, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 261, 301.
2. Lewis, F. A.; *The Palladium Hydrogen System*, Academic Press, New York, 1967.
3. Green, T.; Britz, D.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 412, 59.
4. Corrigan, D. A.; Srinivasan, S., Ed.; *Proc. Symp. on Hydrogen Storage Materials, Batteries and Electrochemistry*, vol. 92-5, The Electrochemical Society, 1992.
5. Conway, B. E.; Jerkiewicz, G.; Ed.; *Proc. Symp. On Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption*, vol. 94-21, Electrochemical Society 1994.
6. Oriani, R. A.; Hirth, J. P.; Smialowski, M., Ed.; *Hydrogen Degradation of Ferrous Materials*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, USA 1985.
7. Jerkiewicz, G.; Borodzinski, J. J.; Chrzanowski, W.; Conway, B. E.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 3705.
8. Marcus, P.; Protopopoff, E.; *Surf. Sci.* **1985**, 161, 533; *Surf. Sci. Letters* **1986**, 169, L237; *J. Vac. Sci. Technol.* **1986**, A5, 944.
9. Protopopoff, E.; Marcus, P.; *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 3073; *J. Chim. Phys.* **1991**, 88, 1423; *C.R. Acad. Sci. Paris* **1989**, t308, serie II, 1685.
10. McBreen, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 287, 279.
11. Zolfaghari, A.; Villiard, F.; Chayer, M.; Jerkiewicz, G.; *J. All. Comp.* **1992**, 253, 481.
12. Ledentu, V.; Dong, W.; Sautet, P.; *Surf. Sci.* **1998**, 413, 518.
13. Jennison, D.R.; Schultz, P.A.; Sears, M.P.; *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 1856.

14. Nakatsuji, H.; Hada, M.; Yonezawa, T.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1902.
15. Kohn, W. , Sham, L.; *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
16. Dong, W.; Ledentu, V.; Sautel, Ph.; Eichler, A.; Hafner, J.; *Surf. Sci.* **1998**, *411*, 123
17. Morgon, N. H.; *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2050.
18. Morgon, N. H.; Soares, A. G.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 259.
19. Custódio, R; Giordan, M.; Morgon, N.H.; Goddard, J.D.; *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *42*, 411.
20. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez and J. A. Pople; *GAUSSIAN/94*, Revision B.1 Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1995).
21. Stevens, W.J.; Basch, H.; Kraus, M.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
22. Resultados não publicados.
23. Forbes, J. G.; Gellman, A. J.; Dunphy, J. C.; Salmeron, M.; *Surf. Sci.* **1992**, *279*, 68.
24. Huber, K. P.; Herzberg, G.; *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand Reinhold; New York 1979.
25. Baykara, N. A.; Andzel, J.; Salahub, D. R.; Baykara, S. Z.; *Int. J. Quant. Chem.* **1986**, *29*, 1025.
26. Pacchioni, G.; Koutecky, J.; Fantucci, P.; *Chem. Phys. Letters* **1982**, *92*, 486.