



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Alyson Celson Medeiros de Oliveira

ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO EM PALÁDIO E HIDRETOS METÁLICOS

Recife
2018

ALYSON CELSON MEDEIROS DE OLIVEIRA

ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO EM PALÁDIO E HIDRETOS METÁLICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química Teórica - Computacional.

Orientador: Antonio Carlos Pavão

Recife

2018

Catalogação na fonte
Bibliotecária Elaine Cristina de Freitas CRB4-1790

O48a Oliveira, Alyson Celson Medeiros de
 Armazenamento de hidrogênio em paládio e hidretos metálicos/ Alyson
 Celson Medeiros de Oliveira . – 2018.
 97 f., fig.: tab.

 Orientador: Antonio Carlos Pavão
 Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
 Química Fundamental. Recife, 2018.
 Inclui referências e apêndices.

 1. Química Computacional. 2. Armazenamento de Hidrogênio. 3.
 Paládio. 4. Hidretos metálicos I. Pavão, Antonio Carlos (Orientador) II.
 Título.

 542.8 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-33

ALYSON CELSON MEDEIROS DE OLIVEIRA

***ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO EM PALÁDIO
E HIDRETOS METÁLICOS***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 14/03/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Antonio Carlos Pavão (Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. João Bosco Paraíso da Silva

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Joacy Vicente Ferreira

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas

Prof. Luciano de Azevedo Soares

Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico esta tese à Hítala Oliveira e Ana Carolina Oliveira

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Antonio Carlos Pavão do DQF-UFPE pela orientação estimulante e visionária da ciência, com a coragem de quebrar paradigmas de interpretação.

Aos doutores do Programa de Pós-Graduação pela contribuição na minha formação acadêmica e profissional, em especial o Dr. Oscar Loureiro Malta e o Dr. Benício de Barros Neto.

Aos integrantes e ex-integrantes do Quanta, Marconi, Cristiano, Renato César, Douglas, Alice, pela recepção de minha chegada e contribuição inicial no universo da química teórica e computacional.

Aos funcionários do DQF, em especial Maurílio e Patrícia pela atenção e generosidade.

A minha família, em especial meus pais, por contribuírem e acreditarem no papel transformador da educação, minha esposa Hitala Kelly Bezerra de Oliveira pela paciência em suportar situações adversas que envolvem a construção de uma tese, e minha filha Ana Carolina Valentim Medeiros de Oliveira pela presença nos momentos de afeto e demonstração de carinho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

Como uma tendência crescente ao uso de combustíveis alternativos visando à redução dos índices de emissão de poluentes, o hidrogênio enquadra-se numa possibilidade promissora. A chave para o sucesso dessa tecnologia está no material mais adequado para seu armazenamento. Visando contribuir na otimização dos dispositivos utilizados para este fim, realizamos cálculos DFT em modelos de cluster para analisar as energias de adsorção, absorção e dessorção de hidrogênio no paládio e nos hidretos metálicos AlH_3 , MgH_2 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ e LiNH_2 . Em baixa concentração, o átomo de hidrogênio permanece adsorvido em um sítio bridge perto da superfície do paládio, em torno de 1 Å. Na fase α , os sítios tetraédricos liberaram hidrogênio mais facilmente do que os sítios octaédricos, porém o oposto ocorre na fase β . Entre os hidretos, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ mostrou os melhores valores para as energias de absorção e dessorção. O LiNH_2 é melhor do que o paládio na absorção de hidrogênio, porém sua energia de dessorção é alta, um problema recorrente nos hidretos metálicos. Uma melhoria na liberação de hidrogênio pode ser obtida através da introdução de alguns metais de transição na estrutura do material, conforme demonstrado pelo doping de MgH_2 e AlH_3 com Cu e Pd, que reduz adequadamente a carga atômica de hidrogênio e a energia de dessorção. Além disso, os modos vibracionais calculados para o hidrogênio absorvido nas fases α e β foram relacionados às frequências observadas experimentalmente.

Palavras-chave: Armazenamento de Hidrogênio. Paládio. Hidretos Metálicos. Teoria do Funcional da Densidade.

ABSTRACT

As a growing trend towards the use of alternative fuels aimed at reducing pollutant emission rates, hydrogen is a promising possibility. The key to the success of this technology lies in the most suitable material for its storage. Aiming to the optimization of the devices used for this purpose, DFT calculations on cluster models were performed to analyze adsorption, absorption and desorption energies of hydrogen in palladium and in the metal hydrides AlH_3 , MgH_2 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ and LiNH_2 . At low concentration, the hydrogen atom remains adsorbed in a bridge site near the palladium surface, at around $1\text{\AA}$. In the α phase, the tetrahedral sites release hydrogen easily than the octahedral sites, but the opposite occurs in the phase β . Among the hydrides, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ shows the best values for both absorption and desorption energies. LiNH_2 is better than palladium in absorbing hydrogen, however its desorption energy is high, a recurrent problem of the metal hydrides. An improvement in releasing hydrogen can be obtained by introducing some transition metals in the material structure, as demonstrated by doping MgH_2 and AlH_3 with Cu and Pd, which appropriately reduces the atomic charge of hydrogen and the desorption energy. In addition, the vibrational modes calculated for the hydrogen absorbed in the α and β phases were related to the frequencies observed experimentally.

Keywords: Hydrogen Storage. Palladium. Metal Hydrides. DFT calculations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Planos da célula unitária de paládio com as representações esquemáticas dos possíveis sítios de adsorção.....	14
Figura 2. Métodos de armazenamento do hidrogênio.....	17
Figura 3. Componentes do sistema do Toyota Mirai, com destaque em amarelo para os tanques de fibra de carbono usados no armazenamento de hidrogênio.....	18
Figura 4. Ônibus movido a hidrogênio, desenvolvido pelo COPPE-RJ, que circula na cidade de São Paulo.....	19
Figura 5. Representação esquemática da estrutura de gasares.....	20
Figura 6. (a) Representação esquemática do fragmento estrutural de uma zeólita, destacando a entrada de um canal. (b) Sítios catiônicos na “supergaiola” do Li-LSX a 300 K.....	20
Figura 7. (a) Estrutura porosa do carbono ativado (forma de fibra); (b) Fulereno; (c) Nanotubo de carbono de camada simples.....	21
Figura 8. Forma externa dos cristais microscópicos da estrutura da MOF-5 com sua rede cúbica bem definida constituída por clusters de $[Zn_4O]^{6+}$ e conectores orgânicos, com poros contínuos em três dimensões.....	22
Figura 9. Esquema adaptado de reação concertada para a penetração do hidrogênio na subsuperfície do paládio.....	31
Figura 10. Mecanismo de difusão de hidrogênio em membrana de paládio.....	33
Figura 11. Ressonância sincronizada.....	41
Figura 12. Ressonância não-sincronizada.....	42
Figura 13. Cluster de Paládio.....	46
Figura 14. <i>Clusters</i> de Pd-H utilizados no estudo da adsorção da molécula de hidrogênio.....	48
Figura 15. <i>Clusters</i> de Pd-H utilizados no estudo da adsorção do átomo de hidrogênio.....	48
Figura 16. <i>Clusters</i> de $Pd_{14}H_1$ utilizados no estudo da absorção do átomo de hidrogênio.....	49
Figura 17. <i>Clusters</i> de $Pd_{14}H_x$ ($x = 2, 4, 6$ e 9) utilizados no estudo da absorção.....	49
Figura 18. Mecanismo RVB da dissociação de H_2 em superfície de Pd.....	54
Figura 19. Sítios subsuperficiais de absorção: octaédrico e tetraédrico.....	56
Figura 20. Etapas de adsorção e absorção no cluster $Pd_{14}H_1$	57
Figura 21. Energia relativa para os diferentes sítios de ocupação do Hidrogênio.....	58
Figura 22. Pressão de equilíbrio de hidrogênio como uma função da razão H/Pd.....	62
Figura 23. Energia de absorção versus relação H/Pd.....	63
Figura 24. Energias de absorção e dessorção dos materiais investigados.....	67
Figura 25. Energia de dessorção dos clusters MgH_2 monosubstituídos por metais de transição.....	68
Figura 26. Espectro vibracional para adsorção <i>ontop</i>	70
Figura 27. Espectro vibracional para da molécula de H_2 na posição inclinada.....	70
Figura 28. O momento elétrico dinâmico do dipolo orientado paralelo à superfície metálica é cancelado pelo de seu dipolo imagem. Na orientação vertical, os momentos elétricos dinâmicos dos dipolos da superfície e da imagem se reforçam.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Metas para armazenamento de hidrogênio <i>onbord</i> do Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) para veículos leves movidos à célula de combustível.....	29
Tabela 2. <i>Clusters</i> dos compostos AlH_3 , MgH_2 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ e LiNH_2	47
Tabela 3. <i>Clusters</i> de Pd utilizados no estudo da dessorção.....	52
Tabela 4. Ângulo da superfície do Pd(100) com o átomo de hidrogênio/Sítios de ocupação, energia total em (a.u.), distância $\text{Pd}_a\text{-H}$ dos estados moleculares do átomo de hidrogênio de 90° a 36° do cluster Pd_{14} e cargas atômicas (NBO) (Pd: LANL2DZ; H: cc-pVDZ).....	61
Tabela 5. Energias de dessorção (eV/H) para <i>clusters</i> expandidos.....	65
Tabela 6. Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd_{14}H_2	70
Tabela 7. Frequências e modos vibracionais dos estados de absorção.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AUG	Prefixo usado para adicionar funções difusas (funções gaussianas de baixo expoente) para o conjunto de base cc-pV*Z.
B3LYP	Becke Three-Parameter Lee–Yang–Parr.
BDC	1,4-benzenodicarboxilato
cc-pVDZ	Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Double Zeta Qualities.
cfc	Cúbica de face centrada
DFT	Density Functional Theory
DOE	U. S. Department of Energy
ECP	Effective core potential
fcc	Face centered cubic
FCTO	Fuel Cell Technologies Office
GGA	Generalized gradient approximation
hcp	Hexagonal close packed
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HREELS	High-Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy
INS	Inelastic Neutron Scattering Spectroscopy
LEED	Low-energy electron diffraction
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MWNT	Multi-wall nanotubes
NBO	Natural Orbitals
NEB	Nudged Elastic-Band
OPD	Overpotential deposition
RVB	Resonating Valence Bond
SWNT	Single-wall nanotube
UPD	Underpotential deposition

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Métodos de armazenamento de hidrogênio.....	17
1.1.1	Armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos.....	27
1.2	Mecanismos propostos para adsorção, absorção de hidrogênio em paládio.....	30
2	OBJETIVOS	34
2.1	Objetivos Gerais.....	34
2.2	Objetivos Específicos.....	34
3	PROCEDIMENTO TEÓRICO/COMPUTACIONAL.....	35
3.1	Teoria do Funcional da Densidade.....	35
3.2	Teoria da Ressonância das Ligações Covalentes.....	40
3.3	Modelo de <i>Cluster</i>	43
3.4	Nossos <i>Clusters</i>	45
3.5	Mecanismo para Adsorção, Absorção e Dessorção.....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1	Mecanismo de Adsorção e Absorção no <i>cluster</i> Pd ₁₄ H ₁	56
4.2	Mecanismo de absorção no <i>cluster</i> Pd ₁₄ H _x	62
4.3	Mecanismo de Dessorção.....	64
4.4	Absorção e dessorção de hidrogênio em paládio e nos hidretos metálicos.....	66
4.5	Análise das Frequências Vibracionais.....	69
5	CONCLUSÕES.....	77
6	PERSPECTIVAS.....	80
	REFERÊNCIAS.....	81
	APÊNCICE A - Espectro vibracional para a molécula de hidrogênio nas posições on-top (Figura 26) e inclinada (Figura 27).....	95
	APÊNCICE B - Artigo publicado no Journal of Molecular Modeling (2018) 24: 127.....	97

1 INTRODUÇÃO

A energia configura-se como uma das prioridades no mundo moderno em constante crescimento populacional e econômico. As mais simples atividades do cotidiano dependem de forma direta ou indireta da energia. Como fonte não renovável, os combustíveis fósseis ainda continuam sendo utilizados como resposta principal a essas necessidades, apesar de contribuírem de forma massiva para o aumento das emissões dos gases que provocam o efeito estufa, impactando a médio e longo prazo o meio ambiente em que vivemos. Nesse sentido, a busca por fontes alternativas de energia que possam substituir os derivados de petróleo provoca grande interesse na comunidade científica internacional, sendo o hidrogênio cogitado para atingir esse objetivo, por ser um combustível limpo, não tóxico, renovável e com aplicações móveis [1]. O armazenamento de hidrogênio é, portanto, uma tecnologia fundamental para o avanço das tecnologias de hidrogênio e células de combustível, em aplicações incluindo energia estacionária, energia portátil e transporte. O hidrogênio tem a maior energia por massa de qualquer combustível. Entretanto, a sua baixa densidade em temperatura ambiente resulta em uma baixa energia por unidade de volume, exigindo todavia, o desenvolvimento de métodos avançados de armazenamento que tenham potencial para maior densidade de energia [2]. Fisicamente, pode ser armazenado de três formas: gasosa, necessitando de tanques de alta pressão (350-700 bar), líquida requerendo temperaturas criogênicas ($< 20\text{ K}$), devido ao seu baixo ponto de ebulição ($-252,9\text{ °C}$) em pressão atmosférica e nas superfícies de sólidos (por adsorção) ou dentro de sólidos (por absorção) [2]. A avaliação de sistemas com esse fim, deve levar em consideração fatores como o custo, a densidade energética, a segurança e a facilidade de produção.

Desses três tipos, o armazenamento de hidrogênio em compostos de estado sólido, como em hidretos metálicos ou materiais nanoestruturados, parece ser a solução mais

viável, pois é um método mais seguro e mais conveniente em comparação com as tecnologias de compressão e liquefação de alta pressão [1], [3], [4]. Compostos de carbono, tais como sacarose [5], nanotubos [6], fibras de carbono [7], fulerenos [8], grafeno [9], polianilina [10], MOFs (redes metal-orgânica) [11], IRMOFs (redes metal-orgânica isorreticulares) [12], zeólitas [13], bem como hidretos metálicos, utilizando paládio [14]–[16], magnésio [17], ferro [18], ligas de Sm-Co [19], $\text{La}_x\text{Mg}_y\text{Ni}_z$ [20] e de Na-Al [21], são alguns materiais estudados para o armazenamento de hidrogênio. Dos supracitados, os hidretos metálicos são compostos químicos potenciais para o armazenamento de hidrogênio em estado sólido tendo um grande número de estudos realizados com o objetivo de encontrar materiais de baixo custo, com baixas temperaturas de absorção/dessorção, altas densidades de armazenamento de hidrogênio gravimétrica e volumétrica, boa resistência à oxidação, boa reversibilidade e capacidade cíclica, cinética e reatividade rápidas e estabilidade termodinâmica moderada, que está relacionada com um valor ideal de energia de ligação entre o átomo de hidrogênio e o metal, de modo que possa adsorvido, absorvido e dessorvido. Em geral, esses estudos mostraram que as propriedades de absorção/dessorção do hidrogênio podem ser melhoradas por adição de catalisadores, produção de ligas de hidretos metálicos ou a nanoestruturação [1]. Nos últimos anos, nanopartículas metálicas têm sido foco de interesse não apenas por suas propriedades catalíticas, magnéticas, eletrônicas ou óticas, mas também por sua capacidade em armazenar hidrogênio. Nesta seara, nanopartículas de paládio estão sendo usadas como modelo para entendermos as propriedades de armazenamento de hidrogênio em nanopartículas metálicas [22]–[26]. Os materiais que são utilizados para armazenamento de hidrogênio, são classificados com base nas suas interações com o hidrogênio, podendo ocorrer através da fisiossorção ou quimiossorção, sendo definido pelo departamento de energia dos Estados Unidos o valor de 5,5% em massa de densidade

gravimétrica para alcançar o sucesso na economia de hidrogênio [10]. Para entendermos o processo de armazenamento de hidrogênio, faz-se necessário visualizarmos, de maneira microscópica, como acontece as possíveis interações com o material que será utilizado para armazená-lo. A aproximação de uma molécula gasosa em uma superfície metálica como a do paládio pode ocorrer de três formas: reflexão molecular sem perda de energia; a molécula pode perder energia para a superfície, provocando alteração vibracional e eletrônica, sendo espalhada inelasticamente; ou ligar-se à superfície [27]. A perda considerável de energia possibilita a realização de ligação química em uma das superfícies da rede cúbica de face centrada (cfc) do paládio representadas na figura 1.

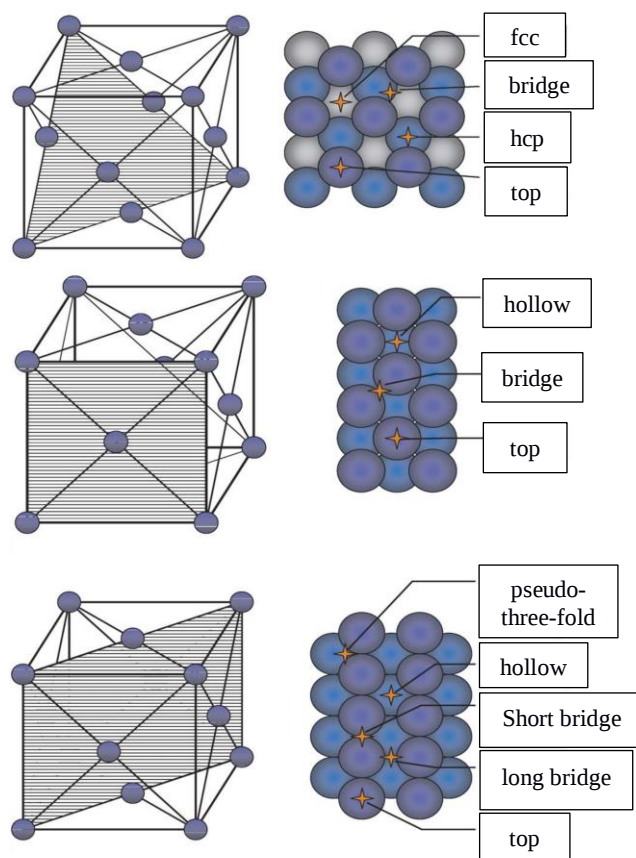


Figura 1. Planos da célula unitária de paládio com as representações esquemáticas dos possíveis sítios de adsorção [28].

No caso da superfície de paládio (111), existem quatro possíveis sítios de adsorção: sítio *bridge*, entre dois átomos de paládio; *top*, sobre um átomo de paládio; *hcp*

(*hexagonal close packed*), quando existe um átomo de paládio na subsuperfície ocupando um buraco entre três átomos de paládio da superfície superior; e o sítio *fcc* (*face centered cubic*), quando existe um buraco na camada diretamente abaixo da superfície. Estudos teóricos e experimentais apontam o sítio *fcc* como o mais estável para a adsorção de hidrogênio [29]–[31]. Para a superfície do paládio (100) existem três possíveis sítios de adsorção: *hollow*, entre quatro átomos de paládio; *bridge* entre dois átomos de paládio; e *top*, sobre o átomo de paládio. Estudos computacionais demonstram que o sítio *hollow* é a região mais favorável energeticamente para a adsorção de hidrogênio [32][29].

Para a superfície do Pd (110), determinações experimentais sugerem que o sítio *pseudo-three-fold* promova maior estabilidade aos hidrogênios adsorvidos [33].

Os processos de interação do hidrogênio com superfícies, *clusters* e *bulk* de paládio, têm sido investigados em um grande número de estudos teóricos e experimentais [22], [29], [34]–[49]. O hidrogênio ao ser armazenado, pode passar basicamente por três processos: adsorção, absorção e dessorção. Esses processos podem ser otimizados, quando são usadas ligas de metais, bem como associações de metais com nanotubos de carbono ou grafeno. A adsorção de hidrogênio sobre uma superfície pode ser por fisissorção de moléculas de hidrogênio ou quimissorção dos átomos de hidrogênio. Quando o interesse refere-se à reversibilidade do processo, limita-se a estudar a fisissorção. Nela as interações entre as moléculas de hidrogênio com as nanoestruturas de carbono (H_2-C), por exemplo, são basicamente do tipo Van der Waals. Em materiais de carbono puro, a energia de adsorção é muito baixa ($< 0,1 \text{ eV}/H_2$) limitando o teor de hidrogênio em temperaturas operacionais ($-200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$) [50]–[52]. As estimativas termodinâmicas indicam que as energias de adsorção que levariam a um processo cíclico eficiente de adsorção/dessorção à temperatura ambiente e às pressões moderadas estão na faixa de $0,2\text{--}0,6 \text{ eV}/H_2$ [53]–[57], correspondendo a uma janela intermediária entre a

fisissorção ($< 0,2$ eV) e a quimissorção ($> 0,6$ eV). A quimissorção ocorre com transferência de elétron da molécula ou átomo para a superfície, possuindo uma alta energia, o que supera as barreiras de energia cinética e dificulta a realização de processos reversíveis [58]. Existe uma relação entre a configuração estrutural do material e o armazenamento de hidrogênio. Dois caminhos são utilizados para este fim. O primeiro é o de encontrar materiais com a energia de ligação aproximada de uma molécula de hidrogênio de modo que ela seja facilmente absorvida e desorvida. O segundo é o de alterar a geometria do material de modo a alcançar a máxima capacidade possível. Enquanto a solução otimizada para o primeiro problema implica na modelagem de uma única molécula de hidrogênio ligada ao material nanoestruturado com cálculos de química quântica, a pesquisa de uma geometria otimizada necessita do tratamento de todo o hidrogênio gasoso ou líquido no material, requerendo assim uma abordagem termodinâmica [59]. A energia de adsorção do H_2 em clusters de Pd_n ($n = 1 - 4$) ligados à monovacâncias de grafeno foram estudadas observando que a grande energia de ligação de pequenos clusters de Pd_n sobre as vacâncias do grafeno é o resultado de uma forte hibridização entre os carbonos insaturados e os átomos de paládio, indicando que esta ancoragem minimiza a migração dos clusters de Pd sobre a superfície de grafeno. Essas energias de ligação dependem tanto do tamanho do cluster, quanto do sítio de adsorção. Geralmente, a quebra de ligação é favorecida pelo cluster, indicando a formação de hidretos metálicos. Cálculos mostram que as energias de ligação sequenciais de H_2 diminuem de 1,2 eV para 0,085 eV, como uma função do número de moléculas adsorvidas e que a superfície de grafeno modula a interação metal-hidrogênio. A análise das energias de absorção e dos comprimentos médios de ligação de H_2 sugerem que o cluster de Pd_4 é um potencial candidato ao armazenamento de H_2 , já que é capaz de armazenar até quatro moléculas de hidrogênio covalentemente, com uma energia de ligação média moderada

dentro de uma faixa ótima para um ciclo eficiente do processo de adsorção/dessorção em temperatura ambiente e pressões moderadas. A interação entre monovacâncias de grafeno e nanopartículas de metal podem explicar o papel que os defeitos desempenham na melhoria do armazenamento de hidrogênio em amostras de metais depositados em grafeno [9]. A seguir serão apresentados os principais métodos de armazenamento de hidrogênio baseados em processos físicos e no tipo de material utilizado.

1.1 Métodos de armazenamento de hidrogênio

Com o objetivo de alcançar um sistema seguro, eficiente do ponto de vista energético e com aplicação comercial, o hidrogênio é armazenado de modo geral por diversos métodos como esquematizado na figura 2.

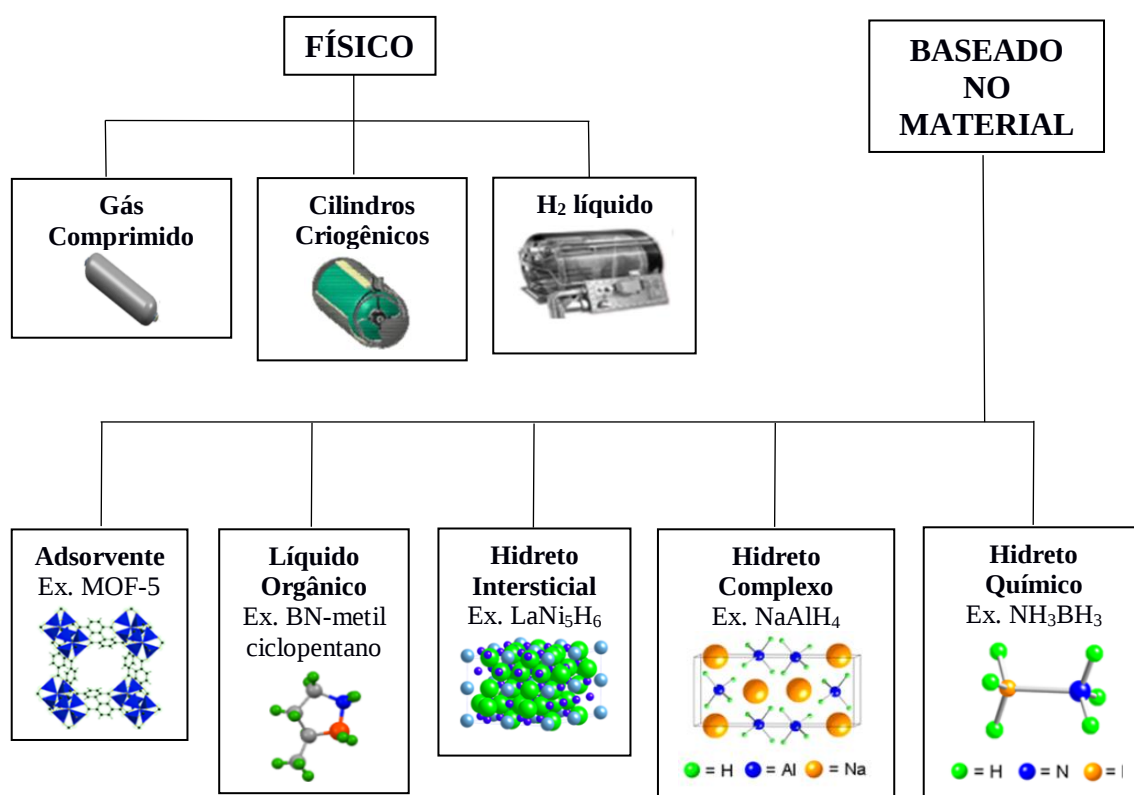


Figura 2. Métodos de armazenamento do hidrogênio. Adaptado da ref. [60].

Um dos métodos aceitos comercialmente por sua relativa simplicidade e eficiência no aumento da densidade volumétrica do hidrogênio, também aplicado no

armazenamento de gás natural, refere-se ao hidrogênio comprimido em tanques cilíndricos de aço de alta pressão (20 MPa), em polímeros e compósitos de fibra de carbono (35-70 MPa), presente por exemplo, no veículo de passeio Toyota Mirai mostrado na figura 3, com autonomia de até 312 milhas (~ 502 km) e já comercializado em diversos países desde 2016, custando atualmente \$ 57.500,00 [61].



Figura 3. Componentes do sistema do Toyota Mirai, com destaque em amarelo para os tanques de fibra de carbono usados no armazenamento de hidrogênio. Adaptado da ref.[61].

Outro veículo que usa hidrogênio como combustível, desenvolvido pelo COOPE no Rio de Janeiro, é o ônibus mostrado na figura 4 que circula na cidade de São Paulo com autonomia de 300 km, capacidade para 40 passageiros e consumo médio de 15 kg de hidrogênio/100 km [62]. Além do Brasil, outros países como Alemanha, Coreia do Sul, EUA e Canadá também utilizam essa tecnologia.



Figura 4. Ônibus movido a hidrogênio, desenvolvido pelo COPPE-RJ, que circula na cidade de São Paulo [63].

Entretanto, algumas desvantagens podem ser destacadas como, por exemplo, a diminuição na densidade de armazenamento na medida em que o cilindro está sendo carregado, devido ao aquecimento por compressão do gás, bem como sua ruptura; uma outra limitação refere-se a baixa densidade volumétrica e gravimétrica. Num tanque de 77 L são armazenados 3,1 kg H_2 a 70 MPa, oferecendo uma autonomia de apenas 270 km [64].

Comprimido em microesferas de vidro, o hidrogênio gasoso é armazenado por difusão em temperaturas que variam de 200 a 300 °C. De fácil adaptação ao espaço disponível nos tanques, esse método mostra-se mais seguro quando comparado aos tanques de alta pressão, além de ser resistente à contaminação por gases atmosféricos e atingir densidades gravimétrica (5,3%) e volumétrica (12Kg H_2/m^3) a 300 °C e 24,1 MPa (~237,8 atm) [65]. As desvantagens configuram-se na necessidade de pressões e temperaturas elevadas para o carregamento, apesar da baixa densidade volumétrica; em temperatura ambiente, ocorre lenta liberação de hidrogênio; fraturas das microesferas podem acontecer de forma relativamente alta durante o carregamento.

O hidrogênio pode ser comprimido em pressões de 60 a 95 MPa, combinando segurança e boa capacidade de armazenamento (4 a 8 % em massa de hidrogênio) através de fusão de metais (Al, Be, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni) e ligas (aço e bronze) em atmosfera de hidrogênio em materiais porosos chamados de gasares (figura 5) [66].

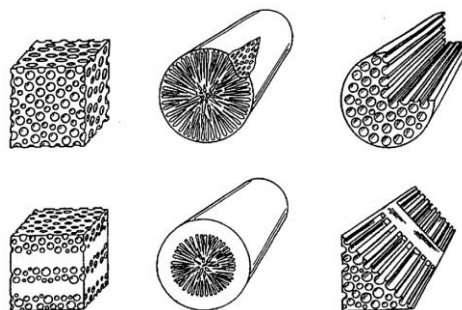


Figura 5. Representação esquemática da estrutura de gasares [66].

Outro método de alta relevância tecnológica na adsorção reversível de gás (fisiossorção) é utilizado a partir de cristas microporosos de aluminossilicatos com canais e cavidades em nível molecular com grande área de superfície interna, bem como geometria e tamanho definido chamados de zeólitas. Esses processos tecnológicos vão desde separação, purificação e armazenamento gasoso, até o controle da poluição atmosférica [67]. Um exemplo de zeólita representada esquematicamente na figura 6 é a Li-LSX com uma capacidade relativamente baixa de armazenamento de hidrogênio de 1,6 % em peso a 298K e 10 Mpa [68].

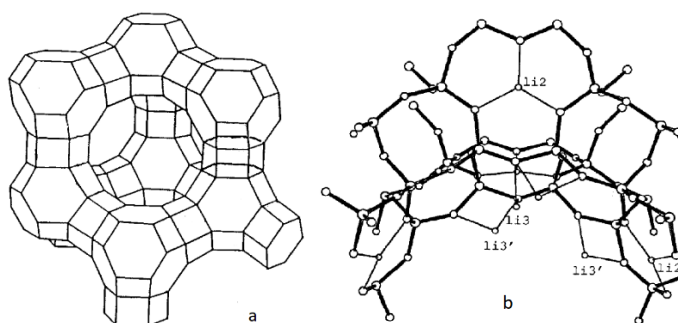


Figura 6. (a) Representação esquemática do fragmento estrutural de uma zeólita, destacando a entrada de um canal. (b) Sítios catiônicos na “supergaiola” do Li-LSX a 300 K. Adaptado da ref.[69].

Compostos de carbono também estão sendo cogitados para o armazenamento de hidrogênio. Através de interações de van der Waals e com uma alta área de superfície ($> 3100 \text{ m}^2/\text{g}$) é possível armazenar hidrogênio em carvão ativado por fisissorção em baixas temperaturas ($< 150 \text{ K}$) e altas pressões (4,5 a 6 MPa), alcançando 5,2% em peso de H_2 , caindo para aproximadamente 0,5% em peso de H_2 na temperatura ambiente [70]. Nos fulerenos, o hidrogênio é armazenado covalentemente, sendo capaz de atingir 6% em peso de H_2 (a 180°C e 2,5MPa) necessitando de altas temperaturas (400°C) para ser dessorvido. Uma limitação de seu uso refere-se à perda da sua capacidade de armazenamento com o número de ciclos, ou seja, com o tempo armazena menos hidrogênio e libera com mais dificuldade. Através de cálculos DFT, é possível construir estruturas de fulerenos gigantes (C_{720}) capazes de armazenar 1000 átomos de hidrogênio (10% em peso) a 0 K e 800 átomos de hidrogênio (8% em peso) a 300 K [8]. 3,3 % em peso, nas condições ambiente, podem ser adsorvidos e dessorvidos ou 4,2 % em peso com aquecimento podem ser alcançados com nanotubos de carbono de camada simples (SWNT-*single-wall nanotube*) ou múltipla (MWNT-*multi-wall nanotubes*) [52]. A estrutura porosa do carbono ativado (forma de fibra), o fulereno e um nanotubo de carbono de camada simples são mostrados na figura 7.

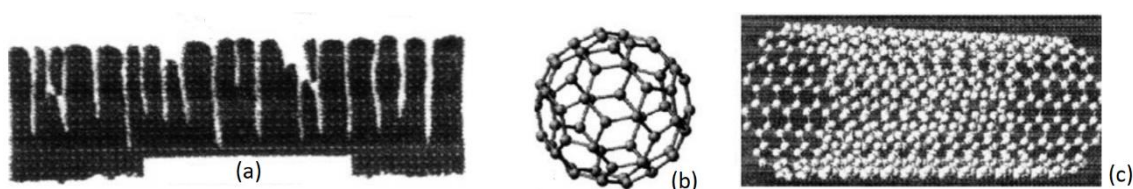
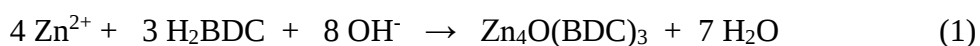


Figura 7. (a) Estrutura porosa do carbono ativado (forma de fibra); (b) Fulereno; (c) Nanotubo de carbono de camada simples. Adaptado da ref.[70].

As redes metal-orgânicas são materiais porosos de alta estabilidade térmica (300 a 400 °C) com área de superfície de até 7100 m²/g que adsorvem por fisissorção cerca de 2 a 7,5% em peso de hidrogênio a 77 K (-196 °C) e pressões que variam de 2 a 8 MPa (~25 e 80 atm). A reação de formação da MOF-5 com uma capacidade de absorção de 4.5% em peso de hidrogênio é descrita abaixo [71]:



Onde os grupos inorgânicos $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ estão unidos por uma matriz octaédrica de grupos de $[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]^{2-}$ (1,4-benzenodicarboxilato, BDC) para formar uma rede cúbica altamente porosa e robusta [71]. A figura 8, mostra a estrutura da MOF-5 [72].

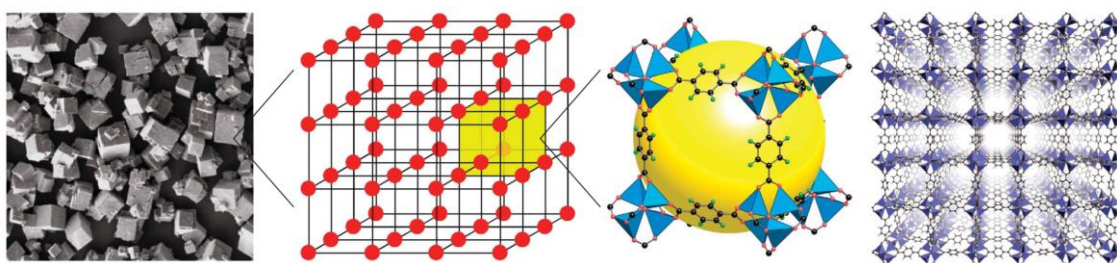


Figura 8. Forma externa dos cristais microscópicos da estrutura da MOF-5 com sua rede cúbica bem definida constituída por clusters de $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ e conectores orgânicos, com poros contínuos em três dimensões [72].

Através do ciclo combinado de expansão isoentalpica e isoentrópica de Brayton Joule-Thompson [73], o hidrogênio gasoso é liquefeito até atingir uma densidade volumétrica de 70,8 kg.m⁻³ no ponto de ebulição normal. Este valor é bem superior ao alcançado com o armazenamento de hidrogênio gasoso (0,083 kg.m⁻³). Uma limitação do armazenamento líquido é a perda por evaporação, chegando a 0,4% por dia para um volume de 50 m³ e de 0,06 % por dia para um recipiente de 20.000 m³ e a necessidade de recipientes criogênicos [74]. Para evitar essa perda, utiliza-se tanques criogênicos capazes

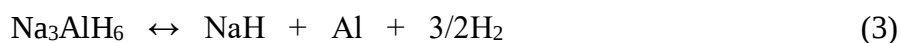
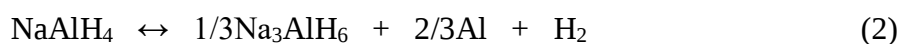
de retardar a evaporação por períodos superiores a 12 dias. Esta tecnologia possui uma alta densidade de armazenamento em pressões relativamente baixas (0,1 MPa a 0,35 MPa) [75]. Para um veículo de passeio, por exemplo, um tanque de 68 L pode armazenar 4,6 Kg de hidrogênio líquido com uma autonomia de 400 km. Esse valor é mais do que o dobro de um veículo 100% elétrico chamado de i3 fabricado pela BMW que atinge 185 km. Sob pressões acima de 240 atm e temperatura criogênica de 20K também é possível armazenar hidrogênio nos chamados tanques crio-comprimidos, que possuem uma perda por evaporação menor em tanques de hidrogênio líquido e maior do que os hidretos metálicos [76].

Disponíveis em abundância numa variedade de composições, os hidretos intersticiais (compostos intermetálicos) ganharam visibilidade nos últimos anos devido ao uso generalizado no desenvolvimento de ligas metálicas absorventes de hidrogênio [77]. Podem ser aplicados no armazenamento de hidrogênio, eletrodos de bateria de hidreto metálico e níquel (NiMH), sistemas de purificação de hidrogênio, sensores de hidrogênio, catalisadores, bombas de calor e sistemas de refrigeração [78]. Em geral, o hidrogênio reage com os compostos intermetálicos produzindo soluções sólidas cristalinas ou amorfas de hidrogênio nos respectivos compostos ou nos hidretos formados [79]. Os hidretos resultantes são chamados de hidretos intermetálicos com fórmula geral $A_mB_nH_x$. As propriedades dos compostos intermetálicos são determinadas pela interação entre os átomos de hidrogênio intersticiais e os átomos de metal sendo dependentes da estrutura cristalina dos compostos. São formados por dois metais *A* e *B*, de modo que *A* tenha alta afinidade pelo hidrogênio como metais alcalinos, alcalino-terrosos, de transição e terras raras, originando hidretos estáveis, e *B* tenha pouca ou nenhuma afinidade pelo hidrogênio como os metais de transição Cr, Ni ou Fe, produzindo hidretos instáveis. Composições do tipo AB_5 ($LaNi_5H_{6,5}$), AB_2 ($ZrMn_2H_{3,6}$), AB ($TiFeH_2$), A_2B (Mg_2NiH_4)

e ligas sólidas à base de vanádio são exemplos importantes de compostos intermetálicos com razoáveis propriedades de absorção de hidrogênio [80], [81].

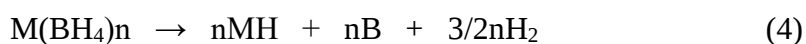
De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos, os hidretos metálicos devem ter uma capacidade de armazenamento de hidrogênio de 6% em peso e uma temperatura operacional abaixo de 353 K [3]. Entretanto, dos exemplos supracitados, o de maior percentual em massa de hidrogênio absorvido não supera 4% (Mg_2NiH_4). Além da baixa capacidade de armazenamento de hidrogênio, limitações cinéticas e na temperatura de dessorção (liberação de hidrogênio) desses materiais, dificultam sua utilização em aplicações móveis. É necessário realizar alterações na composição, morfologia e na distribuição das partículas de hidreto metálico, alterando a superfície através de várias rotas de síntese, objetivando melhorias cinéticas e na capacidade de armazenamento dos hidretos intersticiais [82].

Hidretos complexos são compostos nos quais o hidrogênio é estruturalmente encontrado nas arestas de um tetraedro com o átomo de B ou Al, por exemplo, no centro de ânions como $(\text{BH}_4)^-$ e $(\text{AlH}_4)^-$ originando compostos do tipo $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ investigado nesta tese. São potenciais candidatos ao armazenamento de hidrogênio devido a sua alta densidade teórica de hidrogênio armazenado, comparados aos hidretos convencionais e boa cinética de absorção e dessorção na presença de um catalisador. Alanatos, boridretos, nitretos e complexos metal-amina são as classes de maior destaque [1]. Entre os alanatos, o NaAlH_4 alcança uma capacidade teórica de absorção de hidrogênio de 5,5% a 373K através de dois passos representados abaixo:



Na primeira etapa, o NaAlH_4 forma um composto intermediário (Na_3AlH_6), alumínio metálico e evolução do hidrogênio (3,7% em peso de hidrogênio liberado), que continua no segundo passo, através da decomposição do Na_3AlH_6 em NaH , alumínio metálico e 1.85% em peso de hidrogênio liberado. Embora ofereça vantagens sobre os hidretos convencionais, limitações referentes à reversibilidade do processo, à cinética lenta e às condições severas de operação (temperatura: 473-673 K; pressão: 10-40 MPa) dificultam seu uso [83].

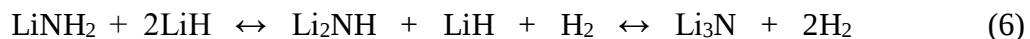
LiBH_4 , NaBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ e $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ são exemplos de boridretos que possuem altas densidades (gravimétrica e volumétrica) de armazenamento de hidrogênio. De modo geral podemos representar o processo de decomposição desses materiais através das equações 4 e 5:



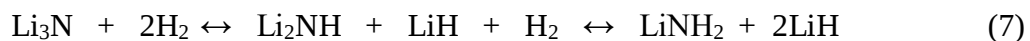
Problemas termodinâmicos (alta estabilidade), intermediários voláteis indesejáveis (borano), e cinética lenta dificultam a recomendação em aplicações de armazenamento reversíveis de hidrogênio [84]. No entanto, a termodinâmica e a cinética destes materiais podem ser melhoradas através da implementação de técnicas de desestabilização ou dopagem com outros materiais [85].

Os nitretos (também conhecidos como sistemas metal-N-H) também se enquadram no conjunto de materiais cogitados para o armazenamento de hidrogênio. Um exemplo é a mistura $\text{LiNH}_2 + \text{LiH}$, que apesar de sua alta capacidade gravimétrica (até 5.2%), possui uma temperatura de dessorção no vácuo de 473 K [86]. A reação entre o amideto de lítio (LiNH_2) e o hidreto de lítio (LiH) produz o imideto de lítio (Li_2NH) que reage com LiH e H_2 formando o nitreto de lítio (Li_3N). Essa reação (eq. 6) possui uma

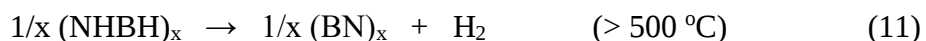
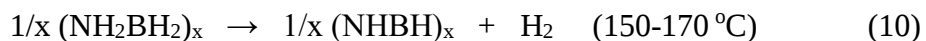
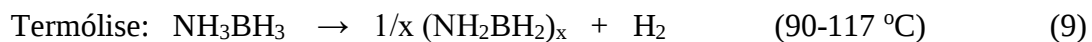
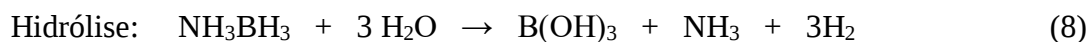
entalpia de dehidrogenação de aproximadamente 66 kJ.mol^{-1} , bem superior a faixa recomendada para aplicações de armazenamento *on-board* ($20\text{-}50 \text{ kJ.mol}^{-1}$), indicando alta estabilidade termodinâmica.



De forma similar, o Li_3N absorve e desorve hidrogênio reversivelmente (9,4% em peso) em temperaturas relativamente baixas e pressões moderadas. A equação 7, que representa o processo, tem entalpias aproximadas de 148 e 45 kJ.mol^{-1} , referentes ao primeiro e ao segundo passo respectivamente [87].



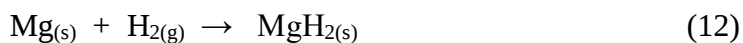
Os hidretos químicos são normalmente formados por elementos mais leves, quando comparados aos hidretos metálicos convencionais, trazendo uma melhoria tanto na absorção, aumentando a densidade gravimétrica de hidrogênio, quanto na facilidade em desorver hidrogênio. Podem existir no estado sólido ou líquido e ao contrário dos hidretos complexos reversíveis, os hidretos químicos são irreversíveis e usados como combustível por uma única vez. Um exemplo é o H_3NBH_3 que possui um elevado conteúdo de hidrogênio (19,6% em peso). A liberação do hidrogênio pode ser realizada por hidrólise (eq. 8) ou termólise (eq. 9-11).



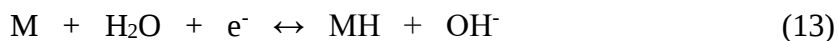
Como possui baixa solubilidade em água, a hidrólise tem um baixo rendimento teórico de hidrogênio (~5,6% em peso) e necessita de catalisadores. Já a termólise requer uma temperatura relativamente alta para liberar 2 mol de H_2 /mol de H_3NBH_3 e valores superiores a 500 °C para a desidrogenação completa formando nitreto de boro (BN) de alta estabilidade química e térmica [88].

1.1.1 Armazenamento de hidrogênio em hidretos metálicos

Os hidretos metálicos são sólidos não-estequiométricos e condutores elétricos nos quais o hidrogênio gasoso está quimicamente ligado, através de uma reação exotérmica reversível, a uma fase sólida (metal e/ou composto intermetálico) (eq.12):



Também é possível formar hidretos metálicos a partir de uma reação reversível da quebra da molécula da água como as reações que ocorrem nos eletrodos das baterias de hidreto metálico representada de forma genérica na eq. 13:



No sentido direto a bateria é carregada e no sentido inverso sofre descarga. Um exemplo desse fenômeno ocorre nas baterias de hidreto metálico e níquel [NiMH] (eq. 14), que é um tipo de bateria recarregável semelhante a bateria de níquel-cádmio (NiCd).



A estequiometria variável e a condutividade elétrica dos hidretos metálicos, podem ser explicadas através de um modelo no qual a banda de orbitais deslocalizados responsável pela condutividade, recebe os elétrons fornecidos pelos átomos de hidrogênio que penetram no metal, assumindo posições de equilíbrio no mar de elétrons. Geralmente, quando a banda de condução é preenchida ou esvaziada com a absorção ou dessorção de hidrogênio, ocorre alterações na condutividade dos hidretos metálicos. Por exemplo, o CeH_{2-x} é um condutor metálico e o CeH_3 , que possui uma banda de condução cheia é um isolante [89].

O hidrogênio pode estar ligado ao metal na forma de H^+ , quando seu elétron transferido é utilizado para preenchimento de buraco na banda d do metal; por interações covalentes não localizadas, que poderiam ser explicadas pela teoria da Ressonância não sincronizada das ligações covalentes criada por Linus Pauling, que será comentada mais adiante e quando ele recebe um elétron do metal aparecendo como ânion. Todas essas possibilidades podem estar envolvidas, quando os hidretos metálicos são utilizados no armazenamento de hidrogênio.

A segurança e a efetividade do armazenamento hidrogênio são algumas das barreiras tecnológicas que dificultam a utilização de hidrogênio como transportador de energia e a concomitante transição para a chamada economia de hidrogênio. Problemas práticos com o armazenamento de hidrogênio em forma de gás e líquido parecem fazer da tecnologia de armazenamento do estado sólido a solução potencial mais promissora. Nessa seara, os materiais cogitados devem ser caracterizados pela capacidade de armazenar reversivelmente uma grande quantidade de hidrogênio atingindo ou excedendo os objetivos de armazenamento *onboard* do Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) para veículos leves movidos à célula de combustível em 2020 e 2025 mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Metas para armazenamento de hidrogênio *onboard* do Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) para veículos leves movidos à célula de combustível adaptado da ref.[90].

Parâmetro de Armazenamento	Unidade	2020	2025
Capacidade gravimétrica do sistema	kWh/kg (kg H ₂ /kg do sistema)	1,5 (0,045)	1,8 (0,055)
Capacidade volumétrica do sistema	kWh/L (kg H ₂ /L do sistema)	1,0 (0,030)	1,3 (0,040)
Custo de combustível	(\$/kg H ₂)	333	300
Temperatura operacional	°C	-40/60	-40/60
Vida útil do ciclo operacional	ciclos	1500	1500
Taxa de carga/descarga	min	3-5	3-5

Para alcançar ou superar essas metas, os hidretos metálicos surgem como uma proposta vantajosa quando comparados aos métodos convencionais de armazenamento gasoso ou líquido, devido a uma boa eficiência energética e segurança para aplicações móveis por possuir uma liberação (dessorção) endotérmica de hidrogênio [91]. Entretanto, limitações cinéticas (taxa de absorção/dessorção baixas e/ou lentas), termodinâmica (alta estabilidade) e altas temperaturas de dessorção exigem estudos mais detalhados no sentido de melhorar essas propriedades. A relevância de uma boa cinética refere-se a capacidade do sistema fornecer e reabastecer quantidades suficientes de hidrogênio em um tempo relativamente rápido. De modo geral, as características cinéticas são influenciadas por fatores intrínsecos (dependem do material), como comportamento físico-químico, estabilidade cíclica, propriedades da superfície e do *bulk* [92], [93] e

extrínsecos como a morfologia do material, transferência de calor ou transporte de massa [92].

Através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), calculamos as energias de adsorção, absorção e dessorção de hidrogênio no paládio e nos hidretos metálicos AlH_3 , MgH_2 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ e LiNH_2 , que são materiais promissores considerados para o armazenamento de hidrogênio [2]. Os cálculos foram realizados com o modelo de *cluster* onde os átomos de hidrogênio foram colocados em sítios de adsorção e absorção. Os resultados permitem identificar os sítios de absorção de hidrogênio preferidos no paládio, nas fases α e β , bem como comparar o desempenho dos hidretos metálicos com o paládio, mostrando que uma melhoria no armazenamento de hidrogênio do MgH_2 é possível através de doping com alguns elementos de metal de transição. Além disso, calculamos as frequências vibracionais envolvidas na adsorção e na absorção e comparamos com os valores experimentais.

A seguir serão apresentados os alguns mecanismos propostos na literatura para explicar os processos de adsorção e absorção do Hidrogênio em Paládio.

1.2 Mecanismos propostos para adsorção e absorção de hidrogênio em paládio

Diversos mecanismos têm sido propostos para os processos da adsorção e da absorção envolvendo paládio. Uma das rotas proposta por Bagotskaya [94] e Frumkin [95] sugere que o hidrogênio entre diretamente dentro do metal sem passar por qualquer estado intermediário adsorvido. Um segundo caminho, proposto por Bockris [96], sugere que a absorção de hidrogênio ocorra indiretamente: primeiro a adsorção acontece na superfície do metal, acompanhada de uma absorção química na subsuperfície metálica. Recentemente, Sakong et al. [97] sugeriram um mecanismo concertado, no qual a penetração na subsuperfície metálica de Pd de um átomo de hidrogênio, ocupando um

sítio entre 4 átomos de paládio (*four-fold hollow*), envolva um outro átomo de hidrogênio num sítio de ponte (*bridge*) adjacente de maneira concertada, como mostra a figura 9.

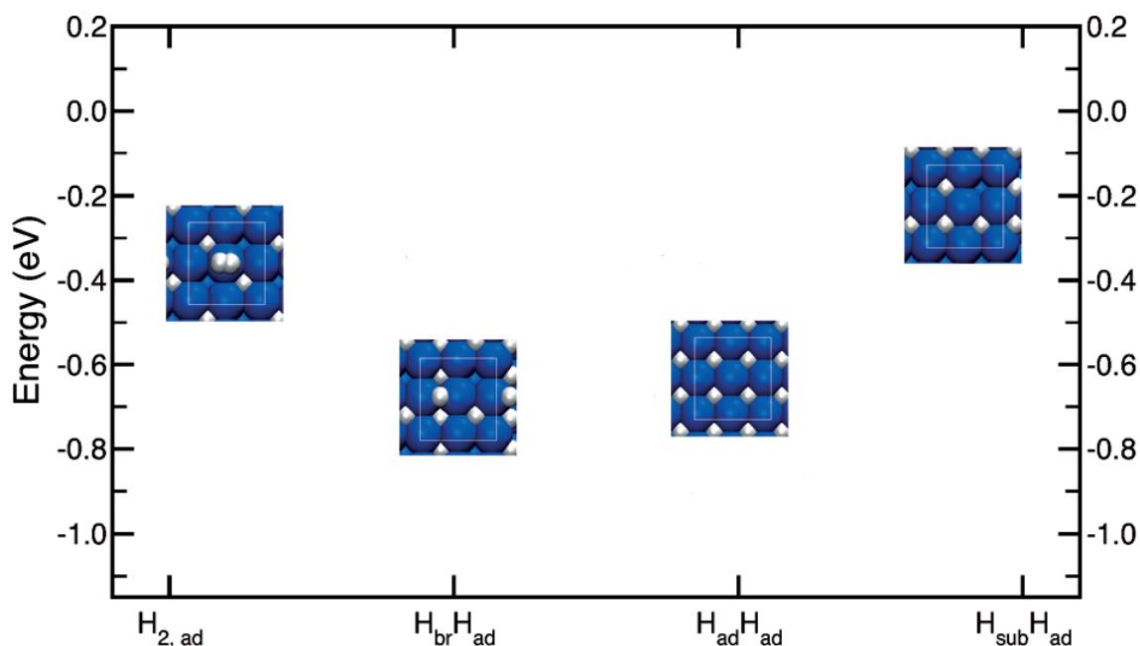


Figura 9. Esquema adaptado de reação concertada para a penetração do hidrogênio na subsuperfície do paládio. Adaptado da ref. [97].

Na figura 9, H_{2ad} corresponde ao precursor molecular sobre o sítio *top* do paládio. Em $H_{br}H_{ad}$, um dos dois átomos de H está sobre o sítio de adsorção *hollow*, e o outro no sítio *bridge*. Em $H_{ad}H_{ad}$, todos os átomos de hidrogênio estão no sítio de adsorção *hollow*, e em $H_{sub}H_{ad}$, um dos átomos de hidrogênio está no sítio de subsuperfície [97].

Na absorção, ocorrem duas fases concomitantes de PdH_x de acordo com a concentração de hidrogênio. A fase α , com baixas concentrações ($x < 0,1$), consiste em uma solução sólida na qual os átomos de hidrogênio ocupam os sítios octaédricos na rede cúbica de face centrada. Aumentando a concentração de hidrogênio ($x > 0,6$), a transição para a fase β ocorre com a expansão da constante de rede de forma isotrópica [98]. No ambiente eletroquímico, simultaneamente com a absorção, a reação de evolução de

hidrogênio, que se inicia após a formação da fase β -PdH_x, acontece envolvendo a recombinação química ou eletroquímica [99]. Semelhante à deposição do metal, a adsorção de hidrogênio pode ocorrer em potenciais superiores (*OPD: overpotential deposition*) e inferiores (*UPD: underpotential deposition*) aos valores termodinâmicos previstos, originando espécies adsorvidas fracamente e fortemente, respectivamente [100]. Conceitualmente, *OPD* é a diferença entre o potencial de redução termodinamicamente determinado e o potencial no qual o evento redox foi observado experimentalmente [101].

Após estudo teórico dos princípios gerais que governam a absorção de hidrogênio em Pd (111) puro, Quaino et al. [40] chegaram a conclusões de que a absorção provoca:

- a) Perturbações geométricas na camada superior de Pd, estabilizando-se após otimizações para todas as concentrações de hidrogênio utilizadas (0,25; 0,5; 0,75; 1,00).
- b) Mudanças configuracionais de forma mais pronunciada nos sítios tetraédricos, quando comparados aos octaédricos, aumentando a repulsão e consequentemente a expansão da rede;

No supracitado trabalho, a energia de absorção foi calculada da seguinte maneira:

$$E_{ab} = \frac{(E_{H_m-Pd(111)} - E_{Pd(111)})}{m} - \frac{1}{2} E_{H_2} \quad (15)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia do sistema $H_m - Pd(111)$ relaxado, com o hidrogênio na posição de equilíbrio de absorção na subsuperfície, $m = n^\circ$ de átomos de H; o segundo termo corresponde à energia da superfície $Pd(111)$ relaxada sem hidrogênio; o terceiro termo é a metade da energia da molécula de hidrogênio no vácuo. Outro mecanismo de difusão do hidrogênio em membrana de Paládio proposto por Karellas et al. [102], está representado na figura 10, sendo descrito em 5 etapas a saber:

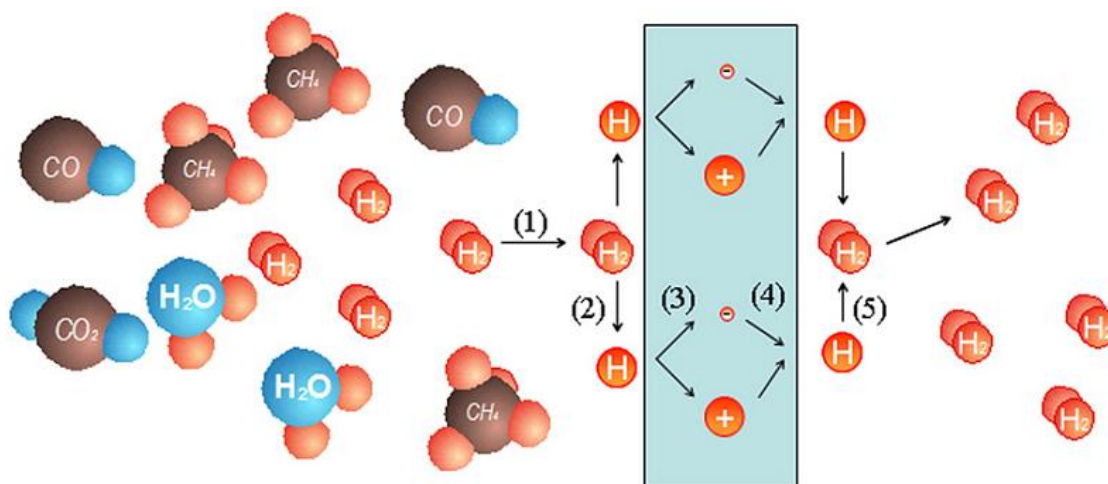


Figura 10. Mecanismo de difusão de hidrogênio em membrana de paládio [102].

- (1) A molécula de hidrogênio gasoso é adsorvida na superfície da membrana de paládio;
- (2) Ocorre uma dissociação da molécula de hidrogênio gasoso em hidrogênio monoatômico, que atravessa para o interior da membrana;
- (3) Em seguida o hidrogênio atômico é separado em um próton e um elétron;
- (4) No final da membrana, ocorre o processo reverso fornecendo hidrogênio monoatômico novamente;
- (5) Um átomo de hidrogênio é recombinado com outro, formando hidrogênio molecular, que é desorvido da membrana de paládio.

Após exposição dos principais mecanismos de adsorção, absorção e dessorção de hidrogênio em paládio descritos na literatura, nosso interesse pelo tema justifica-se no desejo de encontrar um modelo para descrever os estados moleculares envolvidos nesse processo, de modo que sirva de referência para sugerirmos um material que tenha alta capacidade de armazenamento de hidrogênio, com baixo peso e um bom custo-benefício.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Desenvolver um modelo para descrever os estados moleculares envolvidos nos processos de adsorção, absorção e dessorção de hidrogênio em Paládio;

Propor materiais leves de baixo custo, baseados em hidretos metálicos, para o armazenamento de hidrogênio.

2.2 Objetivos Específicos

- Utilizar modelos de cluster para representar o cristal de Paládio;
- Calcular energias de adsorção, absorção e dessorção, comparando os sítios mais energeticamente favoráveis na absorção e dessorção: tetraédrico e octaédrico;
- Analisar a transferência de elétrons nos processos de adsorção, absorção e dessorção do paládio;
- Analisar a capacidade de absorção de H_2 em Paládio;
- Estudar a possível composição de hidretos metálicos que possa ser utilizado no armazenamento de hidrogênio através de dopagem com metais de transição;
- Calcular frequências vibracionais nos diferentes sítios de adsorção e absorção do cluster Pd_{14} e comparar com resultados experimentais.

3 PROCEDIMENTO TEÓRICO/COMPUTACIONAL

Neste capítulo destacaremos a importância da Teoria do Funcional da Densidade (DFT- Density Functional Theory) em nosso estudo, que já aparece em cena como uma das ferramentas de análise de sistemas atômicos e moleculares de grande repercussão no mundo científico, à medida que oferece resultados muito próximos dos obtidos experimentalmente. Nesse contexto abordaremos brevemente as principais características dos funcionais híbridos. Neste capítulo ainda discutiremos os modelos de cluster utilizados nesta Tese e a Teoria da Ressonância das Ligações Covalentes (RVB - *Resonating Valence Bond Theory*), que é empregada na interpretação dos estados moleculares da adsorção e absorção de H_2 no Pd.

3.1 Teoria do Funcional da Densidade

A química quântica enquadra-se como uma área fundamental para explicar a natureza da ligação química, bem como as tendências qualitativas e quantitativas em nível atômico e molecular. Neste ambiente, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) aparece como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empíricos, quando se pretende estudar as propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. Suas vantagens, quando comparada com métodos baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan (métodos *ab initio* padrões), incluem um menor esforço computacional, ou seja, ganho em velocidade computacional e espaço em memória [103]. Contrastando com métodos semi-empíricos, a DFT utiliza um hamiltoniano bem definido, apresentando características que evitam aproximações injustificáveis no procedimento computacional. Nenhum parâmetro, em princípio, precisa ser ajustado, ou determinado empiricamente, nas derivações das equações do funcional de densidade, sendo considerada nesse aspecto a DFT como uma Teoria de natureza *ab*

initio [104]. Atualmente, suas aplicações envolvem estudos de sistemas moleculares de tamanho moderado a grande, com um número de átomos maior ou igual a 20 [105], descrevendo, de maneira mais próxima da realidade, sistemas metálicos, semicondutores, orgânicos e inorgânicos. Estes sistemas estariam fora do alcance de métodos de natureza *ab initio* padrões [106].

O ponto fulcral da DFT é a densidade eletrônica ρ , que sendo adotada como uma observável mecânico-quântico, descreve a distribuição de carga em uma molécula, possibilitando uma acessibilidade conceitual em termos de química descritiva, contrariando a abstração da função de onda multieletrônica total presente em outros métodos da química quântica quando se resolve a equação de Schrodinger [107].

O termo “funcional” que aparece no nome do método, primeiro demonstrado por Thomas (Cálculo de campos atômicos-1927) [108] e Fermi (Um método estatístico para determinar algumas propriedades dos átomos e sua aplicação na teoria do sistema periódico dos elementos-1928) [109], origina-se do fato da energia de uma molécula ser uma função da densidade eletrônica, representada por $E[\rho]$. A densidade eletrônica, por sua vez, é uma função da posição, $\rho(r)$. Vale ressaltar que, matematicamente, uma função de uma função é denominada um funcional.

A modernização conceitual da DFT, inicialmente formulada para estados não degenerados [104], surgiu com os trabalhos de Hohenberg e Kohn [110] em 1964, intitulado *Inhomogeneous Electron Gas*, no qual demonstra através de dois teoremas, que a função de onda do estado fundamental e, portanto, todas as suas propriedades são funcionais da densidade eletrônica $\rho(r)$, ou seja, existe um funcional de energia exato da densidade eletrônica $E[\rho]$ e um princípio variacional exato para este funcional. Em 1965, Kohn e Sham [111] publicam *Self-Consistent Equations Including Exchange and*

Correlation Effects, propondo uma forma de contornar o problema, de se encontrar o funcional de energia exato, deduzindo as equações necessárias para calcular a densidade eletrônica $\rho[r]$ aplicando o princípio variacional. Esse princípio afirma que: se uma função de onda hipotética for utilizada no cálculo da energia, o valor encontrado nunca é menor do que o da energia verdadeira, ou seja, se variarmos os coeficientes na função de onda arbitrária até alcançar o estado de mínima energia, através do cálculo do valor esperado do hamiltoniano de cada função, obteremos os melhores resultados desses coeficientes. Pode-se atingir energias ainda menores com outras funções de onda mais complexas, através da combinação linear de vários orbitais atômicos de cada átomo, porém o orbital molecular obtido com o conjunto de orbitais tomados como base, é o melhor que se pode obter, pelo fato de ser o de energia mínima [103].

A energia exata de uma molécula no estado fundamental que contém n elétrons pode ser entendida através da seguinte equação:

$$E[\rho] = E_K + E_{P,e,N} + E_{P,e,e} + E_{XC}[\rho] \quad (16)$$

na qual, E_K é a energia cinética total, $E_{P,e,N}$ corresponde à energia potencial elétron-núcleo, $E_{P,e,e}$ representa a energia potencial elétron-elétron e $E_{XC}[\rho]$ é a energia de troca-correlação, que considera os efeitos de spin. Os orbitais utilizados para construir a densidade eletrônica através da expressão

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (17)$$

são calculados pela equação de Kohn-Sham, que são encontradas aplicando o princípio variacional à energia eletrônica. As equações são parecidas com às de Hartree-Fock, exceto pelo potencial de troca-correlação (V_{XC}) que é dado por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z_f e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{j1}} + \int \frac{\rho(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1) \quad (18)$$

Onde o primeiro termo corresponde à energia cinética; o segundo representa a atração elétron-núcleo; o terceiro a repulsão elétron-elétron e o quarto é o potencial de troca-correlação.

O potencial de troca-correlação é a “derivada funcional” da energia de troca-correlação

$$V_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (19)$$

As equações de Kohn-Sham são resolvidas por processo iterativo e autoconsistente. Para melhor entendermos, podemos imaginar inicialmente uma forma para superposição da densidade eletrônica atômica. O potencial de troca-correlação é calculado admitindo-se uma forma aproximada da relação de dependência entre a energia de troca-correlação e a densidade eletrônica, calculando-se a derivada funcional através da eq. (19). Nessa etapa, a aproximação mais simples é a *aproximação da densidade local* descrita por:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (20)$$

na qual, ϵ_{XC} corresponde à energia de troca-correlação por elétron em um gás homogêneo de densidade constante. Nas próximas etapas, as equações de Kohn-Sham são resolvidas para obtermos um conjunto inicial de orbitais, que será utilizado para conseguirmos uma

melhor aproximação da densidade eletrônica pela eq. (17), sendo repetido tal procedimento até que a densidade e a energia de troca-correlação fiquem constantes dentro de uma margem tolerável.

O desenvolvimento de novos funcionais de troca-correlação, permitem a descrição cada vez mais precisa de propriedades elétricas, magnéticas e estruturais de sistemas moleculares [105]. Alguns desses funcionais são chamados de híbridos, pois misturam uma fração de troca de Hartree-Fock no funcional de troca do DFT. Esta sistematização é realizada partindo de dados experimentais em sistemas moleculares bem conhecidos, contendo portanto parâmetros ajustáveis, caracterizando-se como um método semiempírico de abordagem [112]. Um bom exemplo, é o funcional híbrido Hartree-Fock/DFT de troca-correlação B3LYP utilizado nesta tese, que combina os três parâmetros de potencial de troca híbrido de Becke (B3) [113] com o Potencial de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) [114], dividindo a energia nos termos de cinética e potencial, incluindo o termo de troca e correlação da densidade eletrônica, que considera a energia de troca proveniente da antissimetria da função de onda eletrônica e da correlação eletrônica [115], [116]. O cálculo da energia de troca-correlação com o funcional B3LYP, pode ser representado da seguinte forma:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_XE_X^{B88} + a_CE_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN} \quad (21)$$

Na qual os coeficientes $a_0 = 0,20$, $a_X = 0,72$ e $a_C = 0,81$, E_X^{B88} é a correção de gradiente para a troca de Becke, E_C^{LYP} é a correção de gradiente para a correlação de Lee,Yang e Parr [114] e E_C^{VWN} é a energia de correlação local de Volsko, Wilk e Nusair, que apresentaram uma discussão detalhada das várias formas de se aproximar um gás de elétrons spin-polarizados homogêneo [117].

3.2 Teoria da Ressonância das Ligações Covalentes

Uma outra importante teoria na qual nos baseamos para explicar os processos de adsorção, absorção e dessorção do hidrogênio em paládio é a Teoria da Ressonância das Ligações Covalentes (RVB - Resonating Valence Bond), que surgiu em um artigo publicado por Linus Pauling na Nature em 1948, sendo utilizada desde então, particularmente pelo grupo do Prof. Antonio C. Pavão, para explicar diversos fenômenos químicos e físicos como magnetismo [118], condutividade elétrica no lítio [119], formação e estabilidade do O₄ [120], supercondutividade [121], carcinogênese química [122], mecanismo de interação de moléculas com superfícies metálicas [123], dentre outros.

Durante sua construção, Pauling introduziu o conceito de orbital metálico, o qual permite que o número de coordenação de um átomo seja maior do que o seu número de elétrons de valência e de orbitais de ligação. Através do orbital metálico ocorre a ressonância não-sincronizada dos pares eletrônicos ligantes de uma posição interatômica para outra, pelo salto de um elétron, de um átomo para um átomo adjacente, o que conferia uma grande estabilização do metal pela energia de ressonância resultando nas propriedades metálicas características [124]. Levando em consideração que na maioria dos cristais o número de posições possíveis para as ligações químicas supera o número de ligações realizadas, os elétrons precisam ser compartilhados entre os átomos vizinhos a fim de que todas as posições recebam em algum momento estas ligações, ou seja, as ligações originadas das interações eletrônicas ressoam entre as posições disponíveis, desde que estas sejam maiores do que o número de ligações. Podemos dessa forma afirmar que a RVB enquadra-se num campo teórico que explica o movimento dos elétrons num cristal, sendo analisada como uma transferência de ligação química. Assim, para a

formação da ligação, ocorre a participação dos elétrons mais externos (ou a maior parte deles) *s* e *p*, bem como os elétrons dos orbitais *d* nos elementos de transição.

Para explicar sua teoria, Pauling utilizou o lítio como exemplo, afirmando que cada átomo tem um elétron de valência, permitindo a formação de um par eletrônico ligante para cada par de átomos. Essas ligações movimentam-se entre as posições alternativas, principalmente nas oito posições entre cada átomo e seus oito ligantes mais próximos. Se cada átomo for obrigado a permanecer neutro pela retenção de seu elétron de valência, ocorre uma estabilização relativamente pequena através da ressonância da ligação sincronizada, análoga à molécula do benzeno [124]. Esta representação pode ser visualizada na figura 11.



Figura 11. Ressonância sincronizada, adaptada da ref.[124].

A ressonância sincronizada é possível porque existem 4 posições e apenas 2 ligações, permitindo que estas possam mudar de posição de forma harmonicamente sincronizada, sem ocorrer a separação de cargas, característico do estado isolante. Entretanto, podemos obter uma estabilização muito maior, com uma separação de cargas, descrevendo dessa forma o estado condutor, através da ressonância não-sincronizada, que envolve o uso de um orbital adicional do átomo, como esquematicamente descrita na figura 12.



Figura 12. Ressonância não-sincronizada, adaptada da ref.[124].

Na ressonância não-sincronizada, existe uma certa independência no movimento das ligações. Pelo fato do lítio possuir um orbital extra (orbital metálico), um elétron “salta” de um átomo para outro produzindo Li^+ e Li^- . Este orbital metálico, permite que o número de coordenação de um átomo seja maior do que o seu número de elétrons de valência e de orbitais de ligação. É importante considerar que alguns modos de ressonância devem ter maior contribuição do que outros e que a energia resultante do uso do orbital metálico supera a energia de repulsão dos átomos adjacentes não ligados, promovendo uma maior estabilidade para o sistema. Vale ressaltar que para um determinado átomo aumentar o número de ligantes além do que sua valência permite, não é necessário que ele possua um orbital extra. Basta que ele esteja cercado por átomos que possuam tal orbital, permitindo que a ligação deste átomo central que não possui o orbital metálico, possa ressoar entre as posições alternativas [124]–[126].

É notória, portanto, a contribuição da RVB no entendimento das propriedades metálicas, principalmente às relacionadas com o aumento da capacidade de realização de ligações químicas, derivadas da possibilidade da existência do orbital metálico, sem a exclusão da Teoria do Orbital Molecular, ou seja, são teorias complementares. Nesse sentido, além das ligações realizadas entre os átomos de paládio dentro de sua estrutura cristalina normal, entendidas corriqueiramente através de suas valências usuais, a sua capacidade em absorver grande quantidade de hidrogênio, ou seja, realizar mais ligações do que o previsto, pode ser entendida através da RVB, na medida em que ocorre

transferência eletrônica bidirecional entre os átomos de paládio e os de hidrogênio adicionados sequencialmente, até a sua completa dessorção sob os efeitos de pressão e temperatura adequados.

3.3 Modelo de *Cluster*

Clusters são aglomerados atômicos finitos que possuem uma relação entre tamanho e as propriedades químicas e físicas. Nas últimas décadas, estudos teóricos e experimentais nas mais diversas áreas incluindo, química, física, biologia e engenharia, têm sido realizados, pelo fato dos *clusters* possuírem propriedades distintas, quando comparados com *bulks*, com pesquisas envolvendo propriedades catalíticas [127], [128], magnéticas [129], [130], eletrônicas [131] e óticas [132]. Nesse sentido, pode-se então afirmar que o conhecimento em nível molecular da reatividade de *clusters* é de fundamental importância para o entendimento das atividades catalíticas, promovendo o desenvolvimento de novos e eficientes materiais para as mais diversas aplicações.

Um bom modelo de cluster deve ponderar seu tamanho com a precisão do cálculo e o custo computacional. Clusters com tamanhos menores do que 10 nm têm propriedades que variam abruptamente quando pequenas variações de tamanho são realizadas. À medida que o tamanho aumenta, essas variações tendem a ficar mais uniformes, eventualmente convergindo para as propriedades do *bulk* [133]. Portanto, apesar do tamanho finito simplificar o problema a ser estudado, permitindo uma caracterização mais detalhada das reações químicas em superfície metálica, tal redução pode influenciar nas respostas obtidas, tanto teoricamente quanto experimentalmente. Porém, a insaturação das ligações nos limites do *cluster* (*dangling bonds*) conduz a uma elevação da densidade de distribuição eletrônica, causando problemas de convergência, que advém de um grande

número de estados espúrios quase degenerados, característicos de sistemas de metais de transição e da alta densidade de distribuição eletrônica na fronteira do cluster [134].

Na literatura, são descritos *clusters* dos mais variados tamanhos. Nützenadel *et al.* investigaram clusters sintetizados quimicamente, contendo de 55 a 1415 átomos de paládio e comparados com o paládio “puro” (*bulk*). As propriedades referentes à absorção de hidrogênio nestas amostras, tais como capacidade de absorção, cinética e potencial de equilíbrio variaram com o tamanho do cluster [135]. Experimentos de absorção de deutério em clusters menores que 1nm de Ni, Pt e Rh na fase gasosa, mostram que eles são capazes de absorver até 8 átomos de deutério por átomo de metal do cluster [136]. Esses resultados entram em contraste com estudos anteriores de absorção de hidrogênio em clusters com tamanhos diferentes na fase gasosa de ferro [137] e níquel [138], onde a razão $(D/M)_{\text{máx}}$ estava próximo da unidade. Pelo fato de *clusters* possuírem um alto razão superfície/volume, espera-se que suas propriedades físicas sejam dominadas pelos efeitos de superfície [139]. Christmann [140] e Behm *et al.* [42] mostraram que a solubilidade do hidrogênio é muito maior na superfície do paládio recém cortado quando comparada ao paládio do interior do material (*bulk*), chegando a uma relação $H/Pd = 1$ para a superfície e 0,6 para o paládio do interior em temperatura ambiente, concordando com a ideia de que a ocupação de sítios superficiais e subsuperficiais são energeticamente mais favoráveis do que os sítios do interior do *cluster* [42], [141]–[145]. Através de simulações de Monte Carlo, Lee *et al.* [146] demonstraram que o carregamento de hidrogênio a 300 K inicia-se na superfície do paládio, seguindo para o interior do cluster quando a relação $H/Pd = 0,65$, destacando a impossibilidade de transição de fase em clusters pequenos (500 átomos de paládio), devido aos efeitos de tamanho finito. De acordo com a Lei de Sieverts, o aumento da concentração de hidrogênio em equilíbrio na fase metálica (C_H)

requer um aumento da pressão de gás (P_{H_2}) [147]. A equação representativa está descrita abaixo:

$$C_H = K_H \sqrt{P_{H_2}} \quad (22)$$

Onde K_H é a constante para o hidrogênio e depende da temperatura.

Entre os mais variados tamanhos de *clusters* e sistemas de paládio estudados na literatura, optamos por trabalhar com o *cluster* contendo 14 átomos de paládio numa rede cúbica de face centrada, com dois parâmetros de rede considerados, representativos das estruturas α de menor concentração de hidrogênio ($H/Pd < 0,1$) e β de maior concentração de hidrogênio ($H/Pd > 0,6$), respectivamente. A razão para escolha está ancorada em estudos recentes que sugerem *clusters* pequenos para análise da adsorção e dessorção de moléculas em superfícies de metais de transição [41], [148], [149]. Nesse momento, serão apresentados os modelos de *cluster* utilizados para representar o paládio e os hidretos metálicos AlH_3 , MgH_2 , $Mg(BH_4)_2$, $Mg(BH_4)(NH_2)$ e $LiNH_2$ que foram baseados na célula unitária dos compostos obtidos por difração de raio X, bem como os procedimentos computacionais utilizados nesta Tese. A escolha desses hidretos justifica-se no fato de estarem centrados em pesquisas desenvolvidas pelo Departamento de Energia dos EUA, que tem buscado melhorias em propriedades cinéticas e termodinâmicas, através de alterações na composição desses materiais.

3.4 Nossos *Clusters*

O modelo de *cluster* padrão utilizado para os cálculos comparativos realizados nesta Tese possui 14 átomos de Paládio (Figura 13). Possui grupo espacial $Fm3m$ (Nº 225) com os

átomos de Paládio organizados numa estrutura cúbica de face centrada com dois parâmetros de rede experimentais de 3,89 Å para simular o fenômeno da adsorção na superfície do paládio (100) e absorção de um átomo de hidrogênio nos sítios tetraédrico e octaédrico, e 4,04 Å para simular a aproximação no sítio (bridge), bem como a absorção e dessorção na representação das fases α ($H/Pd \approx 0,015$) e β ($H/Pd \approx 0,7$) respectivamente [150], [151].

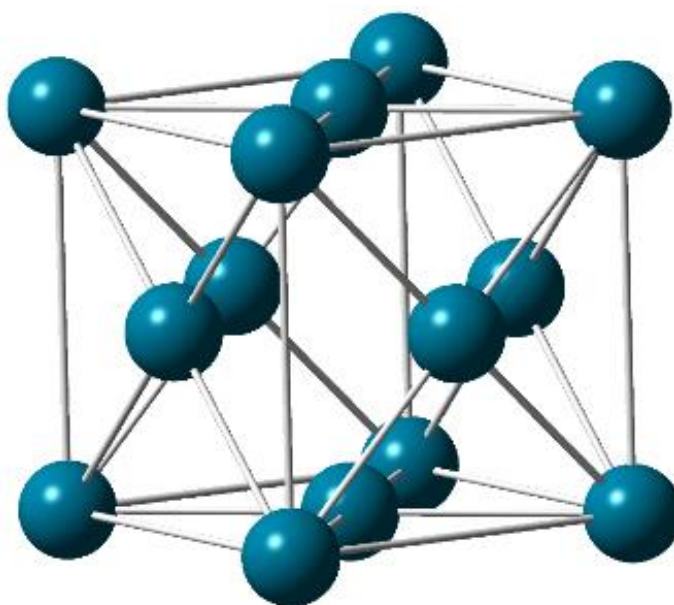
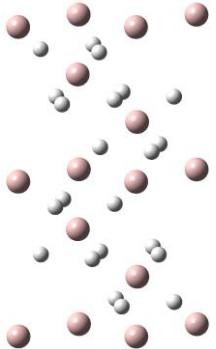
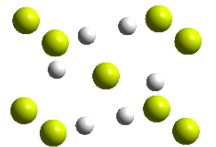
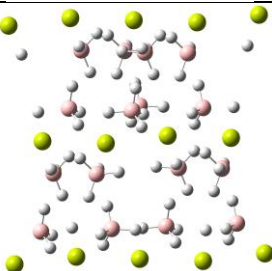
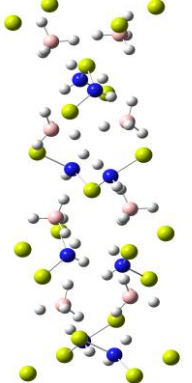
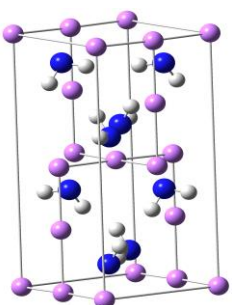


Figura 13. Cluster de Paládio.

Considerando o paládio como modelo de material para armazenamento, os *clusters* dos compostos AlH_3 , MgH_2 , $Mg(BH_4)_2$, $Mg(BH_4)(NH_2)$ e $LiNH_2$, foram construídos tomando-se como referência grupo espacial e parâmetros de rede observados na Tabela 2, obtidos por difração de raio X e construídos com o programa PowderCell.

Tabela 2. *Clusters* dos compostos AlH_3 , MgH_2 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ e LiNH_2 .

MATERIAL	CLUSTER	GRUPO ESPACIAL	a (Å)	c (Å) [ref.]
AlH_3		$R\bar{3}c$ (N° 161)	4,449	11,804 [152]
MgH_2		$P4_2/mnm$ (N° 136)	4,501	3,01 [153]
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$		$F 222$ (N° 22)	9,928	11,891 [154]
$\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$		$I4_1$ (N° 80)	5,814	20,450 [155]
LiNH_2		$I\bar{4}$ (N° 82)	5,034	10,256 [156]

Esses materiais têm sido considerados em estudos promissores para o armazenamento de hidrogênio pelo departamento de energia dos Estados Unidos da América [2].

Na adsorção da molécula de hidrogênio (fig. 14), consideramos os estados nos quais a molécula de hidrogênio encontra-se nas posições perpendicular (*on-top*) e inclinada (20°) em relação à superfície do Pd(100).



Figura 14. *Clusters* de Pd-H utilizados no estudo da adsorção da molécula de hidrogênio.

Na análise do átomo de hidrogênio colocado sobre o paládio da aresta (*on-top*) da superfície do Pd(100), variamos os ângulos em relação à superfície até alcançar o sítio bridge e posterior absorção no paládio com penetração nos sítios tetraédrico e octaédrico (fig. 15).

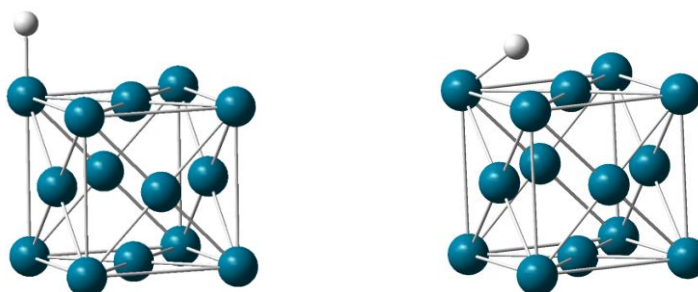


Figura 15. *Clusters* de Pd-H utilizados no estudo da adsorção do átomo de hidrogênio.

Para simular a entrada de um átomo de hidrogênio no paládio nos sítios octaédricos e tetraédricos iniciamos com o *cluster* Pd₁₄H₁, como mostrado na figura 16.



Figura 16. *Clusters* de Pd_{14}H_1 utilizados no estudo da absorção do átomo de hidrogênio.

Para simular a absorção sequencial de átomos de hidrogênio em paládio, utilizamos o *cluster* padrão com parâmetro de rede igual a 4,04 Å [151]. Nos sítios de subsuperfície octaédrica e tetraédrica iniciamos a colocação concomitante de 2, 4, 6 e 9 átomos de hidrogênio, como mostrados na figura 17.

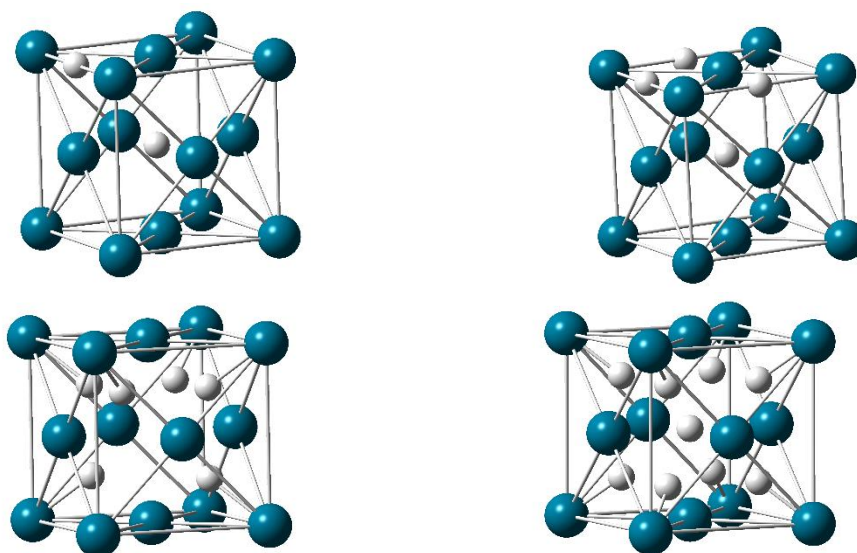


Figura 17. *Clusters* de Pd_{14}H_x ($x = 2, 4, 6$ e 9) utilizados no estudo da absorção.

Em todas as etapas da adsorção, as distâncias Pd-Pd foram mantidas constantes (3,89 Å). O procedimento para determinar os estados moleculares envolvidos no processo de adsorção da molécula de hidrogênio levando ao cluster Pd_{14}H_2 seguiu as seguintes etapas: i) Otimização da ligação Pd-H1 (Paládio da face e átomo mais próximo da superfície) e H1-H2, com a molécula de H_2 orientada perpendicularmente à superfície

metálica no sítio *on-top* do Pd(100), utilizando um comprimento de ligação H-H igual a 0,74 Å de acordo com o valor experimental [157]; ii) Cálculos single point com os comprimentos de ligação otimizados, inclinando a molécula de H₂ em relação à superfície metálica, até encontrar um mínimo de energia, mantendo Pd₁₄ fixo; iii) Otimização das ligações Pd_f-H1 e H1-H2 do estado encontrado na etapa anterior e, em seguida, repetiu-se a etapa com os novos valores de comprimento de ligação, até encontrar um estado inclinado de mais baixa energia;

Com a molécula de H₂ dissociada, o procedimento para determinar os estados moleculares envolvidos no processo de adsorção do átomo de hidrogênio no *cluster* Pd₁₄H₁ seguiu as seguintes etapas: i) Otimização da ligação entre o paládio da aresta (Pd_a) e o átomo de hidrogênio (Pd_a-H) orientado, perpendicularmente à superfície metálica na posição *on-top* do paládio (100); ii) Otimização da ligação (Pd_a-H) e do ângulo, partindo da superfície de Pd (100), até o estado inclinado sobre a sítio *bridge*. Para calcular a energia de adsorção do *cluster* Pd₁₄H₁ nas posições perpendicular inclinada e na superfície do Pd (100), utilizamos a equação abaixo baseado na ref. [158]:

$$E_{ad} = [E_{Pd_{14}} + \frac{E_{H_2}}{2}] - E_{Pd_{14}H_1} \quad (23)$$

Onde: E_{ad} representa a energia de adsorção na superfície do Pd (100); $E_{Pd_{14}}$ é a energia do *cluster* de Pd₁₄ sem o hidrogênio; $\frac{E_{H_2}}{2}$ é a metade da energia da molécula de hidrogênio e $E_{Pd_{14}H_1}$, a energia do *cluster* Pd₁₄H₁ otimizado. Para calcular a energia de absorção do *cluster* Pd₁₄H_x (x = 2, 4, 6 e 9) nos sítios subsuperficiais tetraédrica e octaédrica, utilizamos a equação abaixo baseada na ref. [40]:

$$E_{ab} = \frac{(E_{Pd_{14}H_x} - E_{Pd_{14}})}{x} - \frac{1}{2}E_{H_2} \quad (24)$$

Onde: $E_{Pd_{14}H_x}$ corresponde à energia do *cluster* otimizado com o hidrogênio (x representa o número de átomos de hidrogênio) na posição de equilíbrio de absorção na subsuperfície do paládio; $E_{Pd_{14}}$, representa a energia do *cluster*; e o último termo é a metade da energia da molécula de hidrogênio.

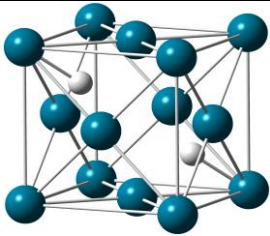
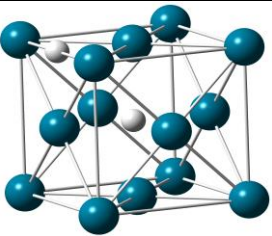
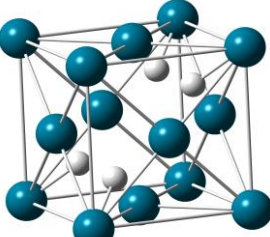
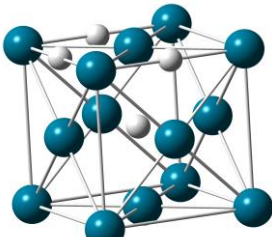
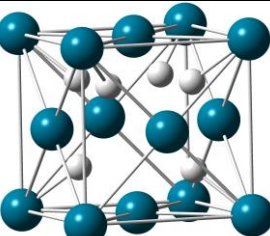
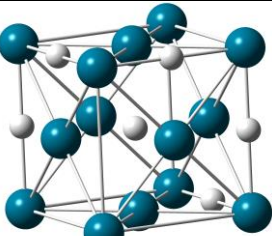
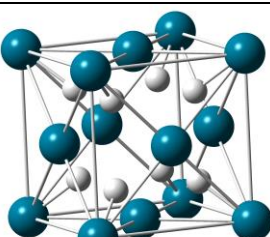
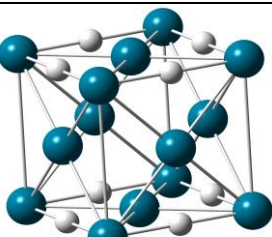
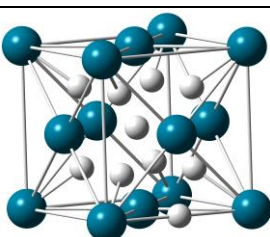
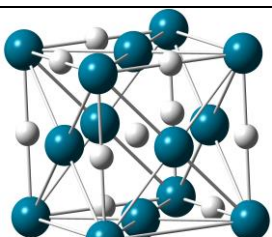
O procedimento para determinar os estados moleculares envolvidos no processo de absorção de um átomo de hidrogênio, seguiu as seguintes etapas: i) O átomo de hidrogênio foi colocado entre os átomos de paládio da aresta e face (Pd_f) da superfície $Pd(100)$, sendo otimizada a distância entre Pd_a-H-Pd_f ; ii) Em seguida, o átomo de hidrogênio foi colocado nas posições de subsuperfície tetraédrica e octaédrica, com posterior otimização; iii) A adição sucessiva de átomos de hidrogênio, foi realizada nas supracitadas posições de subsuperfície de ocupação.

Para calcular a energia de dessorção sequencial, partindo dos sítios subsuperficiais tetraédrica e octaédrica com os *clusters* expandidos (tabela 3), utilizamos a equação abaixo baseado na ref.[158]:

$$E_{DE} = E_H - \frac{(E_{Pd_{14}H_x} - E_{Pd_{14}H_{x-2}})}{2} \quad (25)$$

Onde: E_{DE} representa o limiar de energia de dessorção sequencial requerida para um átomo de hidrogênio ser dessorvido da superfície do *cluster*; E_H é a energia do átomo de hidrogênio; $E_{Pd_{14}H_x}$ e $E_{Pd_{14}H_{x-2}}$ representam as energias dos *clusters* otimizados, com os átomos de hidrogênio ocupando os sítios octaédrico e tetraédrico.

Tabela 3. *Clusters* de Pd utilizados no estudo da dessorção.

$\frac{H}{Pd}$	CLUSTERS TETRAÉDRICOS	CLUSTERS OCTAÉDRICOS
0,14		
0,28		
0,43		
0,57		
0,71		

Todos os cálculos foram realizados mantendo fixas as distâncias Pd-Pd, tanto na simulação do sistema na fase α , com menor concentração de hidrogênio (parâmetro de

rede = 3,89Å), quanto na fase β , como maior concentração de hidrogênio (parâmetro de rede = 4,04Å) baseando-se nos dados encontrados na ref. [151].

Os parâmetros teóricos: carga atômica (NBO) e energia total dos sistemas (adsorção, absorção e dessorção) dos sistemas estudados nesta Tese foram determinados a partir de cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), desenvolvida por Kohn e Sham [111], implementado no programa Gaussian 09 [159]. O funcional utilizado neste trabalho foi o B3LYP, que combina os três parâmetros de potencial de troca híbrido de Becke (B3) [113] com o Potencial de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) [114]. Este funcional divide a energia nos termos de cinética e potencial, incluindo o termo de troca e correlação da densidade eletrônica, que considera a energia de troca proveniente da antissimetria da função de onda eletrônica e da correlação eletrônica [115], [116]. Os cálculos realizados para estudo do processo de adsorção do átomo de hidrogênio na superfície do Pd (100), foram realizados com o potencial efetivo de caroço (ECP) LANL2 e o conjunto de função de base LANL2DZ (*double-zeta*) para o paládio [160], [161]. Para o hidrogênio, foram utilizados dois conjuntos de base, sendo uma de valência polarizada de correlação consistente de qualidade dupla zeta (*Correlation Consistent Polarized Valence Basis Sets of Double Zeta Qualities*) – cc-pVDZ proposto por Woon e Dunning [162] nos cálculos de energia de adsorção, absorção e dessorção.

A escolha do funcional e dos conjuntos de bases, adotados neste trabalho, foi baseada na utilização satisfatória desses métodos de cálculos na modelagem do processo de adsorção de H₂ em Pd, realizado pelo grupo comandado pelo prof. Antonio Carlos Pavão [123] e por outros grupos de pesquisa [41], [163]–[166]. Para a molécula de hidrogênio adsorvida, foi utilizado o conjunto de base AUG-cc-pV6Z, por ter sido o que mais se aproximou do valor experimental de distância de ligação H-H (0,74 Å) e frequência vibracional da molécula de hidrogênio (4401 cm⁻¹) [157].

3.5 Mecanismo para Adsorção, Absorção e Dessorção

Consideramos o modelo de cluster Pd_{14}H_1 para análise dos resultados da adsorção e penetração de um átomo de hidrogênio. Foram realizados cálculos da energia total nas posições de adsorção *top* e *bridge* do Pd(100). Todas as posições em destaque serão explicadas através do mecanismo da RBV.

Na literatura convencional, o mecanismo de adsorção de hidrogênio normalmente proposto envolve um estágio no qual a molécula de hidrogênio encontra-se paralela à superfície metálica. Entretanto, utilizando a Teoria RVB para explicar tal fenômeno, Ferreira e Pavão [123] sugerem que a adsorção da molécula de H_2 ocorre basicamente em duas etapas: na primeira, ocorre transferência eletrônica da superfície de Pd $\rightarrow$ molécula H_2 ; e na segunda ocorre transferência eletrônica da molécula $\text{H}_2 \rightarrow$ superfície de Pd. Neste processo, esses autores identificam a ocorrência de um estado de adsorção onde a molécula de H_2 encontra-se numa posição inclinada em relação à superfície. Esta explicação está representada na figura 18.

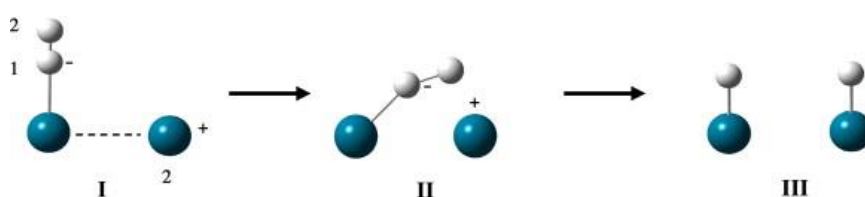


Figura 18. Mecanismo RVB da dissociação de H_2 em superfície de Pd [123].

Inicialmente, a molécula de H_2 se aproxima da superfície metálica formando uma ligação com a molécula numa orientação perpendicular. Neste processo, a ligação covalente Pd-Pd é transferida para o átomo H1 (átomo mais próximo da superfície), formando uma ligação entre a molécula e superfície. Essa nova ligação vai ocupar o orbital antiligante σ^* vazio (orbital metálico) da molécula H_2 , o que enfraquece a ligação H-H. Na segunda etapa, a molécula de H_2 adquire uma configuração inclinada em relação

à superfície a fim de favorecer a transferência da ligação H-H para o átomo Pd2. Com essa transferência de ligação, que corresponde à transferência de elétron da molécula para a superfície, forma-se uma nova ligação entre átomo H2 e Pd2. Neste processo, a neutralidade eletrônica da superfície é restaurada, como exigido num processo de catálise.

Nesta tese, o paládio foi tomado como referência por possuir uma energia de ligação adequada para um ciclo eficiente de adsorção, absorção e dessorção de hidrogênio à temperatura ambiente e pressões moderadas. O *cluster* utilizado (Pd_{14}) mostrou-se capaz de explicar, à luz da RBV, como acontece a chegada à superfície, e a posterior penetração nos sítios subsuperficiais de absorção, tetraédrico e octaédrico. Para a análise do fenômeno da absorção, iremos considerar os *clusters* com 1, 2, 4, 6 e 9 átomos de hidrogênio. Essas quantidades de hidrogênio referem-se às simulações das fases α (Pd_{14}H_1), fase intermediária ($\alpha + \beta$) com 2, 4, e 6 átomos de hidrogênio e a fase β , com uma relação H/Pd = 0,64. Na dessorção, os *clusters* estudados continham 2, 4, 6, 8 e 10 átomos de hidrogênio ocupando os sítios subsuperficiais supracitados. A justificativa para a escolha dessas quantidades de átomos de hidrogênio para a dessorção fundamentam-se na equação 25, na qual calcula a dessorção pela inclusão do termo $E_{\text{Pd}_{14}\text{H}_x} - E_{\text{Pd}_{14}\text{H}_{x-2}}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, iremos sugerir um mecanismo para os fenômenos de adsorção, absorção e dessorção, através da Teoria RVB, bem como apresentarmos um estudo comparativo das energias de absorção e dessorção do paládio com os hidretos metálicos AlH_3 , MgH_2 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ e LiNH_2 que estão sendo atualmente estudados pelo DOE para o armazenamento de hidrogênio. Mostraremos também que um aperfeiçoamento no armazenamento de hidrogênio pode ser obtido com dopagens utilizando metais de transição. Além disso, faremos um estudo dos modos vibracionais envolvidos no processo de adsorção e absorção de hidrogênio em paládio.

4.1 Mecanismo de Adsorção e Absorção no *cluster* Pd_{14}H_1

Após a adsorção e posterior dissociação da molécula de H_2 na superfície de paládio, inicia-se o processo de entrada dos átomos de hidrogênio para o interior do *cluster*, ocupando dois possíveis sítios subsuperficiais de absorção: octaédrico e tetraédrico, mostrados na figura 19.

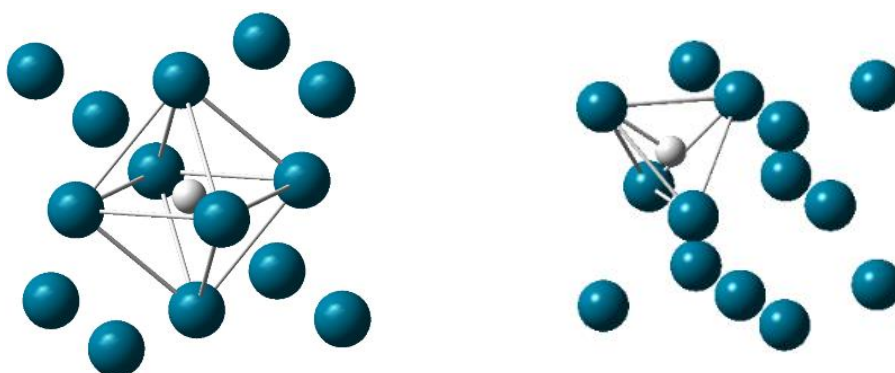


Figura 19. Sítios subsuperficiais de absorção: octaédrico e tetraédrico.

As etapas do processo estão representadas na figura 20.

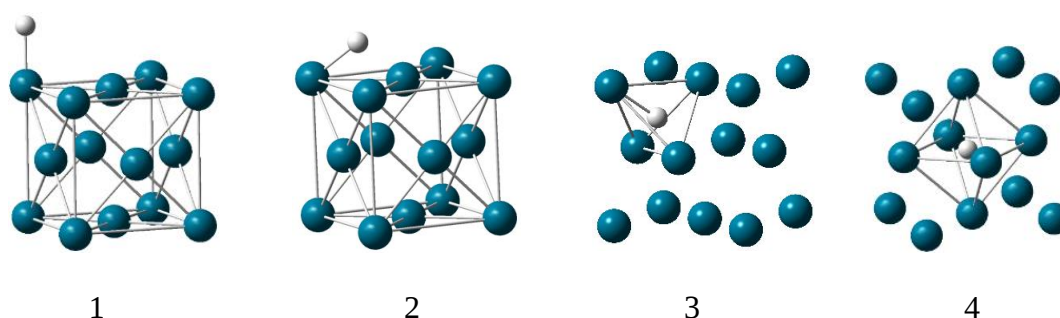


Figura 20. Etapas de adsorção e absorção no cluster Pd₁₄H₁.

Podemos expandir a ideia da adsorção publicada por Ferreira e Pavão [123] para entendermos o processo de entrada de um átomo de hidrogênio no *cluster* de Pd₁₄, através das seguintes etapas:

Etapas 1: o átomo de hidrogênio se liga em posição *top* na superfície do Pd(100) (distância Pd-H otimizada);

Etapas 2: transferência eletrônica da superfície do Pd(100) para o átomo de hidrogênio. Após otimização da geometria, obtém-se o H no sítio *bridge*, com um ângulo de 36° em relação à superfície do Pd(100);

Etapas 3: o átomo de hidrogênio realiza transferência eletrônica para o paládio central da face (Pd_f) da superfície do Pd(100);

Etapas 4: por último, ocorre a entrada do átomo de hidrogênio em um dos possíveis sítios de absorção (tetraédrico ou octaédrico).

Os estados moleculares, desde a adsorção do hidrogênio até a penetração dos sítios subsuperficiais tetraédrico e octaédrico estão mostrados na Figura 21.

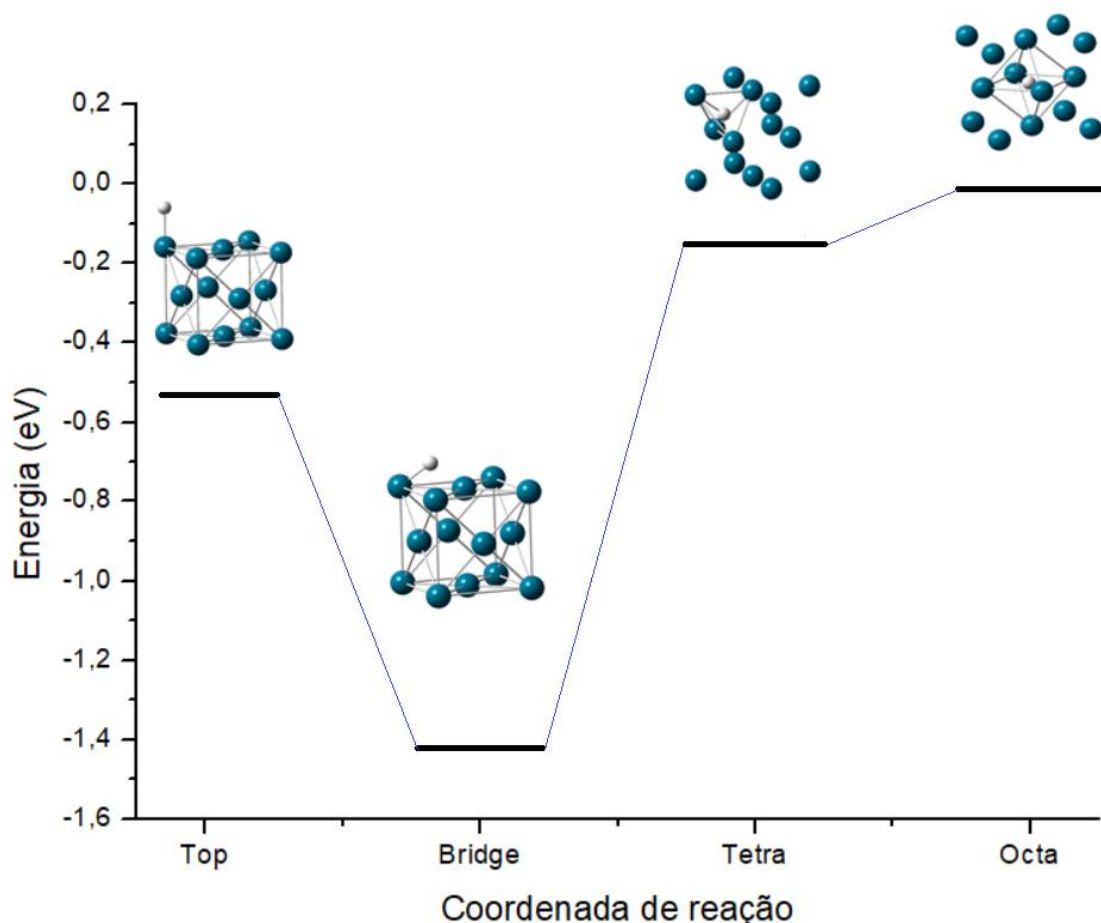


Figura 21. Energia relativa para os diferentes sítios de ocupação do Hidrogênio.

O processo se inicia com um átomo de hidrogênio adsorvido na posição *top* da superfície de paládio [123]. Depois de atingir um estado estável de adsorção bem próximo à superfície, o hidrogênio se move para dentro do cristal ocupando um dos possíveis sítios de absorção, tetraédrica ou octaédrica. Um diagrama de energia desses estados na fase α , de menor concentração de hidrogênio, é mostrado na figura 21.

A Fig. 21 mostra que existe um estado de pré-absorção bastante estável no sítio superficial *bridge* com energia 0,89 eV abaixo da adsorção *top*. Na adsorção *top*, a distância à superfície é de 1,51 Å, enquanto neste sítio *bridge* diminui para 0,99 Å. Assim, existe uma barreira de energia para que o hidrogênio continue sua trajetória para o interior do *cluster*, indicando que sem o aumento da pressão, a tendência do hidrogênio é

permanecer adsorvido nos sítios próximos à superfície. Isso concorda com a lei de Sieverts $C_H = K_H \sqrt{P_{H_2}}$, (K_H é a constante para o hidrogênio), na qual o aumento da concentração de hidrogênio em equilíbrio na fase metálica (C_H) requer um aumento da pressão de gás (P_{H_2}) [147]. Um resultado semelhante foi obtido por Sakong et al. usando o método Nudged Elastic-Band (NEB) para encontrar caminhos de energia mínima e barreiras de ativação [97]. De fato, os experimentos com LEED (Low-energy electron diffraction), a espectroscopia de dessorção térmica e as medidas de potencial de contato mostram que a ocupação de sítios superficiais é energeticamente mais favorável do que os sítios do interior do cristal [141]. Senftles *et al.*, utilizando uma rede de paládio expandida e a aproximação do gradiente generalizado (GGA), obtiveram que a ocupação do sítio octaédrico é ligeiramente mais estável (0,11 eV) do que a ocupação tetraédrica [98]. Entretanto, os cálculos DFT em cluster de 14 átomos aqui realizados mostram que a ocupação tetraédrica é 0,50 eV mais estável do que a ocupação octaédrica com a rede não expandida, uma diferença que é reduzida para 0,14 eV com a expansão da rede. Um resultado semelhante é obtido quando usamos clusters de Pd_4H e Pd_6H numa representação limite da absorção nos sítios tetraédrico e octaédrico, sendo a ocupação tetraédrica a mais estável, com uma diferença de 0,66 eV.

A queda de energia do estado perpendicular (*top*) inicial para o inclinado (*bridge*), pode ser explicado através do fortalecimento da ligação Pd_a-H , que passou de uma distância de 1,770 Å antes da otimização, para 1,514 Å após otimização do estado perpendicular (*top*). Comparando os valores das energias de ligação dos estados perpendicular (0,53 eV) e inclinado (1,42 eV), percebe-se que a geometria de adsorção na posição inclinada (*bridge*) com ângulo de 36° com relação à superfície Pd(100), é a geometria mais estável. Vale ressaltar que a energia de adsorção calculada no estado perpendicular (*top*) de 0,53 eV encontra-se próxima do valor experimental (0,45 eV), obtido por LEED (Low-energy

electron diffraction), espectroscopia de dessorção térmica e medidas de potencial de contato [31], [45], [158].

Na simulação da penetração do átomo de hidrogênio em membranas, Karellas et al. [102] afirmam que o hidrogênio é ionizado após a penetração no paládio. Os resultados aqui realizados mostram que na verdade, há um processo de perda e ganho de elétrons, quebrando e formando ligações químicas, continuamente, dentro do *cluster* durante a difusão dos átomos de hidrogênio. Esse processo de transferência de elétron é explicado pela teoria RVB como ressonâncias não-sincronizadas, quando as ligações químicas são transferidas de um átomo a outro levando à separação de cargas [123], [124]. Analisando as cargas atômicas NBO (população do orbital natural) envolvidas nessa passagem (*on-top* $\rightarrow$ *bridge*) e aplicando a RVB nos dados da tabela 4, percebe-se que o paládio da aresta (Pd_a) realizou transferência de elétron para o átomo de hidrogênio ($0,101 \rightarrow 0,026$), sendo explicado pelo aumento de sua carga positiva ($0,145 \rightarrow 0,217$), e para o paládio central da face (Pd_f) que ficou mais negativo ($-0,417 \rightarrow -0,533$). Quando passamos do ângulo de 40° para o de 36° , observa-se um comportamento recíproco com transferência de elétron do átomo de hidrogênio para os átomos de paládio da face e da aresta, possivelmente para ocupação dos orbitais vazios 5d de cada paládio (orbital metálico), momento em que atinge-se a condição de energia mínima e máximo comprimento de ligação ($1,662 \text{ \AA}$). Para a ocupação do sítio subsuperficial tetraédrico, o átomo de paládio Pd_f transfere elétron para o átomo de hidrogênio ($0,026 \rightarrow -0,057$). Para a ocupação do sítio subsuperficial octaédrico, o átomo de hidrogênio realiza transferência de elétron para o átomo de Pd_f , como podemos observar na tabela 4 abaixo:

Tabela 4. Ângulo da superfície do Pd(100) com o átomo de hidrogênio/Sítios de ocupação, energia total em (a.u.), distância Pd_a-H dos estados do átomo de hidrogênio de 90° a 36° do cluster Pd₁₄ e cargas atômicas (NBO) (Pd: LANL2DZ; H: cc-pVDZ).

Ângulos Pd(100) H/Sítios de Ocupação	Energia Total (a.u.)	d (Pd _a -H) (Å)	qPd _a	qH	qPd _f
90°	-1775,24215211	1,514	0,145	0,101	-0,417
80°	-1775,24215536	1,515	0,139	0,102	-0,453
70°	-1775,23843054	1,525	0,136	0,082	-0,431
60°	-1775,25802955	1,536	0,161	0,078	-0,480
50°	-1775,26270535	1,568	0,179	0,051	-0,525
40°	-1775,27325237	1,632	0,223	0,023	-0,505
36° (bridge)	-1775,27502076	1,662	0,217	0,026	-0,533
TETRAÉDRICA	-1775,23726923	1,601	0,206	-0,057	-0,343
OCTAÉDRICA	-1775,22255042	3,369	0,262	0,128	-0,362

Pensando na possibilidade de migração do sítio tetraédrico para o octaédrico, poderíamos sugerir que esse caminho, apesar de energeticamente não ser muito favorável, teria uma chance de ser explicado através da transferência eletrônica do átomo de hidrogênio, com redução de sua carga negativa (-0,057 → 0,128) para o Pd_f com aumento de sua carga negativa (-0,343 → -0,362). Essa transferência eletrônica do átomo de hidrogênio na posição tetraédrica para a octaédrica poderia se configurar como o momento de maior tendência de perda de elétron do átomo de hidrogênio, transformando-o em um próton (H⁺), justificando um aumento da energia quando comparamos essa mudança de posição tetraédrica para octaédrica. Uma outra provável justificativa para a elevação da energia do sítio tetraédrico para o octaédrico com uma relação H/Pd = 0,07, refere-se ao fato de termos calculado a energia total com o parâmetro de rede experimental do paládio de 3,89 Å, sem considerar os diferentes percentuais de expansão quando ocorre as ocupações das referidas regiões [40].

Vale ressaltar que de acordo com a Lei de Sieverts, em baixas concentrações, a solubilidade do hidrogênio depende de sua pressão. Dessa forma, apesar de

energeticamente não favorável, a passagem do estado inclinado (*bridge*) para posterior penetração, acontece com aumento da pressão do sistema. Assim, o aumento de energia existente entre os estados supracitados é compensado por esse aumento da pressão, de maneira a fornecer a energia inicial necessária para o átomo de hidrogênio alcançar os sítios subsuperficiais octaédrico e tetraédrico, como mostrado na figura 22.

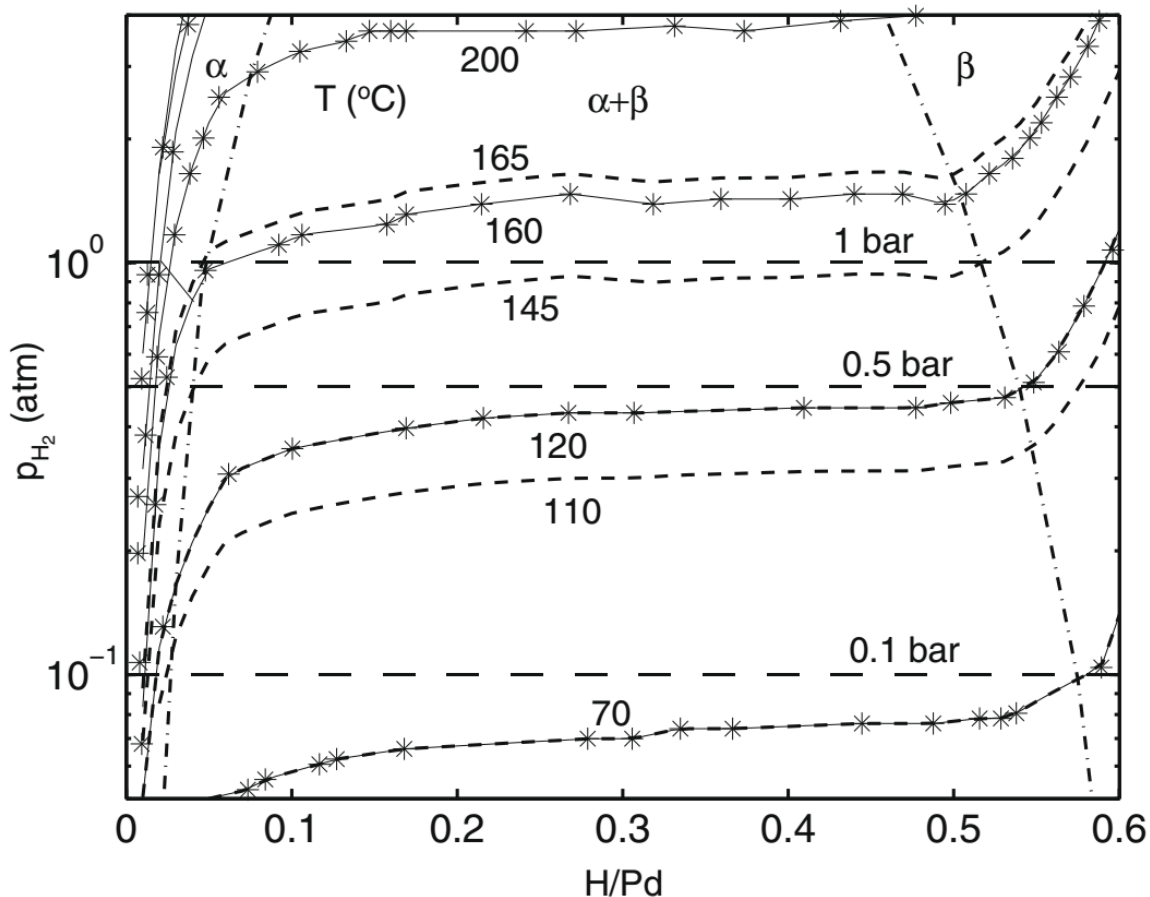


Figura 22. Pressão de equilíbrio de hidrogênio como uma função da razão H/Pd [39].

4.2 Mecanismo de absorção no *cluster* Pd₁₄H_x

Os átomos de hidrogênio foram colocados nas duas possíveis posições de ocupação subsuperficiais octaédrica e tetraédrica e calculamos as energias de absorção mais favoráveis para diferentes concentrações de hidrogênio mostradas na Fig. 23. Os resultados foram obtidos pela otimização das posições de hidrogênio.

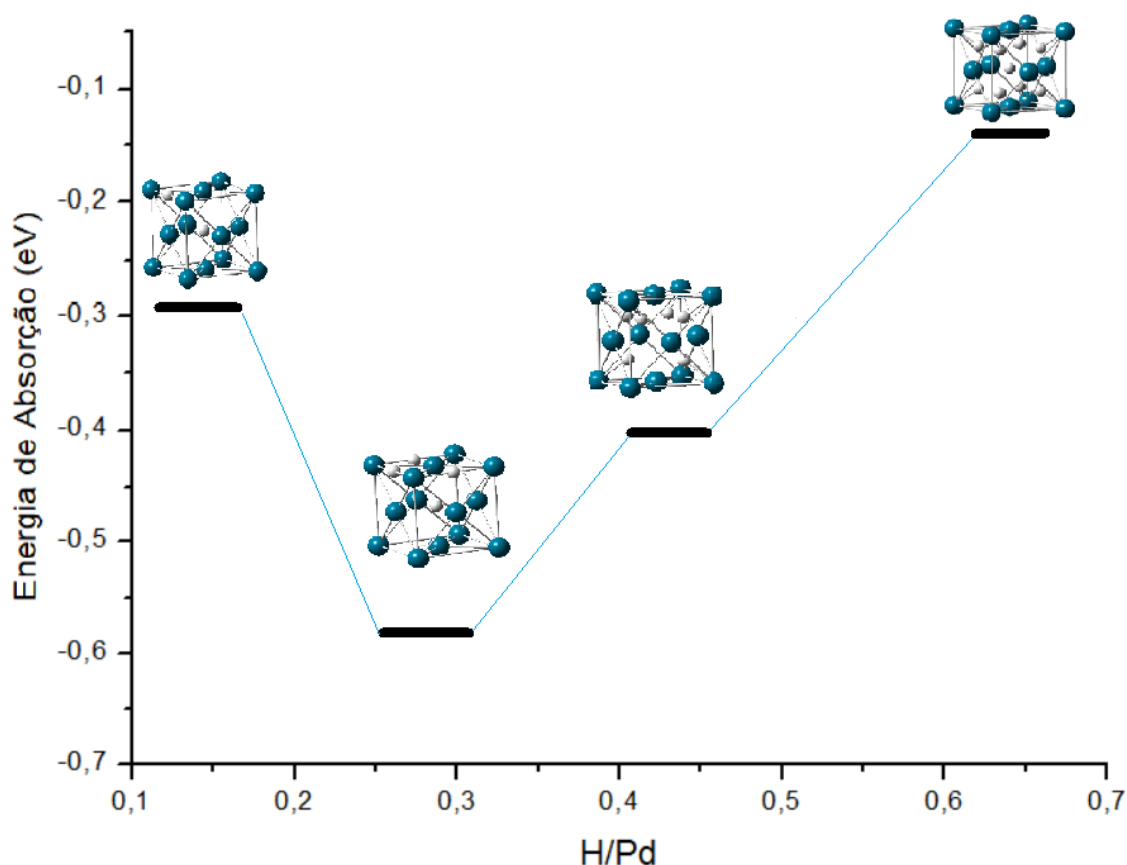


Figura 23. Energia de absorção versus relação H/Pd.

A Fig. 23 mostra que a ocupação com $H/Pd \sim 0,3$ é energeticamente favorável, indicando ser a proporção mais apropriada para a absorção, o que está de acordo com o diagrama de fases de Pd-H [151], e que a ocupação na fase β ($H/Pd > 0,6$) demanda mais energia, como anteriormente comentada. Para entendermos o que acontece, poderíamos imaginar da seguinte forma: inicialmente ocorre a ocupação dos sítios octaédricos na correspondente fase α (diluída), para em seguida, com o aumento da concentração de hidrogênio, iniciar a ocupação tetraédrica, correspondendo à fase β . Para alcançar essa fase, é necessário um aumento de pressão de hidrogênio, o que consequentemente explica a maior demanda energética. Esse resultado pode ser atribuído a uma maior intensidade das forças repulsivas, quando os átomos de hidrogênio ocupam os sítios octaédricos, enquanto nos sítios tetraédricos ocorre possivelmente uma prevalência da expansão do

parâmetro de rede sobre as forças repulsivas, promovendo melhor acomodação dos átomos de hidrogênio quando o sistema alcança a fase β .

Estas conclusões se adequam ao modelo RVB, utilizado para explicar a entrada de um átomo de hidrogênio no cluster de Pd_{14} , bem como no entendimento do processo de absorção sequencial, já que possivelmente, na região tetraédrica deve existir maior disposição espacial para a realização de um maior número de ligações entre os átomos de hidrogênio e o orbital metálico dos átomos de paládio do *cluster*, possibilitando um aumento sequencial na estabilidade da estrutura final, respeitando as devidas condições de pressão de gás e temperatura do sistema.

4.3 Mecanismo de Dessorção

Buscando um entendimento do processo de dessorção através da Teoria RVB, faremos uma analogia com o mecanismo proposto por Karellas et al.[102] para membrana de paládio. Em seguida, serão apresentadas as energias de dessorção calculadas.

Considerando uma redução na pressão de H_2 e o aumento da temperatura, os átomos de hidrogênio passariam pelo processo inverso, ou seja, a dessorção das moléculas de hidrogênio. Este processo seria iniciado no momento em que o próton (H^+), após transferência eletrônica para o orbital metálico do paládio, novamente receberia o elétron parcialmente perdido para o *cluster*, transformando-se em hidrogênio monoatômico novamente (H). Em seguida, o átomo de hidrogênio seria recombinado com outro, originando hidrogênio molecular (H_2), sendo então dessorvido do paládio.

O cálculo da energia de dessorção [eq. (25)], que difere do cálculo da energia de adsorção, envolveu *clusters* expandidos, com parâmetro de rede 4,04 Å, contendo 2, 4, 6, 8 e 10 átomos de hidrogênio, ocupando inicialmente os sítios octaédricos e tetraédricos,

antes da otimização, seguindo o padrão descrito na literatura [40]. Esses dados encontram-se na tabela 5.

$$E_{DE} = E_H - \frac{(E_{Pd_{14}H_x} - E_{Pd_{14}H_{x-2}})}{2} \quad (25)$$

Tabela 5. Energias de dessorção (eV/H) para *clusters* expandidos ($a = 4,04 \text{ \AA}$), simulando as fases α e β .

CLUSTER	ΔE_{DE} (Sítios Octaédricos)	ΔE_{DE} (Sítios Tetraédricos)
Pd₁₄H₂	2,617	2,563
Pd₁₄H₄	3,223	2,788
Pd₁₄H₆	3,184	2,821
Pd₁₄H₈	3,445	2,837
Pd₁₄H₁₀	2,142	2,757

A Tabela 5 mostra que o aumento da concentração de hidrogênio leva a uma maior energia de dessorção em ambos os sítios subsuperficiais, embora haja uma pequena diminuição na fase β ($H/Pd = 0,71$). Essa energia crescente de dessorção na fase α é devido ao aumento das barreiras de difusão com o aumento da concentração de hidrogênio [98]. Esses resultados são muito próximos aos valores teóricos encontrados na literatura, variando de 2,29 a 2,90 eV [158], indicando que o modelo de *cluster* de paládio, bem como as ferramentas de cálculo de DFT aqui empregadas, reproduzem bem as principais características de armazenamento no paládio. Sabendo que a energia de dessorção corresponde à afinidade pelo hidrogênio [41], esses dados reforçam a ideia de que a ocupação dos sítios tetraédricos são mais favoráveis energeticamente do que os octaédricos, quando se aumenta a concentração de hidrogênio, necessitando de uma maior

energia de dessorção para a retirada dos átomos de hidrogênio, sendo confirmada pelo valor de 2,757 eV, comparado ao 2,142 eV do octaédrico.

4.4 Absorção e dessorção de hidrogênio em paládio e nos hidretos metálicos

Tomando os resultados do paládio como referência por possuir uma energia de ligação adequada para um ciclo eficiente de adsorção, absorção e dessorção de hidrogênio à temperatura ambiente e pressões moderadas, foram analisadas as energias de absorção e dessorção de alguns materiais promissores estudados pelo DOE [2]. Como objetivos a serem alcançados para 2020, o Escritório de Tecnologias de Células de combustível (FCTO: Fuel Cell Technologies Office) tem desenvolvido sistemas de armazenamento de hidrogênio que permita um veículo percorrer mais de 300 milhas (cerca de 482,8 Km), ao mesmo tempo em que atende aos requisitos de custo, segurança e desempenho. As metas específicas incluem baixa temperatura de absorção/dessorção perto das condições-ambiente, elevadas densidades gravimétrica ($0,055 \text{ Kg H}_2 / \text{Kg do sistema}$) e volumétrica ($0,040 \text{ Kg H}_2 / \text{L do sistema}$), 1500 ciclos de vida, tempo de carregamento para um sistema com uma capacidade de 5 kg de 3,3 min, boa resistência à oxidação; reversibilidade e capacidade cíclica, reatividade e cinética rápida, bem como estabilidade termodinâmica moderada e um custo de US\$ 10/kWh (US\$ 333/kg de capacidade de hidrogênio armazenada)[2]. As energias de absorção (eq. 24) e dessorção (eq. 25) do paládio e dos hidretos AlH_3 , MgH_2 , $\text{Mg(BH}_4)_2$, $\text{Mg(BH}_4)(\text{NH}_2)$ e LiNH_2 são mostrados na figura 24.

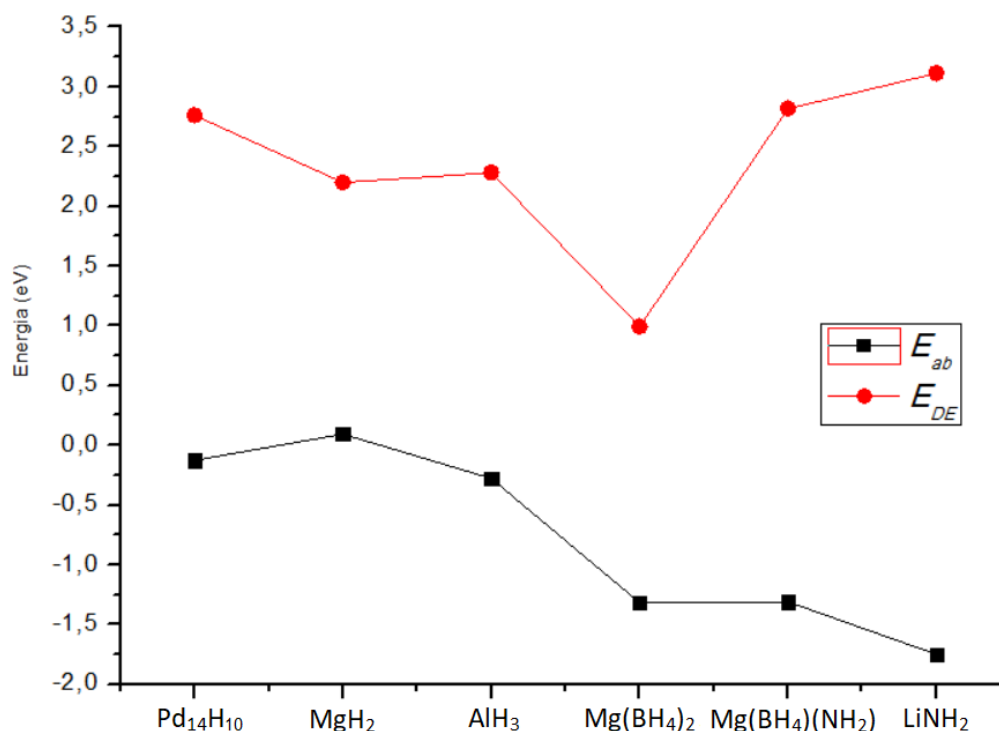


Figura 24. Energias de absorção e dessorção dos materiais investigados.

Os hidretos de Mg e Al são bastante parecidos com o paládio, sendo que o AlH_3 tem melhor energia de absorção entre os dois hidretos. Os hidretos complexos contendo tetra-hidrobórato (BH_4^-) e amideto (NH_2^-) apresentam melhores características na absorção e na dessorção quando comparados ao paládio. Numa comparação geral, o $Mg(BH_4)_2$ é o que apresenta os melhores valores para absorção e dessorção. A fig. 24 mostra que o $LiNH_2$ apresenta a melhor energia de absorção, porém tem a maior energia de dessorção entre os materiais estudados, coerente com o fato de que apresenta limitações cinéticas nesse processo [167]. Uma grande dificuldade para o uso de materiais mais leves e mais baratos refere-se à capacidade de liberar hidrogênio, uma vez que a ligação formada entre hidrogênio e metais, como lítio, magnésio e alumínio é relativamente estável. Porém, os resultados DFT indicam que pode-se conseguir uma desestabilização da ligação Mg-H após a adição de B e N. Mesmo assim podem ocorrer algumas dificuldades cinéticas e ou termodinâmicas [168], bem como a formação de

intermediários indesejáveis são observados nestes compostos. Uma opção para facilitar a dessorção nestes materiais é a adição de elementos como Ti, Zr, Hf, V, Nb e Ta [169], entre outros, de modo que a capacidade de absorção de hidrogênio seja mantida em níveis aceitáveis e sua dessorção seja facilitada pelo enfraquecimento da ligação entre o hidrogênio e o metal. Utilizando o caso do MgH_2 , podemos mostrar como a adição de elementos químicos apropriados pode melhorar sua capacidade de liberação de hidrogênio. Uma substituição isomórfica do Mg central com metais de transição neste composto é mostrada na Fig. 25.

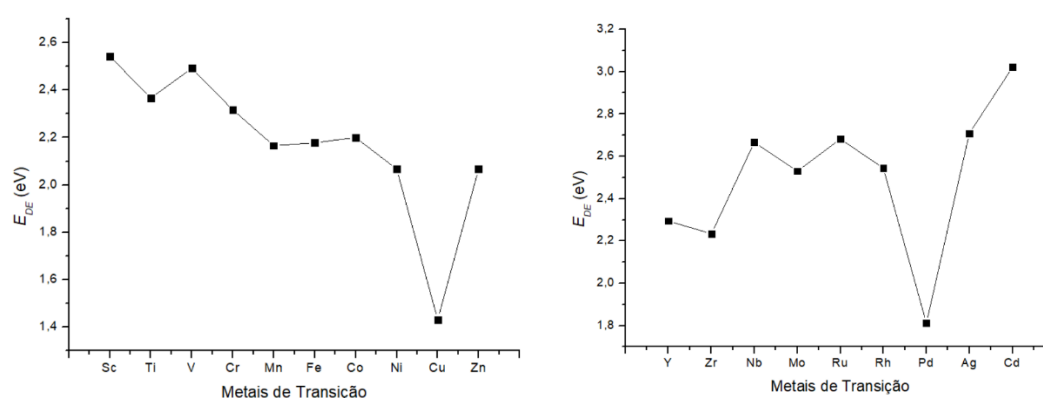


Figura 25. Energia de dessorção dos clusters MgH_2 monosubstituídos por metais de transição.

Os resultados indicam que o doping do MgH_2 com Cu e Pd conduz aos valores mais baixos de energia de dessorção, 1,43 eV e 1,81 eV, respectivamente, quando comparado com a energia de dessorção do MgH_2 de 2,20 eV. De fato, existe uma relação entre o valor da energia de dessorção e o enfraquecimento da ligação Mg-H [17]. No MgH_2 puro, o H tem uma carga média de (-0,603), mas essa carga negativa diminui após a adição de um metal de transição. Observa-se que Cu e Pd deixam as cargas de H em -0.420 e -0.267, respectivamente. Isto está de acordo com o fato de que esses elementos têm valores mais elevados de eletronegatividade na escala de Pauling (Cu = 1,9 e Pd =

2,2) quando comparados ao Mg. Portanto, a redução da energia de dessorção ocorre com transferência de carga do H para metal de transição, tornando a ligação Mg-H menos iônica e, portanto, mais frágil. Da mesma forma, a substituição de Al por Cu e Pd em AlH_3 diminui a energia de dessorção de 2,28 eV para 1,88 eV e 1,55 eV, respectivamente.

4.5 Análise das Frequências Vibracionais

Na análise das frequências vibracionais do hidrogênio em Paládio, comparamos os nossos resultados teóricos com os experimentais, tomando o cuidado de considerar as diferentes técnicas utilizadas para caracterização de espécies adsorvidas e absorvidas, dentre elas destacam-se a espectroscopia de perda de energia eletrônica ou HREELS (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*), com informações específicas apenas para a superfície e o espalhamento inelástico incoerente de nêutrons ou IINS (*Incoherent Inelastic Neutron Scattering*), que produz dados importantes sobre a posição de átomos mais leves como o hidrogênio. Inicialmente, iremos mostrar os resultados da adsorção da molécula de hidrogênio na superfície do Pd(100) e em seguida com os átomos de hidrogênio quimissorvidos, ou seja, já dissociados e ligados ao paládio.

Embora a imagem da molécula de H_2 se aproximando da superfície de numa posição paralela tenha sido bastante difundida, Ferreira e Pavão [123], por meio de cálculos químico-quânticos, propuseram um mecanismo para adsorção de H_2 em Pd onde a molécula está inclinada em relação à superfície. Nossos cálculos com a molécula interagindo com o cluster Pd_{14} estão de acordo com essa interpretação. A Tabela 6 apresenta uma comparação das frequências vibracionais, além de outros parâmetros, para os estados de adsorção com a molécula perpendicular e inclinada em relação à superfície. Distâncias e ângulos de ligação foram otimizados.

Tabela 6: Parâmetros dos estados perpendicular e inclinado do sistema Pd₁₄H₂.

ESTADO	Ângulo	d(Pd-H ₁) (Å)	qPd (e)	qH ₁ (e)	qH ₂ (e)	E _{ad} (eV)	νPd-H (cm ⁻¹)
Perpendicular	90°	1,848	-0,490	-0,073	+0,130	0,22	537
Inclinado	20°	1,744	-0,600	-0,003	+0,129	0,52	989

A frequência em 537 cm⁻¹ para a adsorção *ontop* da molécula de hidrogênio perpendicular à superfície de Pd(100) é muito próxima do valor obtido por Nyberg e Tengstal usando LEED (516 cm⁻¹) [170] (fig.26).

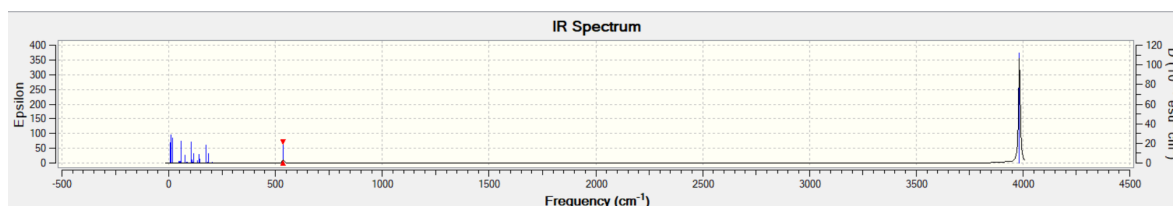


Figura 26. Espectro vibracional para adsorção *ontop*, indicado pelas setas vermelhas (537 cm⁻¹).

O modo vibracional de 989 cm⁻¹ refere-se a uma vibração Pd-H com a molécula de H₂ na posição inclinada (20°). Esse resultado concorda com o valor encontrado por Conrad et al. [171] através da técnica de HREELS, que foi de 1000 cm⁻¹ para a vibração do hidrogênio ligado a um sítio threefold hollow no Pd(111) (fig. 27).

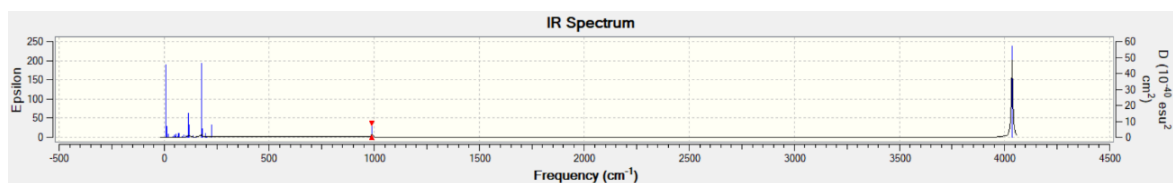


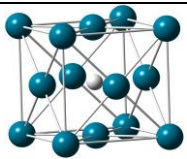
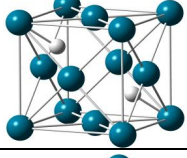
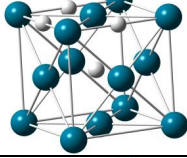
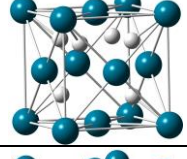
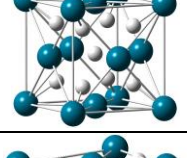
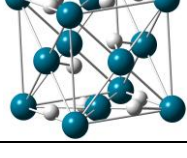
Figura 27. Espectro vibracional para da molécula de H₂ na posição inclinada, indicado pelas setas vermelhas (989 cm⁻¹).

A Tabela 6 mostra ainda que quando a molécula se inclina, ocorre transferência de elétron da molécula de H₂ para o metal com a consequente estabilização deste estado de

adsorção. Essa transferência eletrônica pode ser explicada através da teoria RVB como ressonâncias não sincronizadas das ligações químicas [123], [124]. Ao quebrar e formar ligações químicas, $\text{Pd} - \text{H} \dots \text{Pd} - \text{H} \rightarrow \text{Pd} + \dots \text{H} - \text{Pd} - \text{H}$, uma carga elétrica é transferida de um átomo para outro no cristal. Essas ressonâncias não sincronizadas envolvendo hidrogênio são adicionadas às ressonâncias que já existem no estado condutor do paládio. Então, por meio da energia de ressonância e separação de carga, há estabilização dos estados adsorvidos. A energia de adsorção com a molécula inclinada é maior (0,52 eV) do que a adsorção perpendicular (0,22 eV), relativamente próxima do valor experimental (0.45 eV) obtido por Conrad *et al.* através da técnica de LEED [45]. Assim, no processo de adsorção, inicialmente a molécula se liga à superfície na posição perpendicular e posteriormente se inclina em direção à superfície, enfraquecendo a ligação H-H e tornando a ligação Pd-H mais forte. Os parâmetros distância H-H = 0,74166 Å e frequência = 4417 cm^{-1} calculados para a molécula de hidrogênio, estão em concordância com os dados experimentais ($d_{\text{H-H}} = 0,74130$ Å e frequência vibracional = 4401 cm^{-1}) [157]. A análise das E_{ads} dos estados perpendicular e inclinado sugere que ambos os sistemas são mais estáveis do que cluster de Pd e a molécula de hidrogênio isolados, ou seja, a adsorção é favorável energeticamente. Contudo, verifica-se que o estado inclinado é mais estável do que o perpendicular, indicando que de fato após a aproximação da molécula em relação à superfície, o sistema tenderá para um estado inclinado de menor energia.

A Tabela 7 apresenta as frequências vibracionais calculadas para estados de absorção representado pelo sistema Pd_{14}H_x ($x = 1, 2, 4, 6, 9$ e 10), nos quais os átomos de hidrogênio foram colocados nos sítios tetraédricos (T) e octaédricos (O) e os valores experimentais encontrados na literatura determinados por duas técnicas, INS e HREELS.

Tabela 7: Frequências e modos vibracionais dos estados de absorção.

Cluster	H/Pd	Calculada (cm ⁻¹)	Experimental (cm ⁻¹)	Modo Vibracional
	0,07	573	549±15 [172]	H oscilando entre os sítios subsuperficiais O e T na fase α .
	0,14	833 873	823±15 [172]	Movimentos simétricos dentro dos sítios tetraédricos.
	0,28	827 807	823±15 [172]	Vibração em paralelo de H no sítio O e outros três H em sítios hollow.
	0,43	767 776	774 [171] 790 [173]	Vibração dos átomos de H nos sítios subsuperficiais T
	0,64	476 498	476 [174] 460±15 [172]	Vibração dos átomos de H nos sítios T.
	0,71	485	472 [175] 484 [176]	Vibração dos átomos de H nos sítios O.

O modo vibracional de 573 cm⁻¹ refere-se a uma resposta do sistema modelo para a fase α . Nessa vibração o átomo de hidrogênio oscila entre o sítio subsuperficial octaédrico e tetraédrico. A medida realizada com INS, que traz uma resposta mais precisa para átomos leves em regiões de subsuperfície, mostra que o valor calculado está próximo dos limites experimentais (549±15 cm⁻¹).

No cluster Pd₁₄H₂, encontramos a frequência vibracional de 833 cm⁻¹, referente a uma vibração do tipo rocking, na qual os átomos de hidrogênio realizam movimento simétrico de um lado para outro dentro dos limites do ambiente tetraédrico que ocupam.

Outro modo vibracional muito próximo (827 cm^{-1}) também foi obtido com o *cluster* Pd_{14}H_4 , referente ao movimento de vibração em paralelo de um átomo de hidrogênio no sítio octaédrico central do cluster e outros três átomos no sítio hollow, simulando a fase de transição ($\alpha + \beta$). Assim, o valor de 823 ± 15 obtido por Howard e Waddington [172] usando Pd black poderia ser melhor atribuído à vibração dos átomos de hidrogênio em sítios hollow na fase de transição entre as fases α e β ($\text{H/Pd} = 0.28$).

A frequência de 774 cm^{-1} obtida por medidas com HREELS é atribuída ao modo vibracional do hidrogênio num sítio threefold hollow do Pd(111) [171]. Essa técnica é capaz de identificar a configuração de ligação local de espécies moleculares sobre superfícies, como orientação geométrica, sítio de adsorção, simetria de adsorção e natureza da ligação envolvida. O valor aqui calculado de 776 cm^{-1} para o *cluster* Pd_{14}H_6 corresponde à vibração de hidrogênio ocupando sítios subsuperficiais tetraédricos, sendo que dois átomos de hidrogênio realizam um movimento simétrico (wagging) e os outros dois um movimento assimétrico (twist) fora do plano de simetria. Recentemente, Kofu et al. [176], utilizando a espectroscopia de nêutrons, argumentaram que os estados vibracionais em nanocristais de $\text{PdH}_{0.42}$ com 8nm de diâmetro são característicos dos átomos de H nos sítios subsuperficiais tetraédricos, o que está de acordo com nossos resultados com o sistema Pd_{14}H_6 ($\text{H/Pd} = 0,43$), onde ocorre a ocupação subsuperficial tetraédrica. A espectroscopia de nêutrons é uma técnica mais adequada para observar estados vibracionais em regiões subsuperficiais quando comparada à HREELS. Além disso, a espectroscopia de nêutrons não possui regra de seleção baseada em simetria, sendo em princípio capaz de observar todos os modos vibracionais [177]. Na fase β foram encontradas frequências variando de 452 a 532 cm^{-1} dependendo da concentração de hidrogênio [178]. Nossos resultados mostram que a frequência vibracional calculada para os átomos de H no cluster Pd_{14}H_9 foi de 476 cm^{-1} , próximo do valor experimental de 460

$\pm 15 \text{ cm}^{-1}$ obtido por Howard e Waddington [172] e também de 476 cm^{-1} obtido por Rush [174], ambos utilizando INS. Essas frequências estão associadas ao modo vibracional do tipo wagging da ligação Pd-H, em que os átomos de H estão absorvidos predominantemente nos sítios subsuperficiais tetraédricos. A energia de absorção calculada foi de 0,13 eV, próxima do experimental de 0.1 eV [178]. O valor obtido está abaixo da faixa de adsorção experimental (0.90 eV) para H_2 adsorvido em Pd(111) e 1.06 eV em Pd(110), demonstrando uma situação de menor estabilidade quando o átomo está absorvido. Isto ocorre porque existe uma barreira de energia para que o hidrogênio continue sua trajetória para o interior do *cluster*, indicando que sem o aumento da pressão, a tendência do hidrogênio é permanecer adsorvido nos sítios superficiais, supracitado anteriormente.

Com a técnica de Espectroscopia de Espalhamento Raman, Sherman et al. [175] encontraram o valor experimental de 472 cm^{-1} para a frequência vibracional do hidrogênio na amostra $\text{PdH}_{0,79}$ à temperatura de 51K. Para uma ocupação $\text{H/Pd} = 0.71$ e o sistema $\text{Pd}_{14}\text{H}_{10}$, obtivemos a frequência de 485 cm^{-1} , demonstrando a precisão dos presentes cálculos DFT.

É importante destacar que uma das limitações (regra de seleção) da técnica (HREELS) é que ela só é ativa para vibrações perpendiculares à superfície, sendo o modo vibracional de 790 cm^{-1} (98 meV) referente ao movimento paralelo de hidrogênio adsorvido em Pd(110) sugerido por Ellis e Morin [173] uma determinação provavelmente inadequada. Esta regra de seleção resulta de dois fenômenos únicos nas superfícies metálicas: (i) As ondas eletromagnéticas polarizadas perpendicularmente ao plano de incidência (paralelo ao plano da superfície) passam por um desvio de fase de 180° após a reflexão. Ou seja, na superfície metálica, os vetores de campo elétrico da fase de saída (*out-of-phase*) das ondas incidente e refletida se cancelam mutuamente; como resultado,

não existe um campo que possa se acoplar com dipolos que oscilam paralelo à superfície. (ii) O momento dipolo dinâmico gerado por um oscilador que vibra na direção paralela à superfície é cancelada pelo seu dipolo imagem, anulando o momento dipolo dinâmico da rede. Por outro lado, se o dipolo real estiver orientado perpendicularmente à superfície, seu momento dipolo dinâmico é reforçado pelo seu dipolo imagem, como mostrado na figura 28 [179].

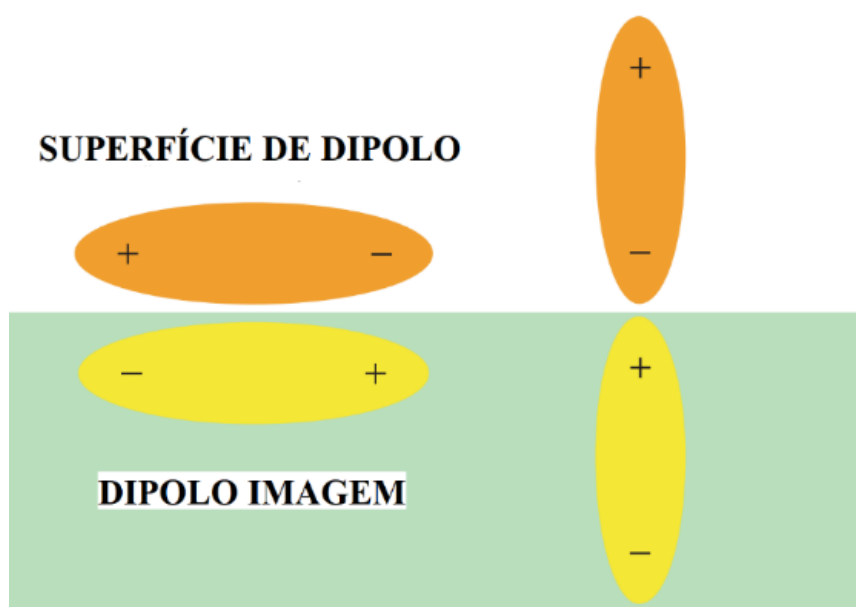


Figura 28. O momento elétrico dinâmico do dipolo orientado paralelo à superfície metálica é cancelado pelo de seu dipolo imagem. Na orientação vertical, os momentos elétricos dinâmicos dos dipolos da superfície e da imagem se reforçam. Adaptado da ref. [179].

Os resultados deste trabalho corroboram com as ideias sugeridas por Ferreira e Pavão [123], aperfeiçoando o modelo de superfície e a confirmação da existência de um estado pré-dissociado inclinado por meio da comparação entre as frequências vibracionais experimentais e calculadas. Além disso, foi identificado frequências vibracionais do estado de absorção, confirmando que nesse processo os átomos de hidrogênio ocupam os sítios octaédricos e tetraédricos. Deste modo, foi possível explanar e incluir novas

informações sobre os modos vibracionais dos sistemas que envolvem tanto a adsorção quanto a absorção de H_2 em paládio, sobretudo aquelas vibrações que até então não tinham sido corretamente atribuídas. Considerando que as frequências calculadas estão em relativa concordância com os dados experimentais, nosso modelo de cluster confirma a existência do estado inclinado, da fase intermediária ($\alpha + \beta$), bem como da fase β , com os hidrogênios ocupando sítios subsuperficiais tetraédricos e octaédricos, dependendo da concentração de hidrogênio.

5 CONCLUSÕES

Após análise dos fenômenos de adsorção, absorção e dessorção de hidrogênio em paládio com o auxílio de duas importantes teorias, DFT e RVB, bem como da possibilidade de sugerir um novo material de baixo custo, leve e que atenda aos padrões atuais no que se refere ao armazenamento de hidrogênio, nossas conclusões até o momento, podem ser entendidas nos seguintes itens:

- 1- Existe uma correlação muito próxima entre a energia de adsorção, absorção e dessorção e os possíveis sítios subsuperficiais de ocupação dos átomos de hidrogênio em clusters de paládio;
- 2- Nosso modelo de cluster (Pd_{14}H_x), com x variando de 1 a 10, apesar de conter um pequeno número de átomos, conseguiu reproduzir de maneira satisfatória, tanto resultados teóricos quanto experimentais referentes às energias de adsorção, absorção e dessorção publicados na literatura [31], [98], [158], [180];
- 3- Para os sítios absorção tetraédricos do paládio, as energias de absorção são mais baixas quando a concentração de hidrogênio aumenta. Após a expansão do parâmetro de rede ($3,89 \text{ \AA} \rightarrow 4,04 \text{ \AA}$), com a penetração dos átomos de hidrogênio, as interações repulsivas ficariam menos pronunciadas, favorecendo a população da região de subsuperfície descrita e possibilitando um maior número de ligações entre os átomos de hidrogênio e o cluster de paládio. De acordo com a RVB, aumentaria a estabilidade do sistema. Poderíamos dessa forma afirmar que os sítios tetraédricos são mais favoráveis, quando o sistema se encaminha para a fase β , onde ocorre maior concentração de hidrogênio ($\text{H/Pd} \approx 0,7$);

4- Para a ocupação dos sítios octaédricos do paládio, as energias de absorção são mais altas quando a concentração de hidrogênio aumenta, mesmo considerando a expansão da rede. Isto indica que as forças repulsivas superam tal expansão, diminuindo, portanto, a estabilidade do sistema. Podemos então afirmar, que a ocupação dos sítios octaédricos é mais favorável para baixas concentrações de hidrogênio, correspondendo ao momento inicial de absorção com valores de pressão e temperatura relativamente baixos (fase α).

5- Analisando as energias de dessorção dos dois sítios subsuperficiais de ocupação, percebemos que o ambiente tetraédrico apresentou energias de dessorção crescentes, enquanto as do ambiente octaédrico decresceram. Levando em consideração que existe uma correspondência entre a energia de dessorção e afinidade pelo hidrogênio [41], maiores energias de dessorção, podem reforçar a ideia supracitada de que os sítios tetraédricos são mais estáveis, quando comparados com os octaédricos, quando caminhamos para a fase β . Nessa região, deve existir um ambiente propício à formação de mais ligações entre os átomos de hidrogênio e o cluster de paládio, necessitando de mais energia para “empurrar” os átomos de hidrogênio de dentro para fora do cluster;

6- MgH_2 e AlH_3 , materiais leves e de baixo custo, demonstraram possuir características próximas do paládio do ponto de vista das energias de absorção e dessorção. Em comparação com os outros hidretos, LiNH_2 , mostrou ter os melhores valores de energia para absorção, porém não favorece a dessorção.

7- A dopagem do MgH_2 e do AlH_3 com metais de transição leva à redução da carga atômica do hidrogênio, fragilizando a ligação com o magnésio e facilitando a dessorção, sendo que Cu e Pd são os mais eficientes neste processo. Este fato pode ser entendido devido aos elevados valores de eletronegatividade na escala de Pauling do Cu e do Pd.

8- Confirmou-se a existência de um estado pré-dissociado inclinado com um ângulo de 20° da molécula de hidrogênio com a superfície do Pd(100) no cluster Pd_{14}H_2 , bem como da fase α , da fase de transição ($\alpha + \beta$) e da fase β por meio da comparação entre as frequências vibracionais calculadas e experimentais.

6 PERSPECTIVAS

O desenvolvimento de materiais para armazenamento de hidrogênio de baixo custo, com estabilidade cíclica, cinética e termodinâmica favoráveis e com alta densidade gravimétrica e volumétrica são objetivos gerais que envolvem diversas instituições no mundo, desde grandes laboratórios em universidades até montadoras de veículos automotores. Para alcançar esse objetivo, nossa contribuição em trabalhos futuros deve envolver os seguintes itens:

- 1- Calcular as Energias de absorção e dessorção dos materiais AlH_3 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ e LiNH_2 com adição de dopantes objetivando melhorar a dessorção de hidrogênio.
- 2- Calcular propriedades termodinâmicas como temperatura de dessorção e calor de formação do MgH_2 , AlH_3 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ e LiNH_2 dopados com metais de transição.
- 3- Produzir, experimentalmente, materiais de magnésio dopados com cobre e/ou paládio para confirmação dos resultados obtidos no que se refere a otimização suas propriedades de armazenamento.

REFERÊNCIAS

- [1] N. A. A. Rusman and M. Dahari, “A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 28, pp. 12108–12126, Jul. 2016.
- [2] “Hydrogen storage. US Department of Energy.” Disponível em <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- [3] G. Principi, F. Agresti, A. Maddalena, and S. Lo Russo, “The problem of solid state hydrogen storage,” *Energy*, vol. 34, no. 12, pp. 2087–2091, Dec. 2009.
- [4] C. Zlotea and M. Latroche, “Role of nanoconfinement on hydrogen sorption properties of metal nanoparticles hybrids,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 439, pp. 117–130, Dec. 2013.
- [5] Y.-K. Choi and S.-J. Park, “Preparation and characterization of sucrose-based microporous carbons for increasing hydrogen storage,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 32–36, Aug. 2015.
- [6] G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, and C. H. Olk, “Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers,” *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 15, pp. 2291–2301, 2001.
- [7] M. A. de la Casa-Lillo, F. Lamari-Darkrim, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, “Hydrogen Storage in Activated Carbons and Activated Carbon Fibers,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 42, pp. 10930–10934, 2002.
- [8] O. V. Pupyshcheva, A. A. Farajian, and B. I. Yakobson, “Fullerene nanocage capacity for hydrogen storage,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 767–774, 2008.
- [9] C. M. Ramos-Castillo, J. U. Reveles, R. R. Zope, and R. De Coss, “Palladium clusters supported on graphene monovacancies for hydrogen storage,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 15, pp. 8402–8409, 2015.
- [10] N. F. Attia and K. E. Geckeler, “Polyaniline as a material for hydrogen storage applications,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 34, no. 13, pp. 1043–1055, Jul. 2013.
- [11] S. Rahali, M. Seydou, Y. Belhocine, F. Maurel, and B. Tangour, “First-principles investigation of hydrogen storage on lead(II)-based metal-organic framework,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 4, pp. 2711–2719, 2016.
- [12] S. J. Alesaadi and F. Sabzi, “Hydrogen storage in a series of Zn-based MOFs studied by Sanchez-Lacombe equation of state,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 4, pp. 1651–1656, 2015.
- [13] L. Kang, W. Deng, K. Han, T. Zhang, and Z. Liu, “A DFT study of adsorption hydrogen on the Li-FAU zeolite,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 1, pp. 105–110, 2008.

- [14] P. Quaino and E. Santos, "Hydrogen evolution reaction on palladium multilayers deposited on Au(111): A theoretical approach," *Langmuir*, vol. 31, no. 2, pp. 858–867, 2015.
- [15] X. Q. Qi *et al.*, "DFT study on interaction of hydrogen with Pd(111)," *Comput. Theor. Chem.*, vol. 979, pp. 96–101, Jan. 2012.
- [16] N. S. Anand, S. Pati, R. A. Jat, S. C. Parida, and S. K. Mukerjee, "Thermodynamics and kinetics of hydrogen/deuterium absorption-desorption in Pd_{0.77}Ag_{0.23} alloy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 1, pp. 444–450, 2015.
- [17] M. Bhihi *et al.*, "First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 26, pp. 8356–8361, 2015.
- [18] K. Sumida *et al.*, "Hydrogen storage and carbon dioxide capture in an iron-based sodalite-type metal–organic framework (Fe-BTT) discovered via high-throughput methods," *Chem. Sci.*, vol. 1, no. 2, p. 184, 2010.
- [19] Y. Wang, P. Cheng, J. Chen, D. Z. Liao, and S. P. Yan, "A heterometallic porous material for hydrogen adsorption," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 11, pp. 4530–4534, 2007.
- [20] T. Kohno *et al.*, "Hydrogen storage properties of new ternary system alloys: La₂MgNi₉, La₅Mg₂Ni₂₃, La₃MgNi₁₄," *J. Alloys Compd.*, vol. 311, no. 2, pp. 5–7, 2000.
- [21] B. Bogdanović, R. A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi, and J. Tölle, "Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 302, no. 1–2, pp. 36–58, 2000.
- [22] M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, and M. Takata, "Nanosize effects on hydrogen storage in palladium," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 9, pp. 3294–3299, 2008.
- [23] H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, and M. Takata, "Hydrogen Absorption in the Core/Shell Interface of Pd/Pt Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 6, pp. 1818–1819, Feb. 2008.
- [24] M. Yamauchi, H. Kobayashi, and H. Kitagawa, "Hydrogen Storage Mediated by Pd and Pt Nanoparticles," pp. 2566–2576, 2009.
- [25] C. Sachs, A. Pundt, R. Kirchheim, M. Winter, M. Reetz, and D. Fritsch, "Solubility of hydrogen in single-sized palladium clusters," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 7, p. 075408, 2001.
- [26] M. Yamauchi and H. Kitagawa, "Hydrogen absorption of the polymer-coated Pd nanoparticle," *Synth. Met.*, vol. 153, no. 1–3, pp. 353–356, 2005.

- [27] P. A. de P. Nascente, “1991_Nascente_Adsorção e Ordenamento Moleculares sobre Pd(111)_um Estudo por HREELS e LEED.pdf,” Universidade Estadual de Campinas.Unicamp, 1991. (Orientadora: Sandra G. Carnicero de Castro).
- [28] L. L. Jewell and B. H. Davis, “Review of absorption and adsorption in the hydrogen-palladium system,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 310, no. 1–2, pp. 1–15, 2006.
- [29] W. Dong, V. Ledentu, P. Sautet, A. Eichler, and J. Hafner, “Hydrogen adsorption on palladium: a comparative theoretical study of different surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 411, no. 1–2, pp. 123–136, 1998.
- [30] T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, and M. Salmeron, “Hydrogen adsorption and diffusion on Pd(111),” *Surf. Sci.*, vol. 540, no. 1, pp. 5–11, Aug. 2003.
- [31] J.-F. Paul and P. Sautet, “Density-functional periodic study of the adsorption of hydrogen on a palladium (111) surface,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 12, pp. 8015–8027, Mar. 1996.
- [32] D. Tománek, Z. Sun, and S. G. Louie, “Ab initio calculation of chemisorption systems: H on Pd(001) and Pd(110),” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 6, pp. 4699–4713, Feb. 1991.
- [33] M. Skottke, R. J. Behm, G. Ertl, V. Penka, and W. Moritz, “LEED structure analysis of the clean and (2×1)H covered Pd(110) surface,” *J. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 10, p. 6191, 1987.
- [34] S. Hara *et al.*, “Hydrogen diffusion coefficient and mobility in palladium as a function of equilibrium pressure evaluated by permeation measurement,” *J. Memb. Sci.*, vol. 421–422, pp. 355–360, Dec. 2012.
- [35] C. Langhammer, V. P. Zhdanov, I. Zorić, and B. Kasemo, “Size-Dependent Kinetics of Hydriding and Dehydriding of Pd Nanoparticles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 13, p. 135502, Mar. 2010.
- [36] V. Srivastava and R. Balasubramaniam, “Theoretical modeling of metal-hydrogen interactions in Pd clusters,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 304–306, no. 1–2, pp. 897–900, 2001.
- [37] S. Wilke, D. Hennig, and R. Löber, “Ab initio calculations of hydrogen adsorption on (100) surfaces of palladium and rhodium,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 4, pp. 2548–2560, Jul. 1994.
- [38] H. Grönbeck and V. P. Zhdanov, “Effect of lattice strain on hydrogen diffusion in Pd: A density functional theory study,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 5, p. 052301, Aug. 2011.
- [39] M. Johansson, E. Skúlason, G. Nielsen, S. Murphy, R. M. Nielsen, and I. Chorkendorff, “Hydrogen adsorption on palladium and palladium hydride at 1bar,” *Surf. Sci.*, vol. 604, no. 7–8, pp. 718–729, Apr. 2010.

- [40] P. M. Quaino, R. Nazmutdinov, L. F. Peiretti, and E. Santos, "Unravelling the hydrogen absorption process in Pd overlayers on a Au(111) surface," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 5, pp. 3659–3668, 2016.
- [41] M. Takenouchi, S. Kudoh, K. Miyajima, and F. Mafuné, "Adsorption and Desorption of Hydrogen by Gas-Phase Palladium Clusters Revealed by In Situ Thermal Desorption Spectroscopy," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 26, pp. 6766–6772, Jul. 2015.
- [42] R. J. Behm, "Evidence for "subsurface" hydrogen on Pd(110): An intermediate between chemisorbed and dissolved species," *J. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 12, p. 7486, 1983.
- [43] M. G. Cattania, V. Penka, R. J. Behm, K. Christmann, and G. Ertl, "Interaction of hydrogen with a palladium (110) surface," *Surf. Sci.*, vol. 126, no. 1–3, pp. 382–391, 1983.
- [44] R. J. Behm, K. Christmann, and G. Ertl, "Adsorption of hydrogen on Pd(100)," *Surf. Sci. Lett.*, vol. 99, no. 2, p. A344, 1980.
- [45] H. Conrad, G. Ertl, and E. E. Latta, "Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 435–446, Feb. 1974.
- [46] T. Engel and H. Kuipers, "A molecular-beam investigation of the scattering, adsorption and absorption of H₂ and D₂ from/on/in Pd(111)," *Surf. Sci.*, vol. 90, no. 1, pp. 162–180, Dec. 1979.
- [47] Y. Zhao and D. Tian, "Hydrogen adsorption and dissociation on Pd₁₉ cluster using density functional calculations," *Comput. Theor. Chem.*, vol. 991, pp. 40–43, Jul. 2012.
- [48] S. Kishore, J. A. Nelson, J. H. Adair, and P. C. Eklund, "Hydrogen storage in spherical and platelet palladium nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 389, no. 1–2, pp. 234–242, Mar. 2005.
- [49] M. Moreno, F. J. Ibañez, J. B. Jasinski, and F. P. Zamborini, "Hydrogen Reactivity of Palladium Nanoparticles Coated with Mixed Monolayers of Alkyl Thiols and Alkyl Amines for Sensing and Catalysis Applications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 12, pp. 4389–4397, Mar. 2011.
- [50] P. Chen, "High H₂ Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures," *Science (80-.)*, vol. 285, no. 5424, pp. 91–93, Jul. 1999.
- [51] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes," *Nature*, vol. 386, no. 6623, pp. 377–379, Mar. 1997.
- [52] C. Liu, "Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room

- Temperature,” *Science* (80-.), vol. 286, no. 5442, pp. 1127–1129, Nov. 1999.
- [53] J. Li, T. Furuta, H. Goto, T. Ohashi, Y. Fujiwara, and S. Yip, “Theoretical evaluation of hydrogen storage capacity in pure carbon nanostructures,” *J. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 4, pp. 2376–2385, Jul. 2003.
- [54] S. K. Bhatia and A. L. Myers, “Optimum Conditions for Adsorptive Storage,” *Langmuir*, vol. 22, no. 4, pp. 1688–1700, Feb. 2006.
- [55] C. I. Contescu *et al.*, “Single Pd atoms in activated carbon fibers and their contribution to hydrogen storage,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 12, pp. 4050–4058, Oct. 2011.
- [56] V. Tozzini and V. Pellegrini, “Prospects for hydrogen storage in graphene,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 1, pp. 80–89, 2013.
- [57] V. B. Parambath, R. Nagar, K. Sethupathi, and S. Ramaprabhu, “Investigation of Spillover Mechanism in Palladium Decorated Hydrogen Exfoliated Functionalized Graphene,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 31, pp. 15679–15685, Aug. 2011.
- [58] L. Dienberg, J. Haug, G. Rauhut, and E. Roduner, “Hydrogen storage by physisorption on dodecahydro-closo-dodecaboranes,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 16, pp. 5836–43, 2013.
- [59] A. V. Avdeenkov *et al.*, “Thermodynamical model for hydrogen storage capacity in carbon nanostructures,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 11, pp. 4184–4193, 2015.
- [60] “<https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>,” [acessado em 07/02/2018].
- [61] “<https://ssl.toyota.com/mirai/fcv.html>,” [acessado em 29/10/2017].
- [62] “http://www.mme.gov.br/programas/onibus_hidrogenio/menu/projeto/como_fun_ciona.html,” [acessado em 29/10/2017].
- [63] “<http://www.finep.gov.br/a-finep-externo/aqui-tem-finep/onibus-a-hidrogenio>,” *acessado em 29/10/2017*.
- [64] U. Eberle, G. Arnold, and R. von Helmolt, “Hydrogen storage in metal–hydrogen systems and their derivatives,” *J. Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 456–460, Mar. 2006.
- [65] S. L. Robinson and J. L. Handrock, “Hydrogen storage for vehicular applications: Technology status and key development areas,” Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States), Apr. 1994.
- [66] V. I. Shapovalov and R. O. Loutfy, “Method and apparatus for storing compressed gas,” Patent No. 6520219, United States Patent., 2003.
- [67] C. O. Areán *et al.*, “Hydrogen adsorption on the zeolite Ca-A: DFT and FT-IR investigation,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 477, no. 1–3, pp. 139–143, Jul. 2009.

- [68] Y. Li and R. T. Yang, "Hydrogen Storage in Low Silica Type X Zeolites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 34, pp. 17175–17181, Aug. 2006.
- [69] J. Plévert, F. Di Renzo, F. Fajula, and G. Chiari, "Structure Determination by Neutron Diffraction on Dehydrated Li-SX Zeolite: Evidence for a Low-Temperature Orthorhombic Faujasite," *Mater. Sci. Forum*, vol. 278–281, no. 97, pp. 803–808, 1998.
- [70] E. David, "An overview of advanced materials for hydrogen storage," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 162–163, no. SPEC. ISS., pp. 169–177, May 2005.
- [71] N. L. Rosi, "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks," vol. 1127, no. 2008, 2003.
- [72] M. D. Ward, "Materials Science: Enhanced: Molecular Fuel Tanks," *Science* (80-), vol. 300, no. 5622, pp. 1104–1105, May 2003.
- [73] M. A. Shimko, "Combined Reverse-Brayton Joule Thompson Hydrogen Liquefaction Cycle," *DOE Hydrog. Progr.*, pp. 437–439, 2008.
- [74] A. Zuttel, "Materials for hydrogen storage," *Mater. Today*, vol. 6, no. 9, pp. 24–33, 2003.
- [75] J. Wolf, "Liquid-Hydrogen Technology for Vehicles," *MRS Bull.*, vol. 27, no. 09, pp. 684–687, Sep. 2002.
- [76] S. Aceves, G. Berry, J. Martinezfrias, and F. Espinosaloza, "Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 15, pp. 2274–2283, Dec. 2006.
- [77] A. Gasiorowski, W. Iwasieczko, D. Skoryna, H. Drulis, and M. Jurczyk, "Hydriding properties of nanocrystalline $Mg_{2-x}M_xNi$ alloys synthesized by mechanical alloying ($M=Mn, Al$)," *J. Alloys Compd.*, vol. 364, no. 1–2, pp. 283–288, Feb. 2004.
- [78] H. Falahati and D. P. J. Barz, "Evaluation of hydrogen sorption models for AB_5 -type metal alloys by employing a gravimetric technique," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 21, pp. 8838–8851, Jul. 2013.
- [79] T. Palewski, N. V. Tristan, H. Drulis, and J. Ćwik, "Hydrogenation process of the Gd_3M ($M = Ni$ or Co) intermetallics compound," *J. Alloys Compd.*, vol. 404–406, no. SPEC. ISS., pp. 584–587, Dec. 2005.
- [80] H. Pan, "The structural and electrochemical properties of $La_{0.7}Mg_{0.3}(Ni_{0.85}Co_{0.15})_x$ ($x=3.0-5.0$) hydrogen storage alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 11, pp. 1219–1228, Nov. 2003.
- [81] M. Okada, T. Kuriwa, A. Kamegawa, and H. Takamura, "Role of intermetallics in hydrogen storage materials," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 329–331, pp. 305–312,

Jun. 2002.

- [82] L. Wang, K. Young, J. Nei, D. Pawlik, and K. Y. S. Ng, "Hydrogenation of AB₅ and AB₂ metal hydride alloys studied by in situ X-ray diffraction," *J. Alloys Compd.*, vol. 616, pp. 300–305, Dec. 2014.
- [83] B. Bogdanovic, M. Felderhoff, and G. Streukens, "Hydrogen storage in complex metal hydrides," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 74, no. 2, pp. 183–196, 2009.
- [84] G. Barkhordarian, T. Klassen, M. Dornheim, and R. Bormann, "Unexpected kinetic effect of MgB₂ in reactive hydride composites containing complex borohydrides," *J. Alloys Compd.*, vol. 440, no. 1–2, pp. 18–21, 2007.
- [85] P. Choudhury, S. S. Srinivasan, V. R. Bhethanabotla, Y. Goswami, K. McGrath, and E. K. Stefanakos, "Nano-Ni doped Li-Mn-B-H system as a new hydrogen storage candidate," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 15, pp. 6325–6334, 2009.
- [86] Y. Nakamori and S. Orimo, "Destabilization of Li-based complex hydrides," *J. Alloys Compd.*, vol. 370, no. 1–2, pp. 271–275, May 2004.
- [87] T. Ichikawa, N. Hanada, S. Isobe, H. Leng, and H. Fujii, "Composite Materials based on Light Elements for Hydrogen Storage," *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–14, 2005.
- [88] H. T. Hwang, A. Al-Kukhun, and A. Varma, "Hydrogen for Vehicle Applications from Hydrothermolysis of Ammonia Borane: Hydrogen Yield, Thermal Characteristics, and Ammonia Formation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 21, pp. 10994–11000, Nov. 2010.
- [89] D. F. Shiver and P. Atkins, *Química Inorgânica*, 4. ed. Bookman, 2008.
- [90] "<https://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>," [acessado em 15/10/2017].
- [91] C. Song *et al.*, "Using metal hydride H₂ storage in mobile fuel cell equipment: Design and predicted performance of a metal hydride fuel cell mobile light," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 27, pp. 14896–14911, Sep. 2014.
- [92] M. V. Lototskyy, V. A. Yartys, B. G. Pollet, and R. C. Bowman, "Metal hydride hydrogen compressors: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 11, pp. 5818–5851, Apr. 2014.
- [93] J. Graetz, "Metastable Metal Hydrides for Hydrogen Storage," *ISRN Mater. Sci.*, vol. 2012, no. Figure 1, pp. 1–18, 2012.
- [94] I. Bagotskaya, *Zh. Fiz. Khim.*, vol. 36, p. 2667, 1962.
- [95] A. Frumkin, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, vol. 3. Interscience Pub., 1963.
- [96] J. O. Bockris, J. McBreen, and L. Nanis, "The Hydrogen Evolution Kinetics and

- Hydrogen Entry into α -Iron,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, no. 10, p. 1025, 1965.
- [97] S. Sakong, C. Mosch, A. Lozano, H. F. Busnengo, and A. Grob, “Lowering energy barriers in surface reactions through concerted reaction mechanisms,” *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 15, pp. 3467–3471, 2012.
- [98] T. P. Senftle, M. J. Janik, and A. C. T. Van Duin, “A ReaxFF investigation of hydride formation in palladium nanoclusters via Monte Carlo and molecular dynamics simulations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 9, pp. 4967–4981, 2014.
- [99] C. C. Hu and T. C. Wen, “Effects of pH and Anion on Hydrogen Sorption/Desorption at/within Oxide-Derived Pd Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 5, p. 1376, 1995.
- [100] G. Jerkiewicz, “Hydrogen sorption ATIN electrodes,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 57, no. 2, pp. 137–186, Feb. 1998.
- [101] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and applications*. 2001.
- [102] S. Karellas, E. Kakaras, T. Papadopoulos, C. Schäfer, and J. Karl, “Hydrogen production from allothermal biomass gasification by means of palladium membranes,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 6, pp. 582–588, Jun. 2008.
- [103] P. Atkins and J. de Paula, *Físico-Química*. LTC editora, Rio de Janeiro, 2004.
- [104] N. H. Morgon, “Estudo da Função Peso do Método da Coordenada Geradora Aplicada a Sistemas Atômicos e Moleculares,” Unicamp-SP, 1994.
- [105] N. Morgon and K. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007.
- [106] J. K. e Labanowski and J. W. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*. Springer-Verlag, New York, 1991.
- [107] E. V. Kryachko, E. S. e Ludeña, *Energy Density Functional Theory of Many-Electrons Systems*. Kluwer Academic Publishers Dordrecht, 1990.
- [108] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 23, no. 05, p. 542, Jan. 1927.
- [109] E. Fermi, “Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 48, no. 1–2, pp. 73–79, Jan. 1928.
- [110] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964.
- [111] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.

- [112] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [113] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry.III. The role of exact exchange,” *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 7, p. 5648, 1993.
- [114] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, 1988.
- [115] W. . Koch and M. C. Holthausen, *A chemist’s Guide to Density Funcional Theory*, Second Edi. Wiley-VCH, 2001.
- [116] R. G. Parr and W. Yang, *Density Funcional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [117] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [118] A. C. Pavão, J. R. S. Santos, and C. A. Taft, “Ab initio calculation of magnetism in Fe, Co and Ni,” *Mol. Simul.*, vol. 35, no. 4, pp. 287–291, Apr. 2009.
- [119] J. R. Mohallem, R. O. Vianna, A. D. Quintão, A. C. Pavão, and R. McWeeny, “Pauling’s resonating valence bond theory of metals: some studies on lithium clusters,” *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.*, vol. 42, no. 2, pp. 135–143, Nov. 1997.
- [120] J. C. F. de Paula, A. C. Pavão, and C. A. Taft, “The influence of O₄ in Chapman’s model for stratospheric ozone,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 713, no. 1–3, pp. 33–36, Jan. 2005.
- [121] C. C. Bastos, M. B. S. Costa, and A. C. Pavão, “Resonating valence-bond mechanism for the superconductivity in K₃C₆₀,” *Int. J. Quantum Chem.*, 2010.
- [122] M. B. C. Leão and A. C. Pavão, “An electron transfer mechanism for the dimethylnitrosamine carcinogenic action,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 539, no. 1–3, pp. 297–301, Apr. 2001.
- [123] J. V. Ferreira and A. C. Pavão, “Resonating valence bond mechanism of the H₂ dissociation on Pd surface,” *Surf. Sci.*, vol. 602, no. 11, pp. 1964–1967, 2008.
- [124] L. PAULING, “The Metallic State,” *Nature*, vol. 161, no. 4104, pp. 1019–1020, Jun. 1948.
- [125] L. Pauling, “The nature of the metallic orbital and the structure of metals,” *J. Indian Chemiscal Soc.*, vol. 38, no. 8, pp. 435–437, 1961.
- [126] L. Pauling, “A Resonating-Valence-Bond Theory of Metals and Intermetallic

- Compounds,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 196, pp. 343–362, 1949.
- [127] M. Ando, T. Kobayashi, and M. Haruta, “Combined effects of small gold particles on the optical gas sensing by transition metal oxide films,” *Catal. Today*, vol. 36, no. 1, pp. 135–141, Apr. 1997.
- [128] W. P. Zhou, A. Lewera, R. Larsen, R. I. Masel, P. S. Bagus, and A. Wieckowski, “Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 27, pp. 13393–13398, Jul. 2006.
- [129] J. Bansmann *et al.*, “Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 56, no. 6–7, pp. 189–275, Feb. 2005.
- [130] J. R. S. Santos, “Modelo Molecular para o magnetismo em ferro, cobalto e níquel,” Universidade Federal de Pernambuco, 2009.
- [131] J. Li, “Au₂₀: A Tetrahedral Cluster,” *Science (80-.)*, vol. 299, no. 5608, pp. 864–867, Feb. 2003.
- [132] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, Jan. 2003.
- [133] G. Rondina, “Novas ideias para o método de Basin-Hopping Monte Carlo aplicado a otimização global de clusters e nanopartículas,” Universidade de São Paulo, 2013.
- [134] J. V. Ferreira, “Aplicações de métodos de Química Quântica: Adsorção de H₂ em Pd e um Modelo para Nucleons,” Universidade Federal de Pernambuco, 2008.
- [135] C. Nützenadel, A. Züttel, D. Chartouni, G. Schmid, and L. Schlapbach, “Critical size and surface effect of the hydrogen interaction of palladium clusters,” *Eur. Phys. J. D - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 8, no. 2, pp. 245–250, Jan. 2000.
- [136] D. M. Cox, P. Fayet, R. Brickman, M. Y. Hahn, and A. Kaldor, “Abnormally large deuterium uptake on small transition metal clusters,” *Catal. Letters*, vol. 4, no. 4–6, pp. 271–278, 1990.
- [137] K. Liu, E. K. Parks, S. C. Richtsmeier, L. G. Pobo, and S. J. Riley, “Reactions of iron clusters with hydrogen. III. Laser-induced desorption of H₂ by multiphoton absorption,” *J. Chem. Phys.*, vol. 83, no. 6, p. 2882, 1985.
- [138] E. K. Parks, G. C. Nieman, L. G. Pobo, and S. J. Riley, “Covered clusters: the composition of hydrogenated iron and nickel clusters,” *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 10, pp. 2671–2674, May 1987.
- [139] A. Pundt, M. Suleiman, C. Bähz, M. T. Reetz, R. Kirchheim, and N. M. Jisrawi, “Hydrogen and Pd-clusters,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 108, no. 1–2, pp. 19–23, 2004.

- [140] K. Christmann, "Interaction of hydrogen with solid surfaces," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1–3, pp. 1–163, Jul. 1988.
- [141] H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, and T. Aruga, "Path and mechanism of hydrogen absorption at Pd(100)," *Surf. Sci.*, vol. 401, no. 3, pp. 344–354, 1998.
- [142] K. H. Rieder and W. Stocker, "Hydrogen chemisorption on Pd(100) studied with he scattering," *Surf. Sci.*, vol. 148, no. 1, pp. 139–147, Dec. 1984.
- [143] K. H. Rieder, M. Baumberger, and W. Stocker, "Selective Transition of Chemisorbed Hydrogen to Subsurface Sites on Pd(110)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, no. 19, pp. 1799–1802, Nov. 1983.
- [144] D. Farías, M. Patting, and K. H. Rieder, "Helium Diffraction Investigations of the Transition of Chemisorbed Hydrogen into Subsurface Sites on Palladium Surfaces," *Phys. status solidi*, vol. 159, no. 1, pp. 255–262, Jan. 1997.
- [145] K. Christmann, "The interaction of hydrogen with metal surfaces of two-fold symmetry," *Mol. Phys.*, vol. 66, no. 1, pp. 1–50, Jan. 1989.
- [146] M. W. Lee, R. J. Wolf, and J. R. Ray, "Atomistic calculations of hydrogen loading in palladium," *J. Alloys Compd.*, vol. 231, no. 1–2, pp. 343–346, Dec. 1995.
- [147] A. Sieverts, "Palladium und Wasserstoff. I," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 88U, no. 1, pp. 103–127, Jan. 1914.
- [148] N. Biliškov, G. I. Miletić, A. Drašner, and K. Prezelj, "Structural and hydrogen sorption properties of $\text{SmNi}_{5-x}\text{Al}_x$ system – An experimental and theoretical study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 27, pp. 8548–8561, Jul. 2015.
- [149] M. P. Belov, a. B. Syzdykova, Y. K. Vekilov, and I. a. Abrikosov, "Hydrogen in palladium: Anharmonicity of lattice dynamics from first principles," *Phys. Solid State*, vol. 57, no. 2, pp. 260–265, Feb. 2015.
- [150] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., V. New York: Interscience Publishers, 1963.
- [151] T. B. Flanagan and W. A. Oates, "The Palladium-Hydrogen System," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 269–304, Aug. 1991.
- [152] H. W. Rinn, "The Crystal Structure of Aluminum Hydride'," *Inorg. Chem.*, vol. 8, no. 18–22, 1969.
- [153] M. Bortz, B. Berthelville, G. Böttger, and K. Yvon, "Structure of the high pressure phase $\gamma\text{-MgH}_2$ by neutron powder diffraction," *J. Alloys Compd.*, vol. 287, no. 1–2, pp. L4–L6, Jun. 1999.
- [154] J. Voss, J. S. Hummelshøj, Z. Łodziana, and T. Vegge, "Structural stability and

- decomposition of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ isomorphs—an ab initio free energy study,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 1, p. 012203, Jan. 2009.
- [155] T. Noritake *et al.*, “Synthesis and crystal structure analysis of complex hydride $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 16, pp. 6730–6735, May 2013.
- [156] J. B. Yang, X. D. Zhou, Q. Cai, W. J. James, and W. B. Yelon, “Crystal and electronic structures of LiNH_2 ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 4, p. 041914, Jan. 2006.
- [157] B. P. Stoicheff, “High Resolution Raman Spectroscopy of Gases: IX. Spectra of H_2 , HD, and D_2 ,” *Can. J. Phys.*, vol. 35, no. 6, pp. 730–741, Jun. 1957.
- [158] C. Zhou *et al.*, “Hydrogen dissociative chemisorption and desorption on saturated subnano palladium clusters (Pd_n , $n = 2-9$).,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 35, pp. 5445–5451, 2008.
- [159] D. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenb, “Gaussian 09.” Inc., Wallingford CT, 2009.
- [160] P. J. Hay and W. R. Wadt, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg,” *J. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 1, p. 270, 1985.
- [161] P. J. Hay and W. R. Wadt, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals,” *J. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 1, p. 299, 1985.
- [162] D. E. Woon and T. H. Dunning, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon,” *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 2, p. 1358, 1993.
- [163] J. A. Herron, S. Tonelli, and M. Mavrikakis, “Atomic and molecular adsorption on $\text{Pd}(111)$,” *Surf. Sci.*, vol. 606, no. 21–22, pp. 1670–1679, Nov. 2012.
- [164] M. Morkel, H. Unterhalt, T. Klüner, G. Rupprechter, and H. J. Freund, “Interpreting intensities in vibrational sum frequency generation (SFG) spectroscopy: CO adsorption on Pd surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 586, no. 1–3, pp. 146–156, 2005.
- [165] L. Andrews, X. Wang, M. E. Alikhani, and L. Manceron, “Observed and Calculated Infrared Spectra of $\text{Pd}(\text{H}_2)$ 1,2,3 Complexes and Palladium Hydrides in Solid Argon and Neon,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, no. 13, pp. 3052–3063, 2001.
- [166] I. Efremenko and M. Sheintuch, “Quantum chemical study of neutral and single charged palladium clusters,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 160, no. 2, pp. 445–451, Oct. 2000.

- [167] C. M. Jewell *et al.*, “Metal nitride nanostructures as hydrogen storage materials,” *16th World Hydrog. Energy Conf. 2006, WHEC 2006*, vol. 1, no. June, pp. 40–49, 2006.
- [168] C. Moysés Araújo, R. H. Scheicher, and R. Ahuja, “Thermodynamic analysis of hydrogen sorption reactions in Li–Mg–N–H systems,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 2, p. 021907, Jan. 2008.
- [169] D. Moser *et al.*, “Structure and stability of high pressure synthesized Mg–TM hydrides (TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb and Ta) as possible new hydrogen rich hydrides for hydrogen storage,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 43, p. 8150, 2009.
- [170] C. Nyberg and C. G. Tengstål, “Vibrational excitations of hydrogen and oxygen on Pd(100),” *Surf. Sci.*, vol. 126, no. 1–3, pp. 163–169, Mar. 1983.
- [171] H. Conrad, M. E. Kordesch, R. Scala, and W. Stenzel, “Surface resonances on Pd(111)/H observed with hreels,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 38, pp. 289–298, Jan. 1986.
- [172] J. Howard, T. C. Waddington, and C. J. Wright, “The vibrational spectrum of hydrogen adsorbed on palladium black measured using inelastic neutron scattering spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 56, no. 2, pp. 258–262, Jun. 1978.
- [173] T. H. Ellis and M. Morin, “The vibrational modes of hydrogen adsorbed on Pd(110),” *Surf. Sci. Lett.*, vol. 216, no. 1–2, pp. L351–L356, Jun. 1989.
- [174] J. J. Rush, J. M. Rowe, and D. Richter, “Direct determination of the anharmonic vibrational potential for H in Pd,” *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter*, vol. 55, no. 4, pp. 283–286, Dec. 1984.
- [175] R. Sherman, H. K. Birnbaum, J. A. Holy, and M. V. Klein, “Raman studies of hydrogen vibrational modes in palladium,” *Phys. Lett. A*, vol. 62, no. 5, pp. 353–355, Sep. 1977.
- [176] M. Kofu *et al.*, “Vibrational states of atomic hydrogen in bulk and nanocrystalline palladium studied by neutron spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 5, p. 054304, Aug. 2017.
- [177] S. F. Parker, A. J. Ramirez-Cuesta, and L. Daemen, “Vibrational spectroscopy with neutrons: Recent developments,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 190, pp. 518–523, Feb. 2018.
- [178] J. Völkl and G. Alefeld, “Diffusion of hydrogen in metals,” in *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1978, pp. 321–348.
- [179] M. P. Soriaga, X. Chen, D. Li, and J. L. Stickney, “High Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy,” in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

- [180] K. Nobuhara, H. Kasai, H. Nakanishi, and A. Okiji, "Coverage dependence of hydrogen absorption into Pd(111)," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 10, p. 5704, 2002.

APÊNDICE A - Espectro vibracional para a molécula de hidrogênio nas posições on-top (Figura 26) e inclinada (Figura 27).

Figura 26.

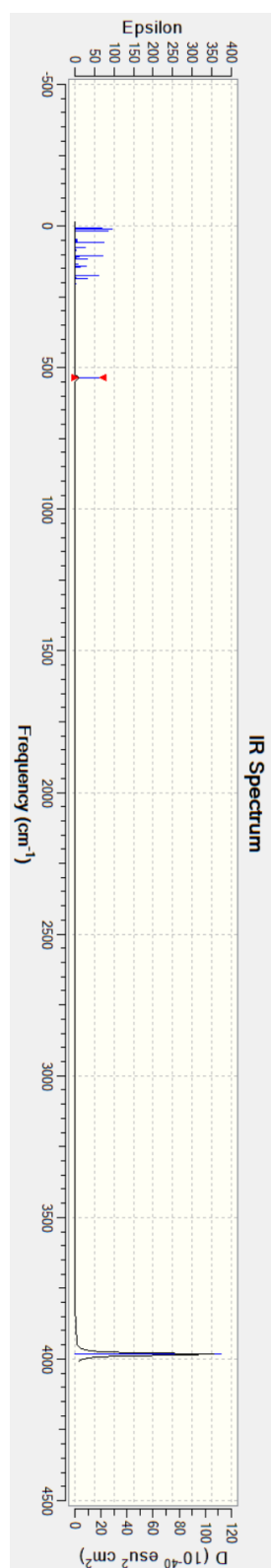
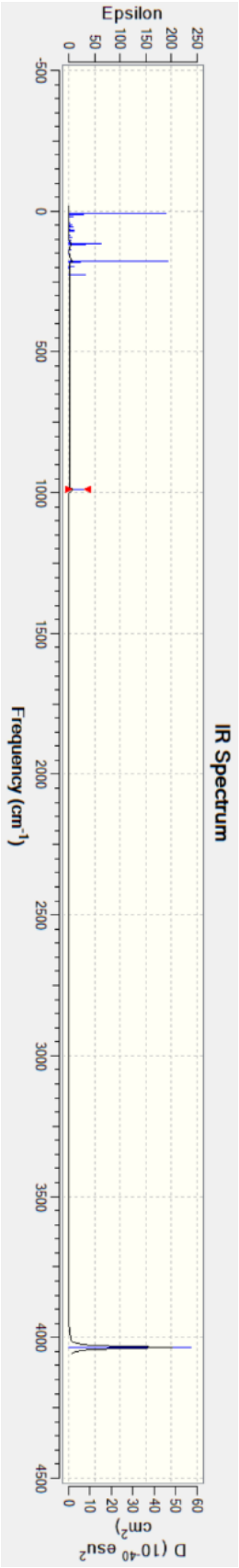


Figura 27.



APÊNCICE B - Artigo publicado no Journal of Molecular Modeling (2018) 24: 127

"THEORETICAL STUDY OF HYDROGEN STORAGE IN METAL HYDRIDES"
(DOI: 10.1007/s00894-018-3661-4)