

Adsorption of atoms on Cubic δ -MoC (001) Surface

José Roberto dos Santos Politi^a, Alanna de Pádua CarieliDantas^a

^aUniversidade de Brasília, Instituto de Química, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília - BRAZIL

e-mail: politi@unb.br

Keywords: methane dry reforming, DFT, transition metal carbides, catalysts

In the context of heterogeneous catalysis, the transition metal carbides (TMC) has been explored as a non-innocent support of metal catalysts of many process, such as desulfurization reaction, hydrogenation of CO₂ and oxidation reactions. Moreover, the conversion of CH₄ in compounds of industrial interest as well as environmentally innocuous became a society demand and, consequently, an actual research theme. In this context, the methane dry reforming (CH₄ + CO₂ → 2CO + H₂) is an attractive reaction to satisfy these two actual concerns. However, the methane activation is very difficult and, therefore, the search of catalyst enable to activate the methane is one of most important research subjects. One used strategy to do these activation is adsorb atoms on the surface of catalysts.

In this work, the results of the adsorption of Pt, Rh, Ru and Ni atoms on δ -MoC (001) surface are presented. The first three were chosen because their solids are already used as methane dry reform catalysts and the last one because it has been used in many catalysts of others reactions. This is the first step to analyze the viability of the methane activation by these adatoms on this support. The conclusions will be based on adsorption energy, density of states (DOS), electron localization function (ELF) and charge density difference.

INTRODUÇÃO

O metano é um dos principais poluentes industriais e tem várias aplicações nas mais diversas áreas, sendo alvo de inúmeros estudos. Um dos processos mais utilizados para o uso racional desse gás é a reforma à vapor. Nesse processo o metano é convertido em uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Essa mistura é conhecida como gás de síntese e é muito utilizada como insumo em

várias indústrias de transformação, como, por exemplo na produção de amônia e síntese de hidrocarbonetos via processos Fischer-Tropsch. Contudo, a reforma à vapor é um processo caro industrialmente principalmente pelo uso de metais nobres como catalisadores. Por isso há grande interesse no estudo de catalisadores mais baratos para essa reação.

A adsorção é uma das principais etapas na catálise heterogênea, pois é através da formação de novas estruturas, resultantes da adsorção das moléculas do meio sobre o catalisador, que ocorrem as modificações nos mecanismos que promovem o aumento da taxa de reação. a demanda por tecnologias mais econômicas e com menor impacto ambiental vem crescendo, e segundo Basta et al (1994), esse é um dos fatores que mais contribuem para o desenvolvimento da técnica de adsorção química [1,2].

Os carbetos de metais de transição (TMC) têm se mostrado catalisadores promissores em diversas reações estudadas. Estudos publicados na literatura de nanopartículas de ouro suportadas em TiC se mostraram excelentes catalisadores para a dissociação de oxigênio [3] e a dessulfuração do tiofeno.[4]

A extensão desse estudo para nanopartículas de prata e cobre mostrou que essas estruturas têm propriedades catalíticas ainda melhores para a dissociação de compostos contendo enxofre orgânico.[5] A atividade catalítica de superfícies de nanopartículas metálicas é bem conhecida, mas a importância do suporte de carbeto no processo catalítico também foi recentemente provada, devido ao processo de polarização.[6]

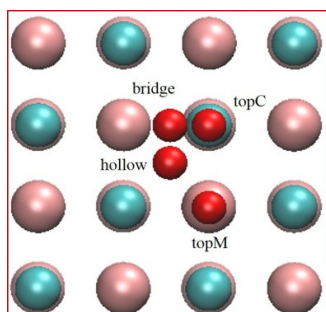
Nesse contexto, define-se o objetivo desse trabalho que é estudar a adsorção dos átomos de níquel, rutênio, ródio, platina e paládio na superfície do δ -MoC (001).

METODOLOGIA

Nesse estudo foi utilizado o método periódico para representar o sistema sólido e evitar o efeito de borda existente nos estudos de sólidos. Em particular, modelos periódicos de representação de sólidos associados a níveis sofisticados de aproximação são potencialmente úteis para descrever e interpretar aspectos dos fenômenos regidos pelas características eletrônicas, estruturais e de reatividade de sólidos. Os cálculos foram realizados com a teoria do funcional densidade (DFT), dentro da aproximação GGA. Foram utilizados os funcionais PBE e PW91, implementados no programa VASP. Nessa estratégia, a densidade dos elétrons de valência são expandidas em um conjunto de bases de ondas planas e o efeito provocado pelos elétrons internos é descrito pelo método PAW (projector augmented wave) de Blöch. O método DFT empregado nesse projeto tem se mostrado o método *ab initio* mais adequado para esse tipo de estudo, apresentando uma boa acurácia quando comparado a dados experimentais e teóricos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram propostos diferentes sítios de adsorção, com o intuito de determinar em qual deles ocorre a interação mais favorável. A adsorção de um único átomo na estrutura cúbica do δ -MoC foi provada nos sítios bridge, hollow, topC e topM, mostrados na figura a seguir.

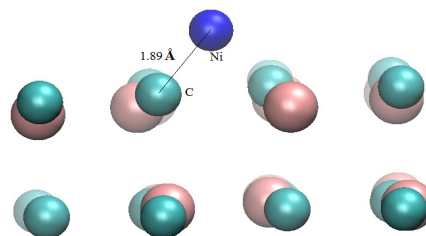


O sítio hollow foi o que apresentou a menor energia de adsorção para os adátomos (ad) selecionados. Na tabela a seguir, são apresentadas essas energias de adsorção.

Energia de adsorção (ev) dos adátomos (ad) na posição *hollow*

Ad	Ni	Pd	Pt	Rh	Ru
Eads (ev)	-5,5280	-5,1185	8,9116	11,4602	13,8476

Ao serem adsorvidos, os átomos de Ni e Pd promovem uma reconstrução da superfície (001) do δ -MoC. Os átomos de carbono se deslocam na direção do metal adsorvido e os de molibdênio se afastam.



A carga sobre o Ni varia em +0,1 e na adsorção.

CONCLUSÕES

Os átomos de níquel e paládio foram adsorvidos pela superfície. É possível observar a ocorrência de reconstrução na superfície com a adsorção desses átomos. O comprimento de ligação e as energias envolvidas sugerem que as adsorções de Ni e Pd são químicas. Há um leve aumento da carga no Ni quando ocorre a adsorção, significando uma transferência de carga do adátomo para a superfície. Essa transferência torna a superfície ligeiramente mais oxidativa. Esses dados sugerem que esses adátomos favorecem a ação catalítica da superfície.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte fornecido para a realização deste trabalho: UnB; CENAPAD-SP; FAP-DF; CNPq e CAPES.

¹J. A. Rodriguez, L. Feria, T. Jirsak, Y. Takahashi, K. Nakamura, and F. Illas, J. Am. Chem. Soc. 132 (9), 3177(2010).

²J. A. Rodriguez, P. Liu, Y. Takahashi, K. Nakamura, F. Vines, and F. Illas, J. Am. Chem. Soc. 131 (24), 8595 (2009); Rodriguez, JA, Liu, P, Takahashi, Y., Vines, F., Feria, L., Florez, E., Nakamura, K., Illas, F., Catalysis Today 166 (1), 2 (2011)

³Lee, J., S. Oyama, and M. Boudart, Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders. Journal of Catalysis, 1987. 106(1): p. 125-133.

⁴Leclercq, G., et al., Treatment of bulk group VI transition metal carbides with hydrogen and oxygen. Applied Catalysis A: General, 1995. 121(2): p. 169-190.