SEP SES TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

“ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN ZEOLITA TIPO ZTC (ZEOLITE TEMPLATED CARBON)”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES

P R E S E N T A:

FRANK JHONATAN ISIDRO ORTEGA

No. de Control: 0728D0707

DIRECTOR:

DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ

Metepec, Estado de México, Agosto de 2020

Metepec, Edo. de México., 17/Agosto /2020
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-332/2020

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO EN ZEOLITA TIPO ZTC (ZEOLITE TEMPLATED CARBON"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el **C. Frank Jhonatan Isidro Ortega** con número de control **0728D0707** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E

DR. JUAN HORACIO PACHECO SANCHEZ
DIRECTOR DE TESIS

DRA. GENOVEVA GARCIA ROSALES
REVISORA DE TESIS

DR. ROBERTO ALEJO ELEUTERIO
REVISOR DE TESIS

DR. CELSO HERNANDEZ TENORIO
REVISOR DE TESIS

DR. ALEJANDRO NOE MORALES DUARTE
REVISOR DE TESIS

Juan Salvador Arellano Peraza

DR. JUAN SALVADOR ARELLANO PERAZA
REVISOR DE TESIS

EDUCACIÓN
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la

Metepec, Edo. de México., 25/Agosto/2020
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-342/2020

C. FRANK JHONATAN ISIDRO ORTEGA
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS AMBIENTALES
P R E S E N T E

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **"ALMACENAMIENTO DE HIDROGENO EN ZEOLITA TIPO ZTC (ZEOLITE TEMPLATED CARBON)"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin más por el momento, quedo de usted.

A T E N T A M E N T E

"Educación, integridad y ciencia"

EDUCACIÓN
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

JLGR/IMAB

Agradecimientos

Agradezco el apoyo de CONACyT por la beca número 635564, otorgada durante el periodo del programa de Doctorado en Ciencias Ambientales. Al Instituto Tecnológico de Toluca por facilitarme las instalaciones del área de Posgrado e Investigación, para mi formación académica.

Agradezco al Dr. Juan Horacio Pacheco Sánchez por el tiempo dedicado a la dirección de este trabajo de investigación, por las enseñanzas otorgadas para la culminación del presente trabajo.

De igual manera agradezco al Dr. Celso Hernández Tenorio, al Dr. Alejandro Noé Morales Duarte, al Dr. Juan Salvador Arellano Peraza, a la Dra. Genoveva García Rosales, al Dr. Roberto Alejo Eleuterio por su orientación brindada, apoyo incondicional, consejos otorgados durante el trayecto de este reto académico. Por la revisión, orientación y recomendaciones en este trabajo de tesis. Sin su valiosa participación este reto no se hubiera superado.

A mis padres Francisco y Blanca a quienes quiero y admiro profundamente, quiero decirles que gracias a ustedes he logrado concluir este reto. De igual manera a mis hermanos Jesús y Blanca por su apoyo infinito.

Por último, quiero agradecer a Luis quien siguió conmigo este camino y por su apoyo brindado. A los que no menciono, pero saben que se encuentran dentro de mis agradecimientos, por apoyarme y enseñarme que los retos son para ser mejor cada día

Resumen

Se presenta un estudio teórico de una estructura correspondiente a la estructura Zeolite Templated Carbon (ZTC), para su uso como material adsorbente (almacenador) de hidrógeno. Los materiales basados en carbono son ideales para ser usados como almacenadores de hidrógeno. Además, la adicción de átomos (decoraciones) alcalinos, alcalinotérreos en las estructuras basadas en carbono son métodos efectivos para almacenar hidrógeno. Para este estudio se utilizó la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), acompañado con DFT-D, debido a las interacciones débiles que deben lograrse para que el almacenamiento de hidrógeno sea reversible a temperaturas y presiones ambientales. Se usa el programa Materials Studio de Biovia, con el cual se determinaron las propiedades moleculares, de las moléculas en estudio principalmente el ZTC. En este trabajo, se calcularon propiedades entre las que podemos mencionar la energía total de la molécula, energía LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), energía HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), optimizaciones de geometría, cargas Mulliken, entre otras, con el fin de determinar los sitios reactivos de cada molécula, para encontrar la mejor posición en donde se lleva a cabo la adsorción de las moléculas de hidrógeno.

El análisis se mejoró con el método PBE/Grimme que es un híbrido de GGA (Generalized Gradient Approximation) que arroja mejores valores HOMO-LUMO, que los obtenidos con el método GGA PW91. Además, la densidad de estados para el análisis de la hibridación de las moléculas de hidrógeno se calcula con los átomos metálicos añadidos (átomos metálicos de decoración).

Con el trabajo realizado, se encontró que las estructura ZTC son excelentes candidatos para almacenar hidrógeno a temperatura ambiente, así mismo no sólo la estructura ZTC prístina es un prometedor adsorbedor de hidrógeno, sino también las estructuras vacantes de la ZTC muestran una mejora sustancial en la adsorción de moléculas de hidrógeno, y por último sustituciones sobre una estructura ZTC con vacancias presenta mejoras para la adsorción de hidrógeno.

Abstract

A theoretical study of a structure corresponding to the Zeolite Templated Carbon (ZTC) is presented, in order to use the ZTC structure as a hydrogen adsorber (storage) material. Carbon based materials are ideal to be used as hydrogen storage. Furthermore, the addition of alkaline, alkaline earth atoms (decorations) to carbon-based structures are effective methods of storing hydrogen. For this study, the Density Functional Theory (DFT) used, along with DFT-D. Due to the weak interactions that must be achieved for hydrogen storage to be reversible at ambient temperatures and pressures. The Biovia Materials Studio program, is used in orther to calculated the molecular properties, of the ZTC, such as, total energy of the molecule, LUMO energy (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), HOMO energy (Highest Occupied Molecular Orbital), geometry optimizations, Mulliken charges, among others. In order to determine the reactive sites of each molecule, to find the best position where the adsorption of the hydrogen molecules takes place.

The analysis is improved with the PBE / Grimme method, which is a hybrid of GGA (Generalized Gradient Approximation) that yields better HOMO-LUMO values, than those obtained with the GGA PW91 method. Furthermore, the density of states for the analysis of the hybridization of hydrogen molecules is calculated with the added metal atoms (decoration metal atoms).

It was found that the ZTC structures are excellent candidates for storing hydrogen at room temperature, likewise not only the pristine ZTC structure is a promising hydrogen adsorber, but also the vacant ZTC structures show an improvement in the adsorption of hydrogen molecules. Finally, substitutions on a ZTC vacancy is carried out, this leads improvements in the adsorption of hydrogen molecules.

ÍNDICE

Página

Resumen I

Abstract II

Índice III

Índice de Figuras V

Índice de Tablas VII

Capítulo 1. Introducción 1

Capítulo 2. Marco teórico 6

2. Generalidades del Carbón para el almacenamiento de hidrógeno. 6

2.1. Aspectos generales de las nanoestructuras de carbono 7

2.2. Zeolita tipo ZTC 11

2.2.1 Método de síntesis de la Zeolita tipo ZTC 12

2.2.1.1 Elección de la plantilla de la zeolita 13

2.2.1.2 Introducción de carbono 13

2.3. Estructura molecular de ZTC 14

2.4. Propiedades Fisicoquímicas del hidrógeno. 16

2.5. Formas de almacenamiento de hidrógeno 19

2.5.1 Adsorción 19

2.6. Materiales adsorbentes y sus características 21

2.7. Interacciones involucradas en la adsorción H_2 23

2.7.1 Interacciones Dispersivas 25

2.7.2 Interacciones electrostáticas 27

2.7.3 Interacción por coordinación 30

2.7.4 Interacciones hidrógeno-hidrógeno 32

Capítulo 3. Metodología 33

3. Simulación computacional. 33

3.1. Modelamiento molecular 33

3.1.1 Métodos ab initio 34

3.2. Cálculos de estructura electrónica 37
3.2.1 Hartree Fock 38
3.2.1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer 39
3.2.1.2 Determinante de Slater 39
3.3. Teoría de Funcionales de Densidad 41
3.3.1 Modelo de Thomas-Fermi 42
3.3.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn 43
3.3.3 Modelo de Kohn y Sham 44
3.3.4 Funcional de intercambio y correlación 45
3.3.5 Aproximación de gradiente generalizado (GGA) 45
3.4. Teoría de orbitales moleculares 46
3.4.1 Combinación lineal de orbitales atómicos 46
3.4.2 H_2 y He_2 los ejemplos más sencillos 47
3.5. Dinámica molecular 49
3.5.1 Geometría molecular 49
Capítulo 4. Resultados 51
4.1. Decoración metálica de la estructura ZTC ($C_{39}H_9$) 51
4.2. Creación y estabilidad de vacancias 73
4.2.1 Estabilidad de vacancias 75
4.2.2 Adsorción de hidrógeno 82
4.3 Sustituciones en vacancias 89
Capítulo 5. Conclusiones 104
Anexos 108
Bibliografía 111

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1.1.	Ciclo ideal del hidrógeno	2
Figura 2.1.1.	Modelos moleculares de varios tipos de nanoestructuras	8
Figura 2.1.2	Diferentes estrategias para modificar las propiedades	10
Figura 2.1.3.	Modelo de dos arquitecturas diferentes de redes ordenadas	10
Figura 2.2.1.	Estructura cristalina de la zeolita Y	11
Figura 2.3.1.	Fullerenos C_{88} y C_{68}	15
Figura 2.3.2.	Modelo molecular idealizado para ZTC	16
Figura 2.4.1	Diagrama de fases del hidrógeno	18
Figura 2.4.2.	Coordinación de un metal con la molécula de H_2	18
Figura 2.7.1.	Disposición cruzada para moléculas de hidrógeno	24
Figura 2.7.2.	Modelo de interacciones para la coordinación de un H_2	25
Figura 2.7.2.1.	Curvas de calor de adsorción de hidrógeno	28
Figura 2.7.2.2.	Marco poroso para la serie $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2$	29
Figura 2.7.3.1.	Energía de estabilización para H_2 en una cavidad	31
Figura 3.4.1.1.	HOMO de etileno	46
Figura 3.4.2.1.	Diagrama esquemático de interacción entre orbitales	47
Figura 3.4.2.2.	ocupaciones de electrones para a) H_2 y b) He_2	48
Figura 4.1.1.	Esquema para el sistema $C_{39}H_9$.	52
Figura 4.1.2.	Optimización de geometrías para el sistema Li—ZTC—nH_2	57
Figura 4.1.3.	Curvas de energía potencial para la interacción Li—H	59
Figura 4.1.4	Curvas de energía potencial para Li—ZTC—nH_2	60
Figura 4.1.5.	Distribución HOMO-LUMO para el sistema $LiC_{39}H_9$	63
Figura 4.1.6.	Distribución HOMO-LUMO para el sistema $LiC_{39}H_9$—$6H_2$.	64
Figura 4.1.7.	Posicionamiento del átomo Li en forma piramidal	67
Figura 4.1.8.	Etiquetado de átomos de carbono para análisis de Mulliken	69
Figura 4.1.9.	Curvas isotérmicas del sistema $LiC_{39}H_9$—$6H_2$	73
Figura 4.2.1.1.	Estructuras para la creación de vacancias en ZTC	76

Figura 4.2.1.2.	Energía de formación total, y Energía de formación	77
Figura 4.2.1.3.	Energías de disociación para ZTCV.	79
Figura 4.2.1.4.	Estructuras optimizadas para la decoración de $C_{30}H_9$	81
Figura 4.2.2.1.	Estructuras de la adsorción de H_2 en la estructura $C_{30}H_9$	83
Figura 4.2.2.2.	Optimización de geometría para 3Ca—$C_{30}H_9$—nH_2 (n =1 a 15)	84
Figura 4.2.2.3.	Isotermas de adsorción para la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$	88
Figura 4.3.1.	Geometrías para la sustitución de Boro en ZTCV	92
Figura 4.3.2.	Densidad parcial de estados (PDOS) para el ZTCV y ZTCV	93
Figura 4.3.3.	Decoración metálica para la estructura BZTCV.	95
Figura 4.3.4.	Adsorción de H_2 en 3M—BZTCV	98
Figura 4.3.5.	PDOS de diferentes H_2 adsorbidas en 3Na—BZTCV	102
Figura 4.2.6.	Isotermas de adsorción para el sistema 3Na—BZTCV.	103

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 2.4.1.	Propiedades del H_2	17
Tabla 2.5.1.1.	Propiedades de la adsorción física y la quimisorción	20
Tabla 4.1.1.	Coordenadas de átomos de Carbono e Hidrógeno para $C_{39}H_9$	54
Tabla 4.1.2.	Energía total, energía de adsorción para la estructura $C_{39}H_9$	61
Tabla 4.1.3.	Ángulo de equilibrio θ [grados] y energía de equilibrio	62
Table 4.1.4.	Energía HOMO-LUMO, Energía GAP para $LiC_{39}H_9$	65
Tabla 4.1.5.	Análisis de población de Mulliken	66
Tabla 4.1.6.	Energía total, energía HOMO-LUMO para $LiC_{39}H_9$—nH_2	70
Tabla 4.2.1.1.	Características energéticas para la formación ZTCV	80
Tabla 4.2.2.1.	Energía total por molécula para la adsorción de H_2	86
Tabla 4.3.1.	Energías totales para una sustitución de Boro BZTCV	96
Tabla 4.3.2.	Energías de unión (E_{ave}) y adsorción (E_{ads}) para BZTCV	100

CAPÍTULO 1. Introducción

En este capítulo, se presenta el por qué hoy en día es necesario perseguir tecnologías energéticas sustentables, y libres de carbono para el sector energético. Varias de estas tecnologías se basan en el hidrógeno, cuyo almacenamiento es el tema central de este trabajo.

Para comprender la necesidad de que el hidrógeno es buen candidato para sustituir combustibles fósiles, es importante comprender principalmente las circunstancias energéticas en términos de recursos energéticos disponibles, y su impacto en el medio ambiente. Para ello es necesario mencionar la demanda energética global proyectada para 2050. Estudios previos revelan la cantidad de energía que se necesitará para el 2050, la cual es de 2.19 zettajulios (ZJ) por año [1]. Esta es una enorme cantidad de energía necesaria para mantener la forma de vida en este planeta de una manera que sea equitativa para todos. Con esta cifra es evidente que los recursos energéticos convencionales (combustibles fósiles) son limitados, y será imposible satisfacer necesidades energéticas a través de combustibles fósiles. Esto es fácilmente demostrado con las cifras de las reservas mundiales estimadas a finales de 2010, estas cifras se pueden encontrar en el informe de BP (British Petroleum) [2]. Este informe revela que el tiempo para el agotamiento total de petróleo y gas natural es del orden de 50 años, con un tiempo de agotamiento total para el carbón de aproximadamente 120 años [2]. Estas cifras estimadas para el agotamiento de los recursos suponen que el consumo se mantiene constante en los niveles del año 2010.

Actualmente se está llevando a cabo un cambio en el suministro de energía alrededor del planeta, por ejemplo, hasta 1850 la mayor parte de la energía se obtenía de la madera, a partir de esta fecha su consumo fue disminuyendo debido al uso del carbón que posee mayor densidad de energía. A partir de la misma fecha comienza a destilarse keroseno del petróleo, pero no fue sino hasta el siglo XX que se extiende la utilización del petróleo como combustible, debido al desarrollo de los motores de combustión interna. Desde entonces se ha dado lugar a una continua transición energética [2].

Actualmente con los avances tecnológicos, se han construido vehículos más eficientes y, por consiguiente, el petróleo todavía sigue en uso. Sin embargo, el suministro limitado de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) de los cuales el mundo depende debido a que estos combustibles satisfacen las necesidades energéticas en el planeta.

El hidrógeno es considerado como una posible solución [3], para la industria del transporte (industria móvil) gracias a que es el elemento más abundante en el universo, contiene la densidad de energía más alta por unidad de masa y se quema limpiamente, produciendo solo agua. Desafortunadamente, el hidrógeno no es una fuente de energía sino más bien un portador de energía. Además, no está disponible libremente en la naturaleza y, por lo tanto, debe producirse a partir de agua u otros compuestos orgánicos.

Aunque el hidrógeno puede considerarse renovable si se produce a partir de agua (cuesta más energía producirla de lo que se recupera al quemarla). La Figura 1.1 muestra un ciclo de hidrógeno ideal en el que se produce hidrógeno dividiendo el agua mediante electrólisis con energía solar, almacenándola de forma reversible en un sólido y usándola bajo demanda en una celda de combustible para producir energía.

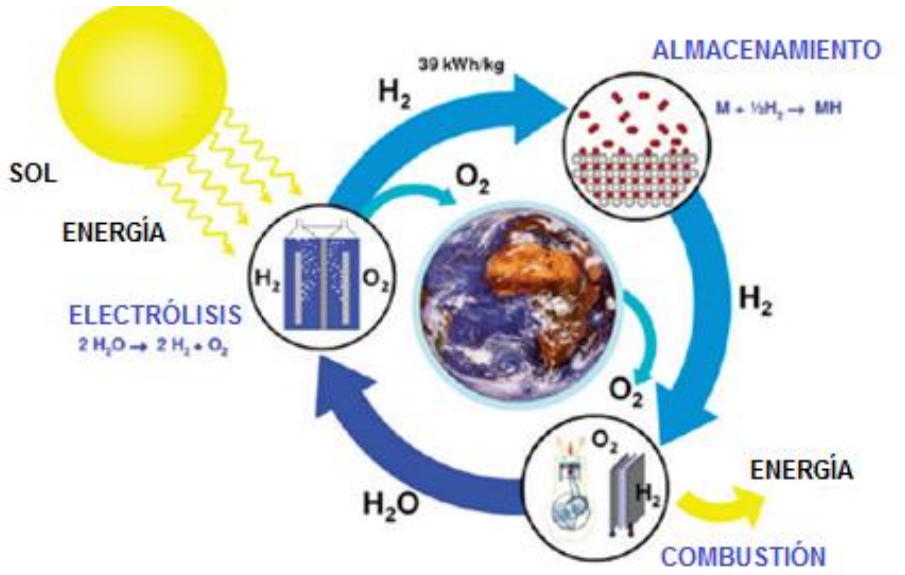


Figura 1. 1. Ciclo ideal del hidrógeno

Sin embargo, existen dificultades asociadas con su producción eficiente, almacenamiento y uso en celdas de combustible. Entre estas dificultades, el almacenamiento de hidrógeno molecular (H_2) para aplicaciones móviles es el obstáculo más difícil, debido a que el hidrógeno se encuentra a temperatura ambiente en estado gaseoso, lo que dificulta su manipulación para aplicaciones prácticas en tecnologías móviles [3]. Es por ello por lo que se requiere encontrar una manera de almacenar hidrógeno en grandes cantidades, de forma segura y económica para su uso en general.

El almacenamiento de hidrógeno, por métodos físicos como son: tanques a presiones altas, tanques criogénicos, tienen la desventaja principal de un elevado costo, aunado al bajo contenido energético en términos de volumen. Por ejemplo, para llevar a cabo el almacenamiento del hidrógeno por compresión se requiere utilizar presiones altas (>20 MPa). Sin embargo, para llevar a cabo este tipo de almacenamiento se requieren recipientes muy grandes y pesados. Este hecho es una limitante, por el costo de los materiales para fabricar los recipientes que puedan resistir esas altas presiones [3].

De la misma manera para llevar a cabo el almacenamiento de H_2 en estado líquido, en tanques criogénicos es necesario realizar el proceso de la licuefacción del H_2, el cual es bastante complejo y se consume el 15 % de la energía producida, debido a que requieren alcanzar temperaturas menores a 20 K. Además, la pérdida de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno líquido es inevitable, ya que alrededor del 2 % se pierde por evaporación [3].

Para unificar los retos para el almacenamiento de H_2 el Departamento de Energía de los EE. UU. (DOE), sugiere que un sistema exitoso de almacenamiento de hidrógeno a bordo de vehículos ligeros debe tener una capacidad de almacenamiento de 1.8 a 2.2 kWh/kg que representa el 4.5 a 6.5 % en peso. Y debe operar a temperaturas en el orden de -40 a 60 °C [4]. Debido a los retos y objetivos que ha establecido la DOE, se busca que el almacenamiento de H_2 sea de manera eficiente. Por lo tanto, hoy en día se ha investigado la posibilidad de almacenar hidrógeno por medio de la adsorción física en materiales porosos. Este método de almacenamiento es muy atractivo debido a que la capacidad de almacenamiento que se logra obtener en estos materiales es mayor que la capacidad que se obtiene al almacenar el gas dentro de un tanque. Es por ello por lo que se han propuesto otras alternativas para el almacenamiento de hidrógeno en materiales porosos, como el carbono en sus diferentes formas, debido a su morfología porosa, bajo peso y la rápida cinética de adsorción y desorción. Por ejemplo, desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNT) en 1991, el material atrajo la atención por su capacidad de almacenar el hidrógeno. En 1997 Dillon, propone nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) para el almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente [5]. Más tarde, se descubrieron otras nano-estructuras a base de carbón, como las nano-fibras de grafito (GNF) para aplicaciones en almacenamiento de hidrógeno [6]. Así mismo hoy en día varias nano-estructuras a base de carbono, como grafeno [7], fullerenos [8], carbinos [9], nano-rollos [10], grafino [11] y ZTC

(Zeolite Templated Carbon) han sido ampliamente investigados como posibles materiales de almacenamiento de hidrógeno debido a su bajo peso, necesarios para lograr una alta capacidad de almacenamiento gravimétrico de hidrógeno [12].

Recientemente, se han estudiado las nano-estructuras a base de carbono decoradas con átomos metálicos, debido a que estos sistemas son excelentes adsorbentes de H_2 en estudios experimentales y teóricos, donde los átomos decorativos pueden ser metales de transición (MT) [13], metales alcalinos (MA) [14], o metales alcalinotérreos (MAT). Los átomos metálicos que se utilizan como átomos de decoración en las estructuras de carbono juegan un papel clave en la adsorción de H_2, debido a que los átomos metálicos conducen al mejoramiento de la capacidad de almacenamiento de H_2, con energías de adsorción deseables. Mientras que las estructuras de nano-carbono sirven como huéspedes para los átomos de metal. El metal alcalino Litio es a menudo preferible, debido a su bajo peso.

Por ejemplo; Zhu *et al.*, [15] utilizó por primera vez nano-tubos de carbono decorados con Litio para el almacenamiento de hidrógeno. Por otro lado, Cabria *et al.*, [16] estudio la interacción de las moléculas H_2 con grafeno y nano-tubos de carbono dopados con átomos de Litio utilizando cálculos *ab initio*. Este grupo de investigadores encontró energías de adsorción para las moléculas H_2, en el rango de 0.160 a 0.180 eV/H_2 en un sistema dopado con Litio, esta energía es mayor que la energía de adsorción para el sistema de carbono puro (rango de 0.08 a 0.09 eV/H_2).

Seenithurai *et al.*, [17] utilizando cálculos DFT demostró que el grafeno de doble vacancia decorada con átomos de Litio, podría ser utilizado como un medio de almacenamiento de hidrógeno eficiente. Además Seenithurai *et al.*, [17], obtuvo un máximo de cuatro moléculas de hidrógeno adsorbidas por cada átomo de Litio, lo que conduce a una capacidad de almacenamiento gravimétrico de 3.89 % en peso. Con una energía de adsorción media de 0.23 eV/H_2.

Huang *et al.*, [18] mostró una capacidad de almacenamiento de 9.43 % en peso en un grafito poroso oxidado decorado con átomos de Litio. En la mayoría de estos estudios, se informa que la decoración con Litio mejora el almacenamiento de hidrógeno en las estructuras de carbono.

Las aplicaciones prácticas para el almacenamiento de hidrógeno demandan la posibilidad de trabajar a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, es decir la molécula de H_2 debe mantenerse adsorbida al material adsorbente a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

Padilha *et al.*, [19] estudió la estabilidad de diferentes tipos de múltiples vacancias en nanotubos de carbono. Muestran que la formación de pentágonos y elimina los enlaces colgantes, lo que reduce la energía de formación.

Sunnardianto *et al.*, [20] investigaron los procesos de almacenamiento de hidrógeno en el grafeno activado por vacancias atómicas. Sunnardianto *et al.*, [20] informaron la reacción de una molécula de hidrógeno en una vacante de grafeno con dos átomos de hidrógeno en el borde de la vacante, y construyeron las vías de energía mínima y las barreras de energía de reacción reversible (V_{111} + $H_2 \leftrightarrow V_{221}$), donde V_{111} es una vacante de grafeno con dos átomos de hidrógeno en el borde de la vacante, y V_{211} es una vacante de grafeno para la cual dos átomos de carbono están mono-hidrogenados en el borde de la vacante y uno está di-hidrogenado. Informan una barrera de activación alrededor de 1.3 eV para el proceso de quimisorción y desorción disociativa.

Haldar *et al.*, [21] estudiaron la ingeniería de defectos y la decoración de Litio de fosforeno 2D muestrando que los defectos puntuales en el fosforeno no mejoran la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en comparación con el fosforeno prístino. Sin embargo, la decoración selectiva de Litio sobre el sitio defectuoso mejora significativamente la capacidad de adsorción de hidrógeno produciendo una energía de unión de hasta 0.48 eV/H_2 en una vacante de fosforeno individual decorado con Li.

Bevilacqua *et al.*, [22] investigó la estabilidad energética, las propiedades electrónicas y ópticas de los nanotubos BN con defectos (BN NT), y descubrió que la interacción entre las moléculas defectuosas BN NT y H_2 aumenta obteniendo -0.282 eV y -0.261 eV como E_{ads}, para la primera y segunda molécula adsorbida, respectivamente.

CAPÍTULO 2. Marco teórico

2. Generalidades del Carbono para el almacenamiento de Hidrógeno

Para empezar a hablar sobre almacenamiento de hidrógeno utilizando estructuras de carbono, se debe tener en cuenta primero las propiedades del carbono e hidrógeno, así como también, algunos conceptos teóricos importantes para el entendimiento del tema en cuestión.

El carbón es un mineral de origen orgánico constituido básicamente por carbono. Su formación es el resultado de la condensación gradual de la materia de plantas parcialmente descompuestas a lo largo de millones de años. Las plantas al descomponerse forman una capa llamada turba[23].

El carbono es un elemento fascinante de la tabla periódica ya que puede establecer enlaces con casi cualquier elemento y consigo mismo, por lo que se recupera en un amplio espectro de compuestos y formas. La configuración electrónica del átomo de carbono $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ y su singular capacidad para formar enlaces híbridos sp^3, sp^2 y sp^1, da como resultado la promoción de electrones y la hibridación de orbitales, dando lugar a una gran variedad de formas de carbono. Por ejemplo, el carbono tiene cuatro formas alotrópicas diferentes con átomos de carbono que tienen diferentes hibridaciones:

1. El diamante es una forma alotrópica del carbono a temperatura ambiente. Se encuentra más frecuentemente en una forma cúbica, en la que cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos de carbono por enlaces sigma sp^3 en forma tetraédrica.
2. El grafito es un alótropo bien establecido de carbono. La unidad básica de la estructura cristalina del grafito es la capa de grafeno, es decir, un conjunto hexagonal extendido de átomos de carbono con enlaces sp^2 y enlaces π deslocalizados.
3. Fullereno: el fullereno más común es la molécula C_{60}, aunque se conocen otros fullerenos con un número de átomos de carbono inferior (C_{20}, C_{32},) o superior (C_{70}, C_{80}). El más estable y el primero en ser descubierto, la molécula C_{60}, consta de 60 átomos de carbono formando una jaula poliédrica, que contiene 20 hexágonos y 12 pentágonos. En la molécula C_{60}, cada átomo de carbono está unido a otros tres. La hibridación de los átomos de carbono está entre sp^3 y sp^2.

4. Carbinos: consta de cadenas de átomos de carbono unidos linealmente con hibridación sp^1 con π electrones formando enlaces simples y triples alternativos o enlaces conjugados [23].

Una de las muchas aplicaciones de las estructuras del carbono es la adsorción, el cual es un fenómeno que ocurre en las superficies, y ocurre generalmente en materiales que cuentan con mayor área superficial. Por lo tanto, las estructuras de carbono con grandes áreas superficiales son candidatos fuertes para adsorber altas concentraciones de diferentes especies químicas. Durante mucho tiempo, los carbones activados (materiales porosos de gran superficie) se han utilizado ampliamente en el tratamiento del agua y la adsorción de gases [23].

La nueva generación de estructuras de carbono construidas a nano-escala como: nano-fibras, nanotubos, fullerenos, nano-conos, grafeno, nano-diamantes, etcétera, poseen una superficie relativamente grande y estas nuevas estructuras exhiben nuevas propiedades electrónicas y químicas, que proporcionan nuevos horizontes para lograr mejoras en la adsorción, y nuevas aplicaciones. Por ejemplo, algunas de estas nanoestructuras de carbono podrían usarse en tratamientos de aguas residuales, rutas para la generación de energía limpia, dispositivos de almacenamiento de hidrógeno, sensores, soportes catalíticos, inhibidores de virus, etcétera [23].

2.1. Aspectos generales de las nanoestructuras de carbono

Hoy en día existen numerosos nanomateriales de carbono, algunos de los cuales podrían curvarse para formar morfologías fascinantes con nuevas propiedades fisicoquímicas.

El grafito es el mejor ejemplo de un material en capas muy flexible, que puede formar una amplia variedad de formas, que son considerados cero dimensionales (0D), como fullerenos [8], conos [24] y toroides, hasta estructuras que son consideradas de 1, 2 y 3 dimensiones.

En particular, los sistemas unidimensionales (1D) incluyen nano-tubos de una o varias paredes [25], nano-cintas y nano-hélices. Estructuras bidimensionales (2D) como grafeno, supergrafeno, y Haeckelites [26]. Los sistemas tridimensionales (3D) consisten en grafito y estructuras tipo Schwarzite. Además, los fullerenos y los conos exhiben una curvatura gaussiana positiva debido a la presencia de anillos de carbono pentagonales, y hay otras estructuras que contienen anillos

heptagonales o de mayor número de átomos de carbono que exhiben una curvatura gaussiana negativa, como las Schwarzitas. La Figura 2.1.1. muestra modelos moleculares de varios tipos de nano-estructuras de carbono con diferentes dimensiones, 0D, 1D, 2D y 3D: a) C_{60}, b) nano-cuerno, c) fulereno icosaédrico, d) fulereno esférico, e) moléculas C_{60} fusionadas, f) tubo holey, g) grupo de grafeno, h) grupo de nano-diamantes, i) nano-toroide de moléculas fusionadas C60, j) fulereno interconectadas con canales, k) nano-tubo, l) nano-tubo helicoidal, m) nano-tubo de carbono de múltiples paredes, n) nano-tubo de Haeckelita, o) Nano-cintas Haeckelite, p) grafeno en nano-cintas, q) grafeno helicoidal, r) superficie de grafeno, grafeno antidot, t) dos hojas de grafeno interconectadas, u) super-grafeno, v) Superficie Haeckelita, w) grafito, x) cristales de Schwarzite P688, y y) cristales de Schwarzite D688.

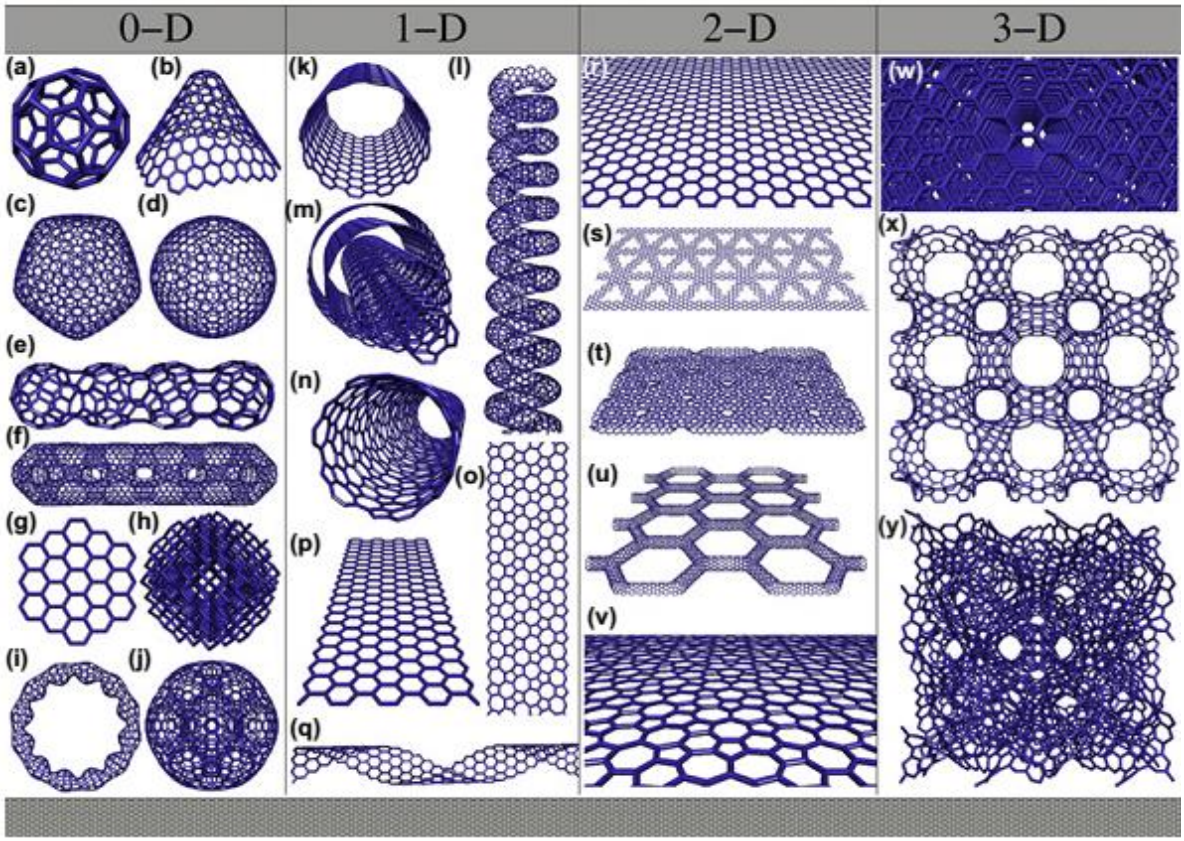


Figura 2.1.1. Modelos moleculares de varios tipos de nano-estructuras de carbono con diferentes dimensiones, 0D, 1D, 2D y 3D: (a) C60: Buckminsterfullereno; (b) nano-cuerno, (c) fulereno icosaédrico, (d) fulereno esférico, (e) moléculas C60 fusionadas, (f) tubo holey, (g) grupo de grafeno, (h) grupo de nano-diamantes, (i) nano-toroide de moléculas fusionadas C60, (j) fulereno interconectadas con canales, (k) nano-tubo, (l) nano-tubo helicoidal, (m) nano-tubo de carbono de múltiples paredes, (n) nano-tubo de Haeckelita (estructura formada por solo 5 y 7 anillos de carbono) (o) Nano-cintas Haeckelite, (p) grafeno en nano-cintas, (q) grafeno helicoidal, (r) superficie de grafeno, grafeno antidot, (t) dos hojas de grafeno interconectadas, (u) super-grafeno, (v) Superficie Haeckelita, (w) grafito, (x) cristales de Schwarzite P688, y (y) cristales de Schwarzite D688.

Las formas alotrópicas del carbono (grafeno, diamante, grafito y fullerenos), muestran diferentes propiedades electrónicas. Por ejemplo, el grafito es semimetal, mientras que el diamante es un semiconductor con una gran banda gap. Además, los nano-tubos de carbono formados por una sola capa de grafeno enrollado podrían ser metálicos o semiconductores o dependientes de la forma en que se enrollan [27]. La actividad química de estos novedosos nanomateriales de carbono podría correlacionarse con su morfología. Por ejemplo, los sistemas planos (curvatura gaussiana cero) que contienen todos los enlaces saturados como en el grafito, no interactúan fuertemente con otras especies químicas, a menos que existan defectos o dopaje. Por lo tanto, la actividad química de las nano-superficies de carbono podría estudiarse en función de su curvatura gaussiana y la hibridación del enlace de carbono (sp, sp^2 o sp^3). En este contexto, hay nuevas nanoestructuras de carbono que muestran diferentes tipos de curvatura gaussiana y, en consecuencia, muestran actividad química inusual a lo largo de su superficie. Una modificación selectiva de la superficie de los materiales podría dar como resultado cambios significativos en sus propiedades químicas, electrónicas, magnéticas y mecánicas. La adición de átomos extraños (dopaje), la creación de defectos o la adición de grupos funcionales pueden dar como resultado nano-carbonos fuertemente modificados que cambian drásticamente sus interacciones con el entorno circundante. El dopaje es una técnica muy útil capaz de ajustar las propiedades electrónicas y químicas de diferentes nanomateriales de carbono, incluidos los fullerenos, nanotubos de carbono, etc. [28, 29].

La generación de defectos en superficies grafíticas constituye un enfoque alternativo para modificar las propiedades electrónicas y químicas de los nanomateriales de carbono. Defectos como vacancias, desde mono-vacancias, di-vacancias, rotaciones de enlaces, como defectos Thrower-Stone-Wales [30], y la introducción de anillos de carbono no hexagonales (anillos de carbono de 4, 5 ,7 y 8 miembros) modifican la curvatura gaussiana, lo que podría alterar significativamente las propiedades locales de las nano-estructuras de carbono [31]. La Figura 2.1.2 muestra, diferentes estrategias para modificar las propiedades electrónicas y químicas de los nanomateriales de carbono. El dopaje se realiza, mediante la introducción de átomos como el nitrógeno, fósforo y azufre, entre otros, esto se ha utilizado ampliamente para la mejora de propiedades electrónicas y químicas. Las vacancias y las rotaciones de enlace suelen estar presentes en la modificación de las propiedades de los nanomateriales de carbono. Así mismo la funcionalización química consiste en agregar diversos grupos funcionales a la superficie de diferentes nanomateriales. La funcionalización se realiza mediante la introducción de pequeños

grupos funcionales, como grupos carboxílicos y amina [32], o moléculas grandes como polímeros [33] y biomoléculas [24]. Así mismo, se pueden construir matrices en 2D y 3D de nano-carbonos mediante el ensamblaje de diferentes bloques de construcción a nano-escala, por ejemplo, nanotubos.

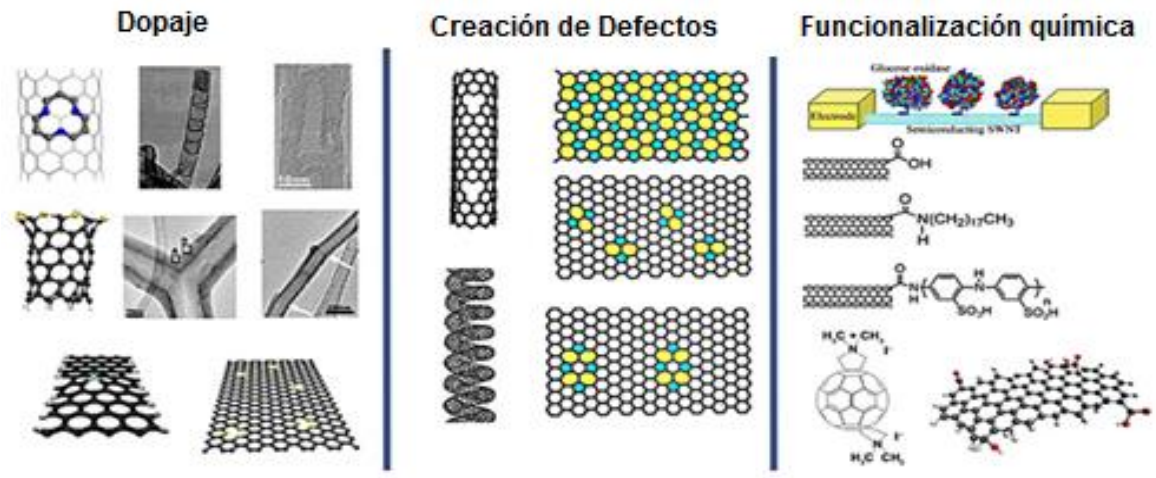


Figura 2.1.2. Diferentes estrategias para modificar las propiedades electrónicas y químicas de los nanomateriales de carbono

Los nanomateriales de carbono en 3D que exhiben una gran área superficial (en el orden de 3600 m^2/g) podrían construirse interconectando nanotubos de carbono covalentemente. En particular, Romero-Herrera *et al.*, [34] propusieron diferentes tipos de uniones de nano-tubos covalentes usando tubos de diferentes quiralidades como se muestra en la Figura 2.1.3. Sin embargo, aún se necesitan más trabajos experimentales y teóricos a la espera de un mayor control en la fabricación de redes de carbón 3D con propiedades de adsorción mejoradas.

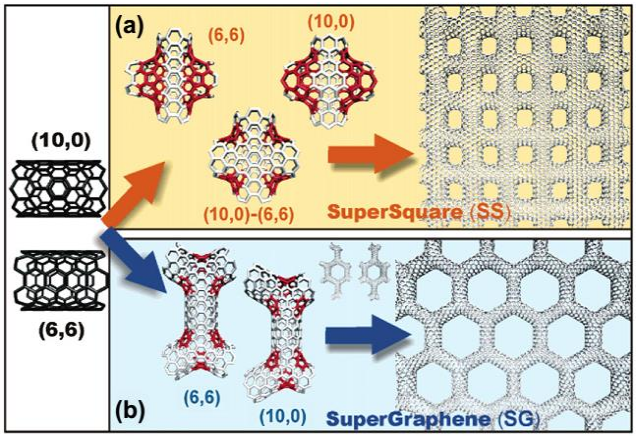


Figura 2.1.3. Modelo de dos arquitecturas diferentes de redes ordenadas basadas en nanotubos de carbono. a) Super-cuadrado y b) super-grafeno corresponden a redes 2D.

2.2. Zeolita tipo ZTC

Las zeolitas tienen una estructura, que contiene nano-canales tridimensionales regulares. La forma y el volumen de estos canales están estrictamente controlados por la topología de la estructura. Estos canales son la base de la acción de las zeolitas como catalizadores o adsorbentes Figura 2.2.1a. Además, los nano-canales bien definidos en las zeolitas se pueden utilizar para obtener nuevos materiales sintetizados. El relleno de los nano-canales de zeolita con carbono Figura 2.2.1b, seguido de la extracción del carbono de la estructura de zeolita debería dar lugar a la formación de un carbono con una estructura porosa que refleja la estructura de poros del molde de zeolita original (Figura 2.2.1c). Basados en esta idea, desde hace 20 años, comenzó una línea de investigación para sintetizar una estructura de carbono único utilizando zeolita Y como molde y alcohol de polifurfurilo como precursor de carbono [34].

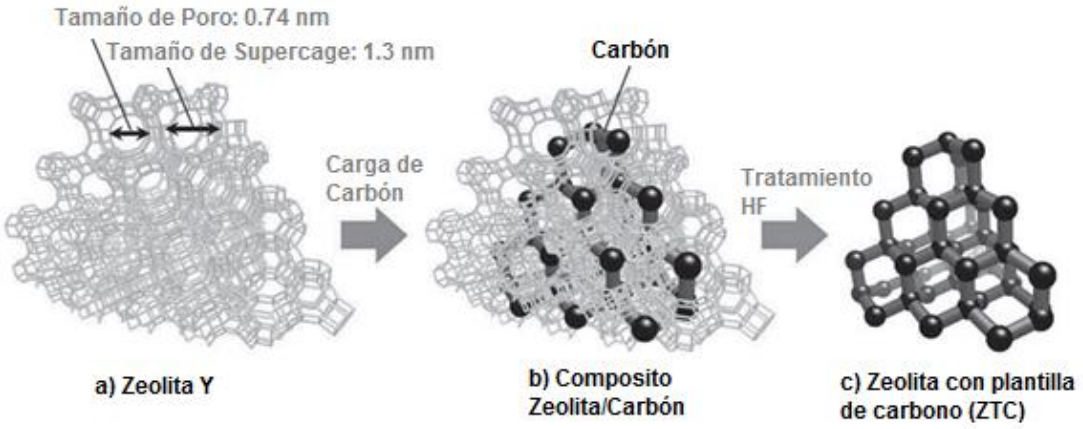


Figura 2.2.1. (a) Estructura cristalina de la zeolita Y; (b) polímero de carbono dentro de los poros de la zeolita (la zeolita es gris, el carbono es negro); c) la estructura final de la ZTC, después de eliminación de la zeolita con ácido fluorhídrico [38].

El alcohol de furfurilo se introduce en los nano-canales de la zeolita Y, llevándose a cabo una polimerización y luego carbonización, el carbono resultante es liberado de la red de zeolita mediante lavado con soluciones ácido fluorhídrico (HF) y ácido clorhídrico (HCl) Figura 2.2.1c. El carbono obtenido reflejó exactamente la morfología de la estructura cristalina de zeolita. Algunas muestras de carbono tienen superficies BET de alrededor de 1140 m^2g^{-1}, pero lamentablemente, resultó que no había ordenamiento en la estructura de los poros. Por lo tanto, se

examinaron otras combinaciones de precursores y plantillas en una amplia gama de condiciones experimentales.

Como resultado, en 1997, se obtuvo un carbono con una superficie mayor, 2260 $m^2 g^{-1}$, y un volumen de microporos del orden de 1.1 $cm^3 g^{-1}$ [35]. Sin embargo, el control de la porosidad no fue perfecto. Johnson *et al.,* informó la preparación de carbono utilizando diferentes tipos de materiales zeolíticos (Y, b, L) [36]. Meyers *et al.,* también usó diferentes zeolitas (Y, b, ZSM-5) para sintetizar nuevos carbonos [37]. Estos estudios mostraron que todas las plantillas de zeolita excepto el tipo L pueden dotar a los carbonos resultantes de porosidad en mayor o menor medida. Sin embargo, ninguno de estos carbonos porosos reflejaba las estructuras del canal ordenado de las plantillas originales de zeolita. En otras palabras, nadie había logrado preparar un carbón poroso ordenado como una réplica negativa de la plantilla de zeolita, hasta que en el 2000, Tomita *et al.*, logro con éxito preparar una réplica negativa de la plantilla de la zeolita [38].

El carbono poroso ordenado que preparo Tomita *et al.*, se denomina carbono con plantilla de zeolita (ZTC). Dado que el tamaño de los nano-canales de la zeolita es demasiado pequeño (<1.3 nm) para permitir la formación de la estructura habitual de carbono. La estructura ZTC tiene una geometría única extraordinaria, que no se ha visto en ningún material carbonoso jamás registrado. Debido a esta estructura única, ZTC se caracteriza por una superficie extremadamente grande (4000 $m^2 g^{-1}$) y un volumen de microporos de hasta 1.8 $cm^3 g^{-1}$. Por lo que adsorbe una gran cantidad de moléculas o iones.

Dichas propiedades hacen a la ZTC adsorbentes muy atractivos, especialmente como medios de almacenamiento de energía de alto rendimiento.

2.2.1. Método de síntesis de la Zeolita tipo ZTC

Para sintetizar la nanoestructura ZTC, el carbón debe ser introducido uniformemente en los nano-canales de la zeolita Y. Los factores clave para una síntesis exitosa son:

1. Elección de la plantilla de zeolita
2. Introducción de carbono

2.2.1.1. Elección de la plantilla de la zeolita

Cada tipo de zeolita tiene su propia estructura de poros. Para la síntesis de ZTC, el tamaño de la entrada del poro debe ser tan grande como sea posible, por las siguientes dos razones:

1. Para evitar el bloqueo de poros durante la introducción de carbono.
2. Formar un marco robusto de carbono que pueda retener la estructura de red ordenada después de la eliminación de la plantilla.

La entrada de poro de la zeolita suele ser un anillo de cadena O—Si—O, y el tamaño de entrada de poro depende del número de átomos de oxígeno incluidos en el anillo. Por ejemplo, las entradas de los poros de la zeolita A y MFI son anillos de oxígeno de 8 y 10 miembros, respectivamente, y son demasiado pequeños para permitir introducir el carbono dentro de los microporos de la zeolita [39]. Por otro lado, las zeolitas con un anillo de 12 miembros, como la zeolita Y, la zeolita b, la zeolita L y la mordenita, permiten una cantidad suficiente de carbono [39]. No sólo es importante el tamaño de entrada de poro sino también la topología de conexión de poro. Para obtener una réplica de carbono poroso con un marco ordenado como la estructura mostrada en la Figura 2.2.1, la zeolita debe tener microporos conectados tridimensionalmente. Hasta ahora, solo la zeolita Y, la zeolita b y la EMT se han utilizado con éxito como plantillas duras para obtener ZTC poroso con alta regularidad de estructura. Por otra parte, las zeolitas con microporos unidimensionales, como la zeolita L y mordenita, dan marcos de carbono de una sola dimensión que no retienen estructura regularidad de las plantillas de zeolita [39].

2.2.1.2. Introducción de carbono

Hay tres métodos para la introducción de carbono en los microporos de zeolita.

1. Carbonización polimérica que consiste en la introducción de monómeros orgánicos, seguida de polimerización y carbonización.
2. Método de CVD que usa moléculas orgánicas pequeñas como fuentes de carbono.
3. Método de paso de carga que consiste en la carbonización del polímero seguida de CVD adicional.

2.3. Estructura molecular de ZTC

Desde que se tuvo éxito por primera vez en 2000 para sintetizar la ZTC [38], muchos investigadores han estado trabajando en el desarrollo de varios tipos de ZTC, utilizando varios tipos de plantillas de zeolita y fuentes de carbono. Sin embargo, su estructura molecular había sido completamente confusa, ya que las franjas reticulares de láminas de grafeno nunca se pueden observar incluso con TEM de alta resolución. Varios trabajos [35, 38, 40] analizaron la estructura de ZTC con una variedad de métodos, y finalmente se reveló que la estructura de la ZTC está compuesta por nano-grafenos con forma de buckybowl cruzados, dando lugar a la forma de nano-carbono completamente nueva con hibridaciones sp^2 [12].

Se sabe que la ZTC es una réplica negativa de la plantilla de zeolita Y a partir de los resultados de SEM, TEM y XRD, indican claramente que ZTC tiene una estructura de red ordenada que se replica junto con la estructura de red de poro de la zeolita, y la red ordenada tiene la misma estructura de simetría (*F d 3 m*) que la red C—C en un cristal de diamante Figura 2.2.1.

En la Figura 2.3.1 se comparan los tamaños del poro de zeolita y varias moléculas, benceno, coroneno y fullereno (C_{60}). El poro de zeolita Y es solo de 1.3 nm, y el tamaño apenas permite que se incluya el coroneno o el C_{60}, por lo que, nunca se forma un gran cristal de grafito en un nano-espacio tan pequeño debido al obstáculo de la estructura. Por lo tanto, la estructura de la ZTC debe estar compuesta de fragmentos carbonosos muy pequeños, cuyos tamaños son inferiores a 1.3 nm.

Así mismo la ZTC tiene varias características que se ven típicamente en materiales de carbono sp^2, como el color negro, la hidrofobicidad y la conductividad eléctrica. Este carbono está formado por el ensamblaje de láminas de nano-grafeno únicas, pero no por el ensamblaje de láminas de grafeno apiladas, como es común para los materiales de carbono.

Con base en evidencias experimentales, Nishihara *et al.*, construye un modelo molecular razonable para ZTC que encaja en los poros ordenados tridimensionalmente de la zeolita Y [41]. Este modelo es consistente con la información estructural obtenida por las diferentes técnicas de caracterización (Raman, XRD, TEM, 13C NMR, y espectros de estructura fina cerca del borde de pérdida de energía de electrones). Además, la estructura del modelo cumple la condición de que es

energéticamente estable en el cálculo de la optimización de la geometría utilizando PM5 en MOPAC.

Para adaptar una lámina de grafeno a los canales en zigzag de la zeolita, la lámina tiene que estar curvada artificialmente, por lo que consiste no solo en hexágonos sino también en pentágonos y/o heptágonos. Hay muy pocas posibilidades para organizar estos polígonos en dicho nano-espacio estrictamente regulado. Además, la lámina de grafeno debería mostrar una estructura de red tetraédrica como se muestra en la Figura 2.2.1. Una posibilidad es una red de grafeno de curvatura negativa que se conoce como Schwarzite. La Figura 2.3.1 muestra dos de esos posibles modelos de carbono donde los átomos de carbono (esferas negras) están interconectados entre sí por enlaces sp^2 para formar una hoja de grafeno tridimensional, única y curvada. Cada modelo está compuesto de unidades de construcción, cada una de las cuales se ajusta en una súper cavidad de zeolita Y, y contienen 88 y 68 átomos de carbono (Figura 2.3.1a y b), que corresponden respectivamente a 0.67 y 0.52 g g^{-1} de zeolita en la etapa de los compuestos de zeolita/carbono.

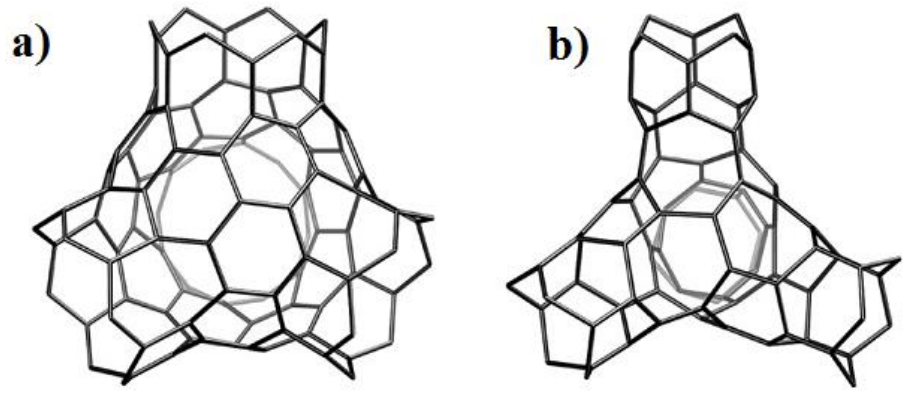


Figura 2.3.1. C_{88} y C_{68}, respectivamente, ambas estructuras tienen doce heptágonos de carbono [38].

Un modelo molecular similar también fue propuesto por Roussel *et al.*, con un enfoque de mecánica estadística [42]. Sin embargo, los dos modelos anteriores tienen una cantidad mucho mayor de carbono frente a la plantilla de zeolita en comparación con la cantidad obtenida experimentalmente (0.29 g g^{-1} de zeolita).

Finalmente, Nishihara *et al.* [42] encontró que el modelo de carbono propuesto en la Figura 2.3.2 reunía todos los requisitos. En este modelo, una unidad de construcción básica corresponde a un pequeño grafeno curvado (Unidad básica de la estructura $C_{39}H_9$, el cual tiene 3 anillos

pentagonales y 9 anillos hexagonales), que está interconectado con otras tres unidades como lo indica el marco ordenado estructura en la Figura 2.3.2a. La unidad es bastante similar a los fragmentos de fullereno, llamados buckybowls. La estructura de este modelo parece inestable, pero sorprendentemente la estructura es energéticamente estable cuando todo el modelo se sometió al cálculo de optimización de geometría utilizando la teoría del orbital molecular. Así mismo la Figura 2.3.2b. muestra el modelo de ZTC integrado en el marco de zeolita, también muestra que el modelo de ZTC propuesto cabe en el sistema de poros de la zeolita. La cantidad de carbono en el modelo se calculó en 0.28 gg^{-1} de zeolita, que es muy similar al valor experimental (0.29 gg^{-1}). Los grafenos simples y curvos forman la estructura de red ordenada tridimensionalmente. Es importante enfatizar que el impedimento impuesto por los canales de zeolita y el número necesario de átomos de carbono son tan estrictos que al usar átomos de carbono con hibridación sp^2 es esencialmente imposible formar cualquier estructura de red diferente a la mostrada en la correspondiente a la unidad básica $C_{39}H_9$.

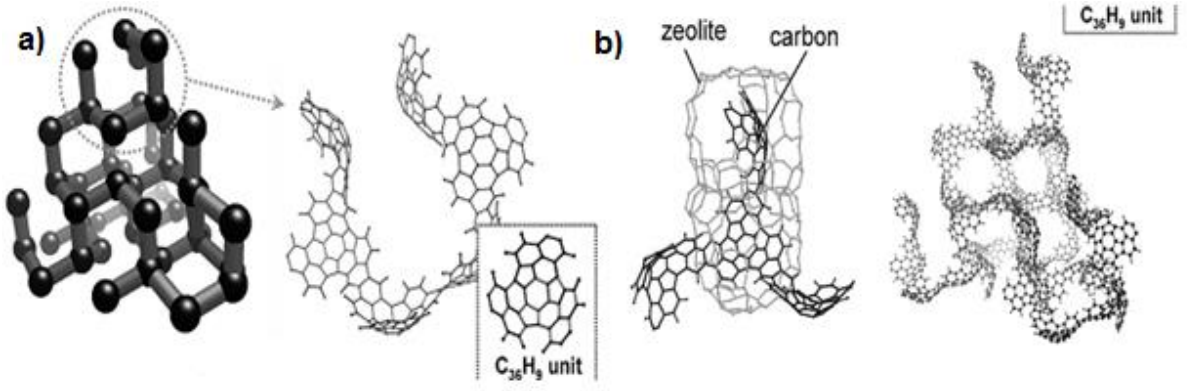


Figura 2.3.2. Modelo molecular idealizado que contiene solo átomos de carbono e hidrógeno[38].a) modelo molecular $C_{39}H_9$ unidad básica y representativa de la ZTC. b) ZTC y plantilla de Zeolita, donde ZTC es una réplica negativa de la zeolita.

2.4. Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno

El hidrógeno es un elem ento químico representado por el símbolo H, con número atómico uno. Existen tres isotopos del hidrógeno: hidrógeno, deuterio y tritio. El 75 % de la masa de todas las estrellas y galaxias es hidrógeno. El elemento H tiene un protón y un electrón. Químicamente, el arreglo atómico de un electrón orbitando a un núcleo es altamente reactivo. Por esta razón, los

átomos de hidrógeno naturalmente se combinan para formar moléculas diatómicas [43]. El H_2 es la molécula más simple de la naturaleza, la cual tiene dos orbitales sigmas, uno enlazante (σ) de menor energía y otro anti enlazante (σ*) de mayor energía.

El H_2 es líquido por debajo de 20 K y es sólido por debajo de 14 K a una atmósfera de presión. Algunas de las propiedades del hidrógeno se muestran en la Tabla 2.4.1. En el diagrama de fases del hidrógeno (Figura 2.4.1), se muestran los estrechos rangos de temperatura que posee el hidrógeno para cambiar de un estado a otro.

Tabla 2.4.1. Propiedades del H_2 [43].

Propiedades del H_2			
Peso molecular	2.0159 uma	**Coeficiente de expansión térmica**	0.00366 1/K
Punto de fusión a 1 atm	13.95 K	**Diámetro cinético**	0.29 nm
Punto de ebullición a 1 atm	20.35 K	**Radio de van der Waals**	0.24 nm
Densidad a 1 atm y 273.15 K	0.085 kg/m^3	**Polarizabilidad, (α)**	0.8023x10^{-24} cm^3
Densidad a 1 atm y 20.15 K	70.8 kg/m^3	**Momento cuadrupolar, (Q)**	2.21 x10^{-24} cm^2
Temperatura crítica, (T_c)	33.19 K	**Temperatura de auto ignición**	793.15 K
Presión crítica, (P_c)	9720.8 mmHg	**Densidad gas a 700 bar**	40 g/L
Volumen crítico molar, (V_c)	65 cm^3/mol	**Calor de combustión**	120,000 kJ/kg
Entalpía de vaporización	0.904 J/mol	**Calor específico a 298.15 K**	28.82 J/mol K
Entalpía de sublimación	1.028 kJ/mol		

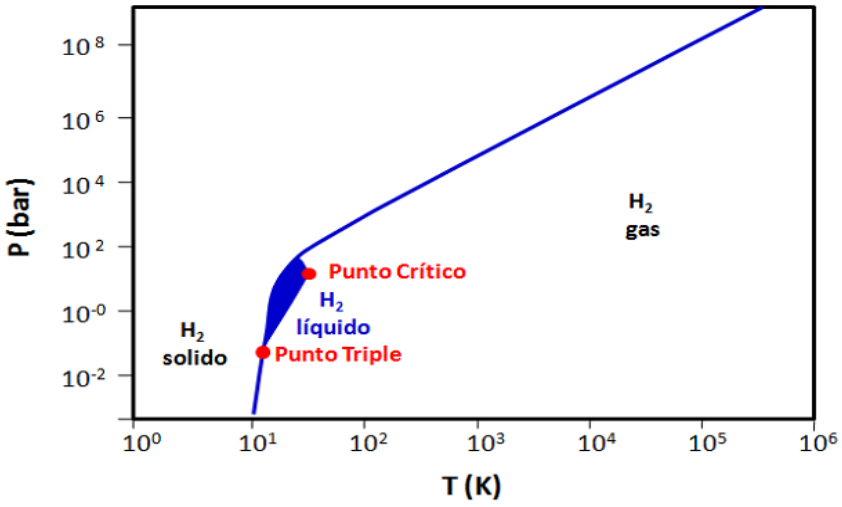


Figura 2.4.1. Diagrama de fases del hidrógeno.

En la Tabla 2.4.1 se observa que el hidrógeno presenta un punto de ebullición y de fusión cercanos, y a la vez muy bajos (20.35 K y 13.95 K respectivamente). El hidrógeno no puede ser licuado a temperatura ambiente o en condiciones tecnológicamente viables para su uso masivo como vector energético, provocando un inconveniente para ser almacenado y transportado [44].

El H_2 es un buen donador y aceptor de electrones, estos factores electrónicos son importantes en el entendimiento del enlace reversible del H_2 para propósitos de almacenamiento de hidrógeno [45]. El H_2 es el ligando perfecto porque es un anfótero tan efectivo como el CO y es quizás el ligando débil que puede reaccionar con un metal insaturado [46]. El hidrógeno es una base de Lewis que puede enlazarse fuertemente a electrofílicos, pero los metales de transición son únicos en estabilizar al H_2 por retro-donación de electrones del orbital *d* del metal al orbital anti enlazante σ* del H_2 esto se observa en la Figura 2.4.2.

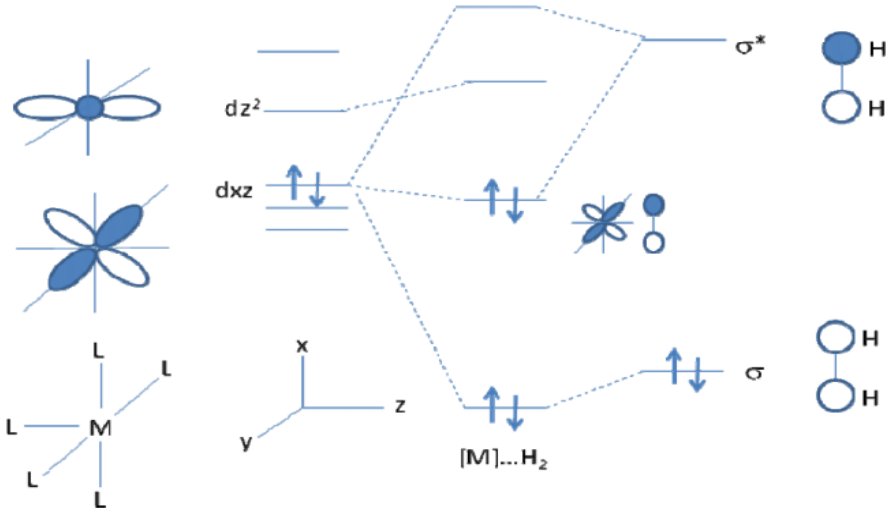


Figura 2.4.2. Coordinación de un metal con la molécula de H2 [46].

2.5. Formas de almacenamiento de hidrógeno

Existen fundamentalmente cinco formas para almacenar el hidrógeno: la licuefacción, la compresión, los hidruros metálicos y químicos, la formación de jaulas de hidratos (clatratos) y la adsorción. Todos ellos presentan sus ventajas y desventajas para conseguir el propósito de almacenar mayores cantidades de hidrógeno de forma reversible y en condiciones tecnológicamente viables. Para el presente trabajo no son tomados en cuenta los métodos físicos

para el almacenamiento de H_2, es decir los métodos por medio de licuefacción y compresión son completamente descartados, ya que son métodos ineficientes por su bajo contenido energético. Así mismo el almacenamiento de H_2 por medio de hidruros, clatratos son también descartadas debido a su baja reversibilidad en el proceso de almacenamiento de H_2.

2.5.1. Adsorción

La adsorción implica la concentración de uno o más componentes de un gas o un líquido en la superficie de un sólido. El sólido se denomina adsorbente y las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, con mayor concentración que en la fase fluida, se conocen como adsorbato. La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida. Si las fuerzas son de tipo van der Waals, conllevan una fisisorción sobre la superficie del adsorbente, resultado de interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y el fluido. La energía involucrada en la fisisorción es baja (< 40kJ/mol) [47].

La adsorción activada o quimisorción ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas de fluido y la superficie adsorbente, requiere una trasferencia de electrones entre el adsorbente y adsorbato. Normalmente, la quimisorción provoca la adsorción de una monocapa sobre la superficie adsorbente. La energía involucrada en la quimisorción es elevada (> 40 kJ/mol) [47].

Por lo tanto, la energía de fisisorción es muy inferior a la que se implica en un enlace químico (quimisorción), y por lo tanto la quimisorción es un proceso que puede ser irreversible. En otras palabras, la reversibilidad del proceso en fisisorción es mayor. Así mismo la reversibilidad para la fisisorción se obtiene sometiendo al sistema a un calentamiento o bien a vacío, de forma que se disminuya la presión del adsorbato.

La fisisorción es un fenómeno exotérmico, aunque la energía puesta en juego es siempre superior a la correspondiente al fenómeno de condensación. Cuando la adsorción se produce en poros de pequeño tamaño, la energía implicada aumenta considerablemente.

En la tabla 2.5.1.1. se muestra un resumen de las diferencias fundamentales entre adsorción física y quimisorción.

Tabla 2.5.1.1 Propiedades de la adsorción física y la quimisorción [47].

	Adsorción física	Quimisorción
Adsorbente	Todos los sólidos	Algunos sólidos
Adsorbato	Todos los gases por debajo de temperatura crítica	Algunos gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Ilimitado (depende de cada molécula)	Próximo al punto de condensación del gas
Entalpia de adsorción	Es comparable con la entalpia de condensación Bajas, entre 5-40 kJ/mol	Es comparable con la entalpia de reacción Amplio rango (40-800 kJ/mol)
Recubrimiento	Puede darse en multicapa	Monocapa
Reversibilidad	Extremadamente reversible	A menudo irreversible
Cinética de adsorción	Rápida, no es un proceso activado	Variable, suele ser un proceso activado

La adsorción en ingeniería química se considera como una operación de separación gas-sólido o líquido-sólido. A escala industrial se lleva a cabo en lechos adsorbentes, normalmente en lechos fijos. Además de su aplicación en la separación de compuestos de una mezcla, la adsorción se utiliza para el almacenamiento de gases. Esto resulta de especial interés en el desarrollo de aplicaciones de almacenamiento de gases, como pueden ser, actualmente, el gas natural y, en un futuro, el hidrógeno. En cualquiera que sea la forma de aplicación de la adsorción como operación de separación o almacenamiento, resulta fundamental el conocimiento de las características del adsorbente y del equilibrio de adsorción que se establece entre éste y los compuestos de la corriente que se va a tratar. El conocimiento del equilibrio de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente posibilita el diseño de las condiciones de operación, presión y temperatura de trabajo. Además, a través de la información que se obtiene de los datos de equilibrio de adsorción, es posible establecer las características del adsorbente, por tanto, en ocasiones el equilibrio de adsorción se utiliza para caracterizar materiales para su posterior uso como adsorbente o catalizador [44].

2.6. Materiales adsorbentes y sus características

Al ser la acumulación de adsorbato por unidad de superficie muy pequeña, la adsorción se suele llevar a cabo en materiales porosos, de elevada superficie específica y volumen de poros, disponiendo así de una elevada capacidad de adsorción. La superficie específica a_s de un material poroso se define como la superficie de la estructura porosa del material sumada con la superficie externa de las partículas de adsorbente, por unidad de masa de este. El volumen de poros V_p de un adsorbente es el volumen de adsorbato que puede retener por unidad de masa. Ambos parámetros están relacionados con el tamaño de poro (d_p) que posee cierto material. Se pueden fabricar adsorbentes con área superficial interna (superficie especifica) desde los 100 m^2g^{-1}, hasta 3000 m^2g^{-1}, aunque los materiales que suelen aplicarse en la práctica para adsorción tienen una superficie especifica entre 300 y 1200 m^2g^{-1}.

IUPAC distingue materiales micro, meso y macro porosos, dependiendo del tamaño de poro: microporos ($d_p < 2\,\text{nm}$), meso-poros ($2\,\text{nm} < d_p < 50\,\text{nm}$) y macro-poros ($d_p > 50\,\text{nm}$) en los que se distinguen diferentes mecanismos de adsorción: interacción muy favorecida en el caso de micro poros, condensación capilar en los meso-poros y condensación de vapores en los macro-poros. Las características principales de un material que son evaluables en su uso como adsorbente son: la capacidad de adsorción, la selectividad hacia determinados adsorbatos, su facilidad de regeneración, la cinética de adsorción, la compatibilidad con la totalidad de los componentes de la corriente, sus propiedades mecánicas y su costo.

1. La capacidad de adsorción es una de las características más importantes de un adsorbente. Se define como la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen. La capacidad de adsorción se relaciona directamente con la superficie específica del material y con su volumen de poros, así como con el tamaño de poro promedio del material. Este parámetro establece el costo de la operación de adsorción, pues determina tanto la cantidad de adsorbente necesaria y por tanto su costo, como el volumen del equipo o dispositivo de adsorción (columna o tanque).
2. La selectividad representa la manera más simple de descripción de un equilibrio multicomponente. Desde un punto de vista práctico, la selectividad relativa de un

compuesto respecto de otro se define como el cociente de sus relaciones molares en las fases adsorbida y fluida.

3. La regenerabilidad de un adsorbente es la capacidad de mantener sus propiedades texturales y adsorbentes después de un número finito de ciclos de utilización. La regeneración de un adsorbente se puede llevar a cabo mediante la elución de un disolvente que tenga mayor afinidad que el adsorbente por el adsorbato; este proceso se conoce como regeneración química. También puede hacerse por calefacción mediante un gas inerte o haciendo vacío. Es frecuente el uso de ciclos de presión y temperatura, integrando en un sistema continuo las etapas de adsorción y desorción.
4. La cinética de transferencia de materia se relaciona directamente con la resistencia al transporte en las zonas interparticulares. Resulta muy relevante, pues controla el tiempo de un ciclo en los procesos de adsorción en lecho fijo. En general, la velocidad del proceso de adsorción queda determinada por la difusión interna. Para solventar problemas difusiones se puede hacer uso de un tamaño de partícula inferior, pero este tipo de soluciones suele conllevar un aumento de la pérdida de carga del sistema, lo que en última instancia afecta notablemente al costo de operación. A veces, suele ser más efectivo aumentar la cantidad de adsorbente y mantener el tamaño de partícula.
5. Respecto de las propiedades mecánicas, un buen material adsorbente debe presentar una adecuada resistencia mecánica, si éste se va a utilizar en un lecho fijo, y una buena resistencia a la abrasión, en el caso de adsorbentes para lechos móviles, fluidizados o tanques agitados. Para ciertos adsorbentes resulta determinante el uso de un agente aglomerante que confiera estas propiedades a las partículas del adsorbente. Los adsorbentes se pueden fabricar a partir de materiales naturales y artificiales, y se pueden destacar: los tamices moleculares de tipo zeolítico, la alúmina activada, el gel de sílice, los adsorbentes poliméricos, las arcillas, el carbón activado, los tamices moleculares de carbono y, más recientemente, los adsorbentes meso-porosos silíceos y carbonosos, los nano-tubos de carbono y otros adsorbentes de nueva generación, como son los Marcos Orgánicos Metálicos (MOF) o las Sílices meso porosas periódicas (PMO).

2.7. Interacciones involucradas en la adsorción H_2

El hidrógeno es una molécula con un momento cuadrupolar permanente ($\mathbf{Q}$). Por lo tanto, la molécula de hidrógeno es capaz de interactuar con un gradiente de campo eléctrico ($\nabla\mathbf{E}$). La energía de interacción $E = -1/3(\mathbf{Q}\nabla\mathbf{E})$, depende de $1/r^3$ (donde r es la distancia entre la especie huésped y el centro de carga responsable del gradiente de potencial).

El hidrógeno tiene un momento cuadrupolar positivo $\mathbf{Q}$ = 0.4926 unidades atómicas, [48] en consecuencia, está orientado con el eje molecular (línea imaginaria que une los dos átomos H) perpendicular al gradiente de campo eléctrico ($\nabla\mathbf{E}$). El signo positivo para $\mathbf{Q}$ también explica que, en estados altamente condensados, las moléculas H_2 se apilan en una disposición cruzada como se observa en la Figura 2.7.1. donde el eje molecular de una molécula dada permanece perpendicular a la de los vecinos [49].

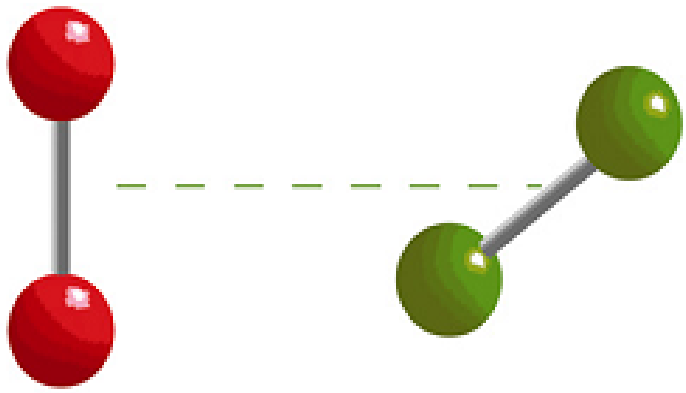


Figura 2.7.1. Disposición cruzada para moléculas de hidrógeno vecinas que corresponden a su configuración estable en un estado condensado. Las esferas sojas y verdes son átomos de hidrógeno. La molécula con esferas verdes representa la disposición cruzada en un sistema estable condensado.

En presencia de un centro de carga positivo, la nube de electrones de la molécula de H_2 puede estar polarizada. La contribución a la energía de adsorción (E) depende tanto de la polarizabilidad de la molécula (α) como de la fuerza del campo eléctrico local ($\mathbf{E}$), donde la energía de adsorción es calculada como $E = \alpha\mathbf{E}^2/2$. Esta interacción depende de $1/r^4$. Tal dependencia de r sugiere que sólo es relevante para distancias ente adsorbentes-adsorbatos relativamente cortas.

Para la molécula de H_2, la interacción es más favorable sucede cuando las moléculas están orientadas con el eje molecular paralelo a la superficie adsorbente. El hidrógeno es la molécula más pequeña en la naturaleza con sólo dos electrones, que están involucrados en un enlace σ. Esto explica el valor relativamente pequeño de α en la molécula de H_2.

Las fuerzas dispersivas (también conocidas como interacciones tipo van der Waals), relacionadas con las fluctuaciones resonantes de las nubes de electrones de los adsorbentes y adsorbatos, también contribuyen a los procesos de adsorción. Tales fluctuaciones para las distribuciones de carga son responsables de los momentos dipolo y cuadrupolo inducido. Esto conduce a interacciones atractivas entre adsorbente y adsorbato. Estas fuerzas dispersivas son de corta distancia que dependen de $1/r^6$. Así mismo la fuerza de las interacciones dispersivas también depende de la cantidad de electrones involucrados. Cuando la superposición entre las nubes de electrones es bastante pronunciada, domina la contribución repulsiva debido a la interacción de intercambio, que depende de $1/r^{12}$ [50].

Además de las interacciones antes mencionadas de naturaleza física, la molécula de H_2 también puede formar un enlace de coordinación, con metales de transición sin la disociación de la molécula de H_2 [51]. El H_2 puede unirse lateralmente al centro metálico a través de la donación del orbital σ del hidrógeno a un orbital vacante *d*σ de metal. Esta interacción se estabiliza cuando una fracción de los electrones metálicos, se trasladan y ocupan el orbital σ* del H_2 por medio de una interacción de retro-donación, que es favorable para los metales con alta densidad electrónica en sus orbitales t_{2g} (orbital *d*π) esto es mostrado en la Figura 2.7.2. Para el hidrógeno, todas las fuerzas de adsorción mencionadas anteriormente conducen a una interacción lateral con el sitio de adsorción y las moléculas adsorbidas vecinas.

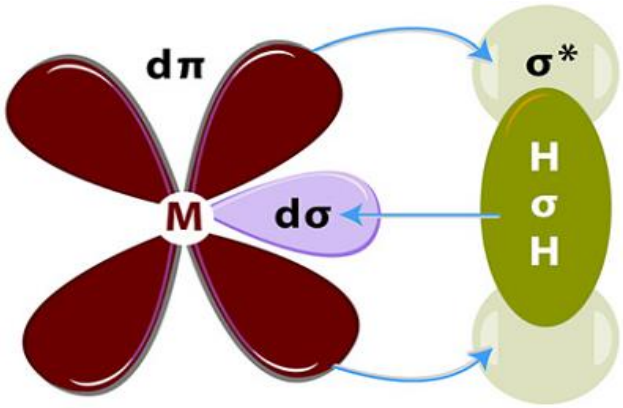


Figura 2.7.2. Modelo de interacciones para la coordinación de una molécula de H_2 a un centro metálico de transición.

2.7.1. Interacciones Dispersivas

En ausencia de interacciones de tipo electrostático y de coordinación, la molécula de hidrógeno puede ser adsorbida por fuerzas de tipo dispersivo. La temperatura crítica baja para la molécula de H_2 (T_c = 32.97 K) sugiere que estas fuerzas entre las moléculas H_2 adsorbidas son relativamente débiles.

La magnitud de las fuerzas dispersivas depende no sólo de la distancia entre las especies que interactúan, sino también de la cantidad de electrones disponibles para participar en las fluctuaciones resonantes de las nubes de electrones. Esta dependencia resulta evidente cuando se comparan los valores de la T_c para los gases nobles en unidades de temperatura absoluta (K): He (5.19) <Ne (44.44) <Ar (150.71) <Xe (289.65) [52]. Es decir, para el Xe con 57 electrones, se observa un valor de la Tc ~ 16.5°C, esta temperatura es muy cercana a la temperatura ambiente. Para la molécula de hidrógeno, que contiene la misma cantidad de electrones que el átomo He, se observa un valor de la T_c 6 veces mayor que la T_c para el átomo He. A ese comportamiento las interacciones de momento cuadrupolar entre moléculas H_2 vecinas podrían estar contribuyendo.

La fuerza de la interacción H_2-superficie que interviene en la adsorción de hidrógeno a través de fuerzas dispersivas depende de la superficie sólida. Los materiales a base de carbono están entre los sólidos porosos más intensamente estudiados para el almacenamiento de hidrógeno y donde los valores de ΔH_{ads} reportados son cercanos a 5 kJ / mol [53]. Este valor es significativamente

mayor que la entalpía de sublimación para el hidrógeno (1.028 kJ / mol), lo que sugiere la presencia de una interacción H_2-superficie más fuerte que la correspondiente a H_2-H_2 en estado líquido.

Para los enrejados metal-orgánicos (MOF) libre de centros de carga en la superficie de la cavidad, los valores analógicos reportados para ΔH_{ads} son de ~ 6 KJ / mol [54]. Esto se atribuye también a la interacción dispersiva H_2-superficie. Los ligandos estructurales de esta familia de sólidos porosos también están formados por elementos ligeros (C, O, N). Para superficies con una gran densidad de electrones (materiales que contienen elementos de alto número atómico) se observaron mayores valores de energía de adsorción, pero está limitando a la posibilidad de obtener la densidad gravimétrica deseada para el almacenamiento de H_2 (6 – 9 % en peso).

El confinamiento de H_2 en una región pequeña también contribuye a una interacción dispersiva H_2-superficie más fuerte. El diámetro de cavidad ideal en ese sentido corresponde aproximadamente a dos veces el diámetro cinético de la molécula de H_2 (~ 2.9 Å). El valor de 6 kJ/mol puede tomarse como la contribución típica de energía de las fuerzas dispersivas a la adsorción de hidrógeno en sólidos porosos, y permanece muy por debajo del límite inferior para el rango ideal de ΔH_{ads} (20-40 kJ/mol) [55].

La energía de adsorción ΔH_{ads} = 6 kJ/mol, corresponde a un proceso de adsorción-desorción que funciona en el intervalo de presión de 30 y 1.5 bar, y una temperatura de operación de 118 K [53]. Esta temperatura es muy baja para aplicaciones prácticas. Por lo tanto, es muy visible que las fuerzas dispersivas por sí solas son insuficientes para satisfacer las necesidades tecnológicas para el almacenamiento de H_2.

2.7.2. Interacciones electrostáticas

De las interacciones ya antes mencionadas, tres de ellas son de naturaleza electrostática: La interacción relacionada con el momento cuadrupolar de la molécula de H_2 es una interacción de naturaleza electrostática, esta interacción ocurre debido a la polarización de la nube de electrones de la molécula de H_2 por un centro de carga positiva.

Así mismo la interacción derivada de los momentos cuadrupolar es de moléculas adsorbidas vecinas, es una interacción de naturaleza electrostática. Esta última interacción tiene una pobre

contribución a las fuerzas de adsorción sin embargo se debe considerar cuando se está evaluando la adsorción en cobertura superficial.

La presencia de un centro de carga positiva, por ejemplo, un catión intercambiable dentro de una cavidad genera un campo eléctrico local con un gradiente correspondiente. De este hecho, la interacción de la polarización y la que se debe al momento de la cuadrupolar de la molécula aparecen generalmente juntas [56]. Para ilustrar el papel de la distancia (r) sobre las fuerzas de polarización, se puede considerar la interacción H_2 para una serie de iones de metales alcalinos, como se muestra en la Figura 2.7.2.1. Donde es ilustrado la forma de la cavidad de $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2$ con A= K^+, Rb^+, Cs^+. El metal A se encuentra dentro de la cavidad y participa de una interacción electrostática con las moléculas adsorbidas de H_2 [57].

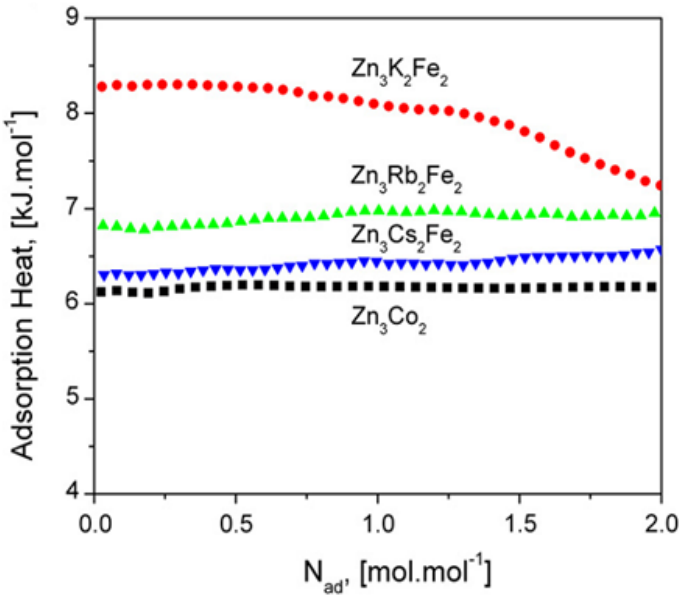


Figura 2.7.2.1. Curvas de calor de adsorción de hidrógeno para $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2$ y $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ con A = K, Rb, Cs. El metal A (esferas grises en la figura 2.7.2.2) se encuentra dentro de las cavidades.

Los tres iones tienen la misma carga eléctrica positiva pero diferentes radios iónicos, K (1.38 Å), Rb (1.49 Å), Cs (1.70 Å) [58]. La distancia de interacción entre la molécula y el centro de carga está limitada por el radio iónico metálico y por la contribución repulsiva de la interacción de van der Waals debido a la superposición de nubes de electrones. Esto podría explicar el efecto de metal observado en el energía de adsorción H_2 medida, ΔH_{ad} [57]. Para el catión más grande (Cs^+), la interacción más débil ocurre.

Cuando el átomo de hierro (II) se sustituye por cobalto (III), $Zn_3[Co(CN)_6]_2$, la estructura porosa obtenida está libre del metal A. En este caso, las fuerzas de adsorción de la molécula de hidrógeno están relacionadas con el gradiente del campo eléctrico de la cavidad, que alcanza su máximo cerca de las ventanas elípticas, y también a cierta contribución de fuerzas dispersivas. Para esta composición, la energía de adsorción permanece por debajo del valor obtenido para A = Cs (Figura 2.7.2.2).

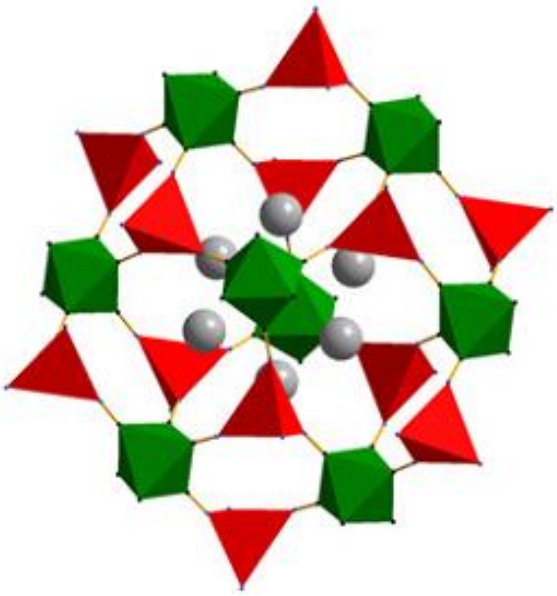


Figura 2.7.2.2. Marco poroso para la serie $Zn_3A_2[Fe(CN)_6]_2$ y $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ con A = K, Rb, Cs. El metal A (esferas grises) se encuentra dentro de las cavidades [57].

La posibilidad de estabilización de la molécula H_2 dentro de una cavidad a través de la interacción electrostática ha estimulado el estudio de la adsorción de H_2 en Li^+ contenido en sólidos porosos [59]. Este último catión tiene un radio iónico de 0.76 Å [59] y de este hecho, puede presentar una interacción electrostática relativamente fuerte con la molécula de H_2. Sin embargo, los valores de ΔH_{ad} reportados en la literatura especializada permanecen por debajo de los 10 KJ/mol.

El valor más alto de ΔH_{ad} reportado para la adsorción de hidrógeno relacionada con las interacciones electrostáticas es de 18 KJ/mol, la cual corresponde a una zeolita que contiene cationes de Mg^{2+} [59]. El Mg^{2+} es un catión pequeño y divalente con un alto poder de polarización, 2.704 en unidades Ze/r^2. Para K^+, el poder de polarización es de 0.433 Ze/r^2. Esto explica la fuerte interacción de la molécula de hidrógeno con el ion Mg^{2+} [59].

Sin embargo, incluso para este metal, el valor de ΔH_{ad} resultante permanece por debajo de 20 kJ/mol, con este valor en la energía de adsorción, se podría implementar un método de almacenamiento práctico para operar cerca de la temperatura ambiente. Sin embargo, debido al alto poder de polarización del ion Mg^{2+}, los materiales porosos que contienen este ion requieren una temperatura relativamente alta para ser deshidratados, lo que puede ser perjudicial para algunos materiales afectando su estabilidad. El papel de las fuerzas electrostáticas para la adsorción de H_2 es considerada para mejorar la interacción H_2-superficie en MOFs [59].

2.7.3. Interacción por coordinación

La coordinación de H_2 con un metal de transición supone la disponibilidad de un orbital $d\sigma$ metálico parcialmente lleno, para recibir carga a partir de la molécula de hidrógeno, a través de una interacción lateral esto se puede observar en la Figura 2.7.2. Esta interacción de coordinación relativamente débil se favorece si el metal retro-dona carga en el orbital σ^* del H_2. Esto es posible para metales con orbitales $d\pi$ extendidos, por ejemplo, Sc, Ti, V, los cuales tienen baja carga nuclear, o los metales de la serie 5d (W, Os, Ir, Pt). La interacción retro-donación es particularmente favorable para los estados de baja valencia del metal. Las interacciones de H_2 con metales de transición son prácticamente muy bien conocidas y reportadas [51].

Para Cu^+ dentro de la cavidad de la zeolita ZSM-5, la energía de adsorción para esta última interacción está en el rango de 39 a 73 KJ/mol [60]. El amplio rango de energía, (6 a 80 KJ/mol) donde se observa la coordinación de H_2 con los metales, ha motivado la preparación y el estudio de sólidos porosos con metal de transición en un entorno de coordinación insaturado situado en la superficie de las cavidades. En este caso, la valencia efectiva para el metal depende de la naturaleza de los ligandos de la estructura. Para ligandos con una alta capacidad de donación σ, se reduce la valencia metálica efectiva y se favorece la coordinación de H_2-metal.

La interacción H_2 con sitios metálicos expuestos ha servido como estímulos para el desarrollo y la evaluación de una gran variedad de marcos porosos de tipo MOF. Estos son materiales relativamente ligeros donde se pueden obtener altas superficies específicas. Sin embargo, los valores de ΔH_{ad} informados se mantienen por debajo de 13.5 KJ/mol [54].

Sin embargo, la energía de estabilización involucrada en el almacenamiento de H_2 en sólidos porosos que contienen metal de transición con esfera de coordinación abierta permanece corta respecto a la energía de adsorción tecnológicamente requeridos (20-30 kJ/mol), con algunas excepciones, la interacción de coordinación parece ser el paradigma para un proceso de almacenamiento reversible. Esto se representa en la Figura 2.7.3.1.

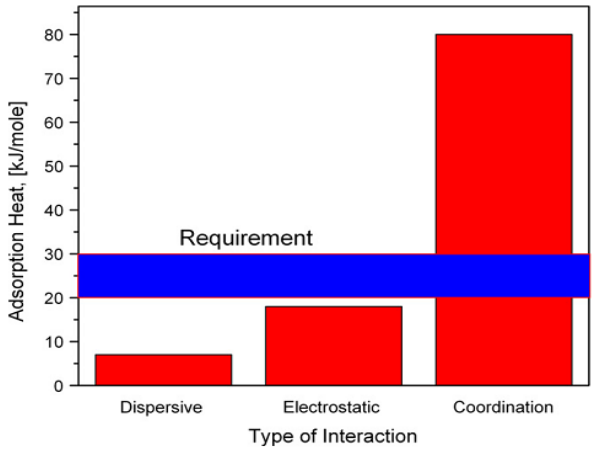


Figura 2.7.3.1. Energía de estabilización para H_2 dentro de una cavidad o sobre una superficie de acuerdo con las interacciones involucradas. Sólo la formación de un enlace de coordinación con un centro de metal de transición satisface la exigencia de valores de ΔH en el intervalo de 20-30 kJ/mol [54].

Con seguridad, el diseño de nuevos materiales porosos para el almacenamiento de hidrógeno estará dominado por este paradigma. Una opción mal explorada en ese sentido es la interacción H_2 con metales de transición dentro de las cavidades de los sólidos porosos. Los resultados reportados, ya mencionados reflejan ser muy prometedores con valores de ΔH por encima del rango de 20 a 30 KJ/mol.

Para la coordinación de H_2 con un metal de transición, como ya se mencionó anteriormente, se requiere un balance en la donación en el orbital σ y la retro-donación para coordinar al H_2. La distancia del enlace H—H es 0.74 Å. Esta distancia se puede controlar por la habilidad del metal de retro-donar electrones. Los complejos cuyas distancias del enlace H—H están dentro del intervalo de 0.85-0.9 Å se consideran complejos de Kubas [51].

2.7.4. Interacciones hidrógeno-hidrógeno

Cuando el confinamiento del hidrógeno es elevado, las interacciones adsorbato-adsorbato pueden contribuir a sus estabilizaciones como especies adsorbidas, lo cual puede ser notable para poros cuyo diámetro este en el orden de 2 veces el diámetro cinético de la molécula de hidrógeno y dependerían de la presión del sistema. Así, cuando se aplican altas presiones, la cantidad de moléculas adsorbidas estará determinada no sólo por la fortaleza de las interacciones adsorbato-adsorbente, sino también por las interacciones adsorbato-adsorbato.

Actualmente se cuenta con una serie de metodologías de la química teórica como parte de la química computacional, la cual permite determinar un comportamiento molecular. El modelado molecular permite obtener modelos muy cercanos a los obtenidos experimentalmente permitiendo la predicción de algunas propiedades como parámetros geométricos, propiedades electrónicas, termodinámicas, espectroscópicas entre otras, para verificar la reactividad química y actividad biológica.

Con lo antes mencionado se pretende conocer la cantidad de hidrógeno que puede ser almacenado en las moléculas ZTC. Esto se lleva a cabo mediante simulación molecular.

CAPÍTULO 3. Metodología

3. Simulación computacional

Seleccionar el nivel de teoría adecuado para estudiar un determinado problema y evaluar la calidad de los resultados obtenidos son dos de las tareas más complicadas dentro del trabajo de un químico teórico. Antes de llevar a cabo cualquier estudio, se deben tener muy presentes tanto las posibilidades como las limitaciones de los modelos y métodos a utilizar, ya que una aplicación inapropiada de los mismos puede conducir a resultados carentes de sentido. Sin embargo, cuando se emplean adecuadamente, constituyen una herramienta muy valiosa en el análisis e interpretación de resultados experimentales, e incluso en la determinación de propiedades moleculares predictivas para aquellos sistemas de los que no se dispone de valores empíricos.

El objetivo de la simulación computacional es resolver los modelos teóricos en su total complejidad, mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas, haciendo uso de computadoras.

3.1. Modelamiento molecular

El modelamiento molecular se puede definir como la descripción de un fenómeno mediante el uso de las teorías de la física y la química. Esto para predecir el comportamiento de un sin número de sustancias tomando como punto de referencia el cálculo de la estructura electrónica, la cual, se puede representar matemáticamente utilizando la mecánica cuántica.

El modelamiento y la simulación molecular son herramientas que permiten la investigación de las propiedades de átomos, moléculas y macromoléculas mediante software especializado, abarcando la mecánica cuántica y la mecánica clásica. Los métodos de mecánica cuántica se dividen en *ab initio* (primeros principios) y semi-empíricos. Los métodos *ab initio*, tratan de resolver la ecuación de Schrödinger, empleando el operador hamiltoniano completo de energía potencial y cinética.

La ecuación 3.1 es la ecuación de Schröedinger, Donde: Ψ es la función de onda, E es la energía, $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano para un sistema de electrones y núcleos.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \qquad 3.1$$

Los métodos semi-empíricos emplean aproximaciones para la obtención de valores de energía, usando solamente los orbitales atómicos de valencia, considerando que los orbitales atómicos internos no intervienen en la combinación. La simulación molecular puede determinar magnitudes no observables como la carga de los átomos en las moléculas, el porcentaje de carácter iónico o covalente de un enlace.

3.1.1. Métodos ab initio

El término *ab initio* (o primeros principios) hace referencia a cálculos basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y no emplean otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales (la velocidad de la luz, las masas y cargas de electrones y núcleos, la constante de Planck, etc.). Son métodos que resuelven la ecuación de Schrödinger haciendo uso de una serie de aproximaciones matemáticas rigurosas. Algunos métodos *ab initio* son capaces de reproducir resultados experimentales, así como de proporcionar predicciones cuantitativas precisas de un amplio rango de propiedades moleculares, para lo que demandan una gran cantidad de recursos computacionales.

La repulsión interelectrónica es el fenómeno responsable que la ecuación de Schrödinger no pueda resolverse analíticamente en sistemas de más de un electrón. La primera aproximación importante se introdujo de la mano de la teoría de Hartree-Fock (HF) [61], en la que la función de onda que describe los electrones del sistema se aproxima a un producto anti-simetrizado de funciones mono-electrónicas, es decir, se considera el movimiento de cada electrón independientemente. El efecto del resto de electrones sobre cada electrón se tiene en cuenta a través de un potencial promedio. La función de onda Ψ se expresa en la forma de un determinante de Slater (producto antisimétrico de funciones mono-electrónicas que, en el caso de átomos son orbitales atómicos y en el caso de moléculas, orbitales moleculares), de forma que se satisface el principio de antisimetría. El conjunto de funciones mono-electrónicas que proporcionan la mejor función de onda se puede obtener haciendo uso del principio variacional, según el cual, cualquier función definida

correctamente para un sistema proporciona un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del estado fundamental. La aplicación de este procedimiento da lugar a las ecuaciones de HF, en las que intervienen los orbitales atómicos, orbitales moleculares y sus energías, así como los operadores de Coulomb y de intercambio. Debido a que las soluciones de estas ecuaciones dependen de las funciones que se desean obtener, la resolución se lleva a cabo utilizando un método iterativo denominado método del campo auto-consistente, SCF (Self-Consistent Field) y da como resultado un conjunto de orbitales.

El método de HF implica la resolución iterativa de un sistema de ecuaciones integro-diferenciales que entraña gran dificultad, de manera que sólo es factible para átomos y moléculas diatómicas. Para sistemas mayores, es necesario introducir una nueva aproximación, propuesta en 1951 por Roothaan y Hall [62], que consiste en expresar los orbitales moleculares como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base. Estas funciones acostumbran a estar centradas en los átomos de la molécula y se suelen denominar, de forma general, orbitales atómicos, de ahí que la aproximación se simbolice con el acrónimo OM-CLOA (Orbital Molecular-Combinación Lineal de Orbitales Atómicos). En este caso, la aplicación del principio variacional conduce a la obtención de un sistema de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Roothaan, en las que intervienen los coeficientes de la expansión OM-CLOA, las energías orbitales y las integrales de Coulomb, de intercambio y de solapamiento. Al igual que en el caso de las ecuaciones de Hartree-Fock, las ecuaciones descubiertas en 1951 por Roothaan y Hall se resuelven mediante el método SCF [62].

Los electrones se repelen y tienden a alejarse unos de otros. Los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí, de modo que la probabilidad de encontrar dos electrones en el mismo punto del espacio ha de ser nula. Dentro de la aproximación HF, cada electrón siente la influencia del resto de electrones como una distribución promedio. Ello conlleva a que, si bien la función de onda del sistema tiene en cuenta la correlación entre electrones de espín paralelo para satisfacer el requisito de antisimetría del principio de exclusión de Pauli y, por tanto, la función se anula cuando dos electrones con el mismo espín tienen las mismas coordenadas espaciales, no ocurre lo mismo con los electrones con espines opuestos, para los cuales la probabilidad de ocupar un mismo punto en el espacio no es nula. Se dice por ello que el método HF no correlaciona el movimiento de dichos electrones. Se define la energía de correlación como la diferencia entre la

energía exacta no relativista y la energía HF: $E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF}$. Se han desarrollado diferentes métodos para el cálculo de dicha energía.

Tradicionalmente, se conocen con el nombre de métodos post-HF, ya que toman como punto de partida el modelo HF, y sobre él añaden correcciones. En función de la estrategia utilizada para resolver las ecuaciones, los métodos se clasifican como variacionales o perturbacionales y, dependiendo de la función de onda tomada como punto de partida, se distingue entre métodos mono y multiconfiguracionales [63].

El método variacional post-HF más popular es el llamado Interacción de Configuraciones, CI (Configuration-Interaction) [63]. Este tipo de método pone de manifiesto que la función de onda exacta no se puede expresar como un único determinante, tal y como se procede en la teoría HF. En consecuencia, se construyen otros determinantes reemplazando uno o más orbitales ocupados del determinante HF por orbitales virtuales. Esto es equivalente a excitar un electrón a un orbital de mayor energía. De este modo, se obtienen configuraciones mono-excitadas, doblemente excitadas, triplemente excitadas, etc. La función de onda molecular Ψ se expresa entonces como una combinación lineal de las configuraciones Φ: $\Psi = \Sigma\, b_i \Phi_i$ donde los coeficientes b_i, se hallan haciendo uso del método de variaciones lineales.

En los procedimientos *ab initio*, la función de onda se obtiene mediante una doble expansión en serie: la función poli-electrónica se expresa como una combinación lineal de determinantes, los cuales se construyen a partir de funciones mono-electrónicas (orbitales), expresados, a su vez, como combinación lineal.

Un cálculo CI que incluya todas las configuraciones posibles se denomina cálculo full CI o FCI (Full Configuration Interaction) que es un cálculo CI completo, y representaría la solución exacta si el conjunto de funciones de base fuese completo. Ya que los cálculos FCI son inviables excepto para moléculas pequeñas, se puede recurrir a un CI limitado, en el que la función de onda HF se aumenta añadiendo solamente un conjunto limitado de configuraciones, truncando la expansión CI a cierto nivel de excitaciones. Uno de los métodos CI más utilizados es el CISD (Configuration Interaction Single and Double), en el que se incluyen todas las mono- y di-excitaciones. Aunque se trata de un método fácil de comprender e implementar, sufre de ciertas limitaciones que hacen poco adecuada su aplicación a sistemas grandes. En concreto, los cálculos CI truncados presentan

el problema de la inconsistencia con el tamaño. Así, la energía de un sistema A-B en el que A y B están infinitamente alejados no es igual a la suma de las energías de A y B obtenidas por separado [63].

3.2. Cálculos de estructura electrónica

Para ejecutar los cálculos de la estructura electrónica, se toma una aproximación del tratamiento cuántico, en donde, una molécula está conformada por núcleos atómicos y electrones interaccionando entre ellos, haciendo uso de la ecuación 3.1 la cual describe el movimiento de los electrones en términos de la coordenada r, dada una posición de los núcleos atómicos, obteniendo así la función de la longitud de onda necesaria para los cálculos de la estructura electrónica. La ecuación 3.1 se reescribe de la siguiente manera.

$$\hat{H}(r,R)\Psi(r,R)=E(R)\Psi(r,R) \qquad 3.2.1$$

Donde:

$E(R)$ Representa la energía total del sistema, relacionada con la superficie de energía potencial que determina las estructuras de equilibrio.

$\Psi(r,R)$ Es la función, que determina la densidad electrónica, el momento bipolar y el potencial electrostático.

$\hat{H}(r,R)$ Es el operador hamiltoniano del sistema molecular, que contiene la energía cinética de los núcleos y los electrones, los potenciales de interacciones entre núcleos, entre electrones y entre núcleos y electrones.

3.2.1. Hartree Fock

La aproximación más importante es la denominada ab-initio (de los primeros principios), en la que la solución de la ecuación diferencial de Schröedinger puede en principio conducir a predicciones de casi todos los fenómenos químicos, utilizado solamente los valores de un pequeño número de constantes físicas tales como la constante de Planck $(\hbar)$, la velocidad de la luz (c), la masa (m), y carga (e), de los electrones y el núcleo. El método Hartree-Fock (HF) constituye la base de los métodos ab-initio, la misma que para un sistema de N-electrones aproxima la combinación estadística del producto de N funciones de onda de un electrón individual, obedeciendo el principio de exclusión de Pauli y la indistinguibilidad de los electrones [64]. Esta combinación estadística mantiene la propiedad anti simétrica de la función de onda del sistema y es descrita resumidamente por el determinante de Slater [65].

El método de HF es empleado para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para átomos de múltiples electrones. Se consideran los núcleos como si estuvieran fijos con respecto a los electrones, esta consideración se conoce como aproximación Born-Oppenheimer, generando un potencial estático constante V, el cual se considera de referencia no aportando nada al Hamiltoniano, en el cual se mueven los electrones. El estado electrónico de un átomo multielectrónico estacionario es descrito por la ecuación de Schrödinger (ecuación 3.2.1.1).

$$\hat{H}\,\Psi = \left[\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}\right]\Psi = \left[\sum_{i}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_{i}^{N} V\left(r_i\right) + \sum_{i<j}^{N} U\left(r_i, r_j\right) = \right]\Psi = E\Psi \qquad 3.2.1.1$$

Donde $\hat{H}$ es el Hamiltoniano del átomo, $\hat{T}$ es el operador de energía cinética, $\hat{V}$ es operador de la energía potencial debido al núcleo cargado positivamente, $\hat{U}$ es la energía de interacción electrón-electrón, N es el número de electrones en el átomo, m es la masa del electrón y E es la energía total. La solución analítica de esta ecuación no se ha encontrado, debido al término de interacción $\hat{U}$ que depende tanto del electrón i como del electrón j. El método de HF es una aproximación que realiza algunas simplificaciones para lograr la solución de esta ecuación, introduciendo el potencial auto-consistente el cual considera que cada electrón se mueve en un potencial central creado por el resto de los electrones desapareciendo las coordenadas r_j y

permitiendo convertir los problemas multielectrónicos en múltiples problemas monoelectrónicos [65].

3.2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Las fuerzas electrostáticas en los electrones y núcleos son del mismo orden de magnitud y los cambios que ocurren en sus momentos como resultado de estas fuerzas tienen que ser también los mismos, por lo que se puede suponer que el momento de los electrones y núcleos son de magnitud semejante. En este caso, como los núcleos tienen mucha mayor masa que los electrones, se puede considerar que tienen velocidades mucho más pequeñas, por lo que se asume que los núcleos son estacionarios respecto a los electrones y se resuelve la ecuación Schrödinger primero para el estado base (Aproximación de orden cero de Born-Oppenheimer, llamada aproximación adiabática) y luego se calcula la energía del sistema en esa configuración y resolver la ecuación en un primer orden de perturbación para el movimiento nuclear. Esta separación de los movimientos electrónicos y nucleares es conocida como la aproximación Born-Oppenheimer [66].

3.2.1.2. Determinante de Slater

El determinante de Slater es una expresión que describe a una función de onda de un sistema multifermiónico idéntico que satisface los requerimientos de antisimetría y subsecuentemente el principio de exclusión de Pauli al cambiar el signo de la función de onda al intercambiar fermiones. El determinante de Slater surge de la consideración de una función de onda para un conjunto de electrones, cada uno con función de onda espín orbital $\chi(r)$, donde r denota la posición y el espín de un electrón.

Para aproximar la función de onda de un sistema de muchas partículas se toma el producto de las funciones de onda individuales de cada partícula. Para el caso de dos partículas se tiene el producto de Hartree:

$$\Psi(r_1, r_2) = \chi_1(r_1)\chi_2(r_2) \qquad 3.2.1.2.1$$

Este producto de Hartree no es satisfactorio para electrones porque la función de onda no es antisimétrica. Una función de onda antisimétrica puede ser descrita matemáticamente como:

$$\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1) \qquad 3.2.1.2.2$$

Esta dificultad se evita tomando una combinación lineal de ambos productos de Hartree

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_1(r_1)\chi_2(r_2) - \chi_1(r_2)\chi_2(r_1)\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \chi_1(r_1) & \chi_2(r_2) \\ \chi_1(r_2) & \chi_2(r_1) \end{vmatrix} \qquad 3.2.1.2.3$$

Esta función de onda es antisimétrica y no hace distinciones entre fermiones, y se va a cero si cualquiera de las dos funciones o los dos fermiones es igual. Lo que es equivalente a satisfacer al principio de exclusión de Pauli. Esta expresión es generalizada para cualquier número de fermiones escribiéndola como un determinante. Para un sistema de N electrones, el determinante de Slater se define como:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{N}}\begin{vmatrix} \chi_1(r_1) & \chi_2(r_1) & \cdots & \chi_N(r_1) \\ \chi_1(r_2) & \chi_2(r_2) & \cdots & \chi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(r_N) & \chi_2(r_N) & \cdots & \chi_N(r_N) \end{vmatrix} \qquad 3.2.1.2.4$$

El uso de los determinantes de Slater asegura una función anti simetrizada en la salida, pues las funciones simétricas son rechazadas automáticamente. Del mismo modo, el uso del determinante de Slater asegura el cumplimiento del principio de exclusión de Pauli. En la teoría de Hartree-Fock se usa un determinante de Slater como aproximación a la función de onda electrónica.

3.3. Teoría de Funcionales de Densidad

La teoría funcional de la densidad (DFT) ha llegado a ser muy popular estos últimos años. En la actualidad, el uso de DFT ha sido mayor en comparación con otros métodos, como por ejemplo los métodos *ab initio*.

Con esta teoría pueden ser determinadas las propiedades de sistemas de muchos electrones utilizando funcionales, que en este caso es la dependencia espacial de la densidad electrónica. DFT tiene sus raíces conceptuales en el modelo de Thomas–Fermi (TF), respaldado por los dos teoremas de Hohenberg–Kohn (HK).

En 1920, Thomas y Fermi, calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como función de su densidad electrónica y combinando esto con las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón (que también se pueden representar en términos de densidad electrónica). El modelo fue mejorado por Dirac, que añadió un funcional de energía de intercambio en 1928. Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era aún imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, por la mala representación de la energía cinética como función de la densidad. Posteriormente en los métodos *ab initio* Kohn demostró que no es necesario considerar el movimiento individual de cada electrón. Es suficiente conocer el número promedio de los electrones localizados en cualquier punto del espacio [66].

En 1964 Hohenberg y Kohn, mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad. El objetivo del método DFT es designar funcionales que relacionan la densidad electrónica con la energía. Todos los términos, excepto la repulsión núcleo-núcleo, son funciones de la densidad. La simplificación del método ha hecho posible estudiar moléculas complejas.

En DFT la variable clave es la densidad de los electrones $\rho(r)$, la cual para una ψ normalizada está dada por

$$\rho(r) = N\int d^3r_2 \int d^3r_3 \ldots \int d^3r_N \Psi^*(r, r_2, \ldots r_N)\Psi(r, r_2, \ldots r_N) \qquad 3.3.1$$

Esta relación puede ser revertida, es decir, para una densidad dada de estado base $\rho_0(r)$ es posible, en principio calcular la correspondiente función de onda de estado base $\Psi_0(r, r_2, \ldots r_N)$. Es decir, Ψ_0 es un único funcional de ρ_0 [66].

Una ventaja de la teoría DFT es que toma a la densidad como una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto es más fácil de calcular y en la práctica es mucho más complejo: la función de onda Ψ de un sistema de N electrones depende de N variables, mientras que la densidad electrónica ρ sólo depende de 3 variables como se puede apreciar en la ecuación 3.3.2.

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \ldots, x_n, y_n, z_n,) \leftrightarrow \rho(x, y, z) \qquad 3.3.2$$

La teoría DFT era muy popular para cálculos de física del estado sólido desde los años 1970. Sin embargo, se consideraba que no era lo bastante precisa para la química cuántica hasta los años 1990, cuando se refinaron en gran medida las aproximaciones usadas en la teoría. Ahora DFT es un método fundamental para los cálculos de estructura electrónica [66].

3.3.1. Modelo de Thomas-Fermi

Thomas y Fermi calcularon la energía de un átomo, representando su energía cinética como un funcional de su densidad electrónica, al resolver el problema de una partícula en una caja usando la ecuación de Schrödinger. Incluyendo la energía cinética como función de su densidad electrónica y las expresiones clásicas de las interacciones núcleo-electrón y electrón se obtiene la ecuación 3.3.1.1, que representa la energía total del sistema atómico:

$$E_{TF}\left[\rho(r)\right] = C_F \int \rho^{5/3}(r)\,dr - Z\int \frac{\rho(r)}{r} + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \qquad 3.3.1.1$$

Donde E_{TF} es la energía de Thomas – Fermi, ρ es la densidad electrónica, r la distancia al núcleo, C_F es una constante que está dada por a $C_F = \frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}$ la cual es una relación entre la energía cinética total y la densidad de los electrones, considerando al núcleo con carga positiva *Z* [66].

3.3.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn

En la mecánica cuántica estándar, los observables son operadores de la función de onda, calculados a partir de la función de onda de muchos cuerpos. El método DFT fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn en 1964, quienes demostraron que, para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo. Esto quiere decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico. En particular, Hohenberg y Kohn mostraron que la energía es un funcional de la densidad a través de la relación:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int dx \rho(r) v(r) \qquad 3.3.2.1$$

Donde $F(\rho)$ representa al funcional universal que contiene a la energía cinética, $T(\rho)$, y la interacción electrón-electrón $V_{ee}(\rho)$. Con un segundo teorema Hohenberg y Kohn demostraron que la densidad electrónica del estado basal es aquella que minimiza al funcional de energía $E(\rho)$. Desde el punto de vista numérico, la función de onda es un objeto muy complejo de manipular, ya que para N partículas es una función de N variables, mientras que la densidad es más fácil de manejar porque es siempre una función de 3 variables, independientemente del número de partículas. Aunque no se conoce la forma exacta del funcional $F(\rho)$ [66].

3.3.3. Modelo de Kohn y Sham

Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar al funcional universal $F(\rho)$. Para lograr este propósito, recurrieron a un sistema ficticio el cual está constituido por un sistema de N electrones no interactuantes. Esto significa que tal sistema puede estar representado por un determinante (determinante de Slater) cuyos elementos son funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (introduciendo orbitales ϕ_i). Con este punto de partida la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales dada por:

$$T_s = \sum_{i=1}^{N} \int dr \phi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) \qquad 3.3.3.1$$

Y la densidad electrónica como suma de densidades orbitales se define:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} \int \rho_i(r) = \sum_{i=1}^{N} \phi_i^*(r)\, \phi_i(r) \qquad 3.3.3.2$$

Un elemento adicional en el modelo de Kohn y Sham es la aproximación a la interacción electrón-electrón ya que proponen como parte principal de ésta a la interacción coulómbica:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint dr\, dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \qquad 3.3.3.3$$

Y con esto el funcional universal es escrito como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \qquad 3.3.3.4$$

Donde es claro que el funcional de intercambio y correlación, se define como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \qquad 3.3.3.5$$

Los orbitales de Kohn y Sham son aquellos que satisfagan las ecuaciones integro diferénciales de Kohn y Sham definidos por:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \qquad 3.3.3.6$$

Y que generarán la energía del estado basal. El potencial de Kohn-Sham $v_{eff}(r)$ incluye las integrales de interacciones coulombianas (electrón-electrón y núcleo electrón) y de intercambio y correlación. Aunque las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven iterativamente y son muy similares al método de Hartree-Fock, el significado físico de ambos métodos es diferente ya que tienen asociados potenciales efectivos diferentes [66].

3.3.4. Funcional de intercambio y correlación

Se desconoce el funcional de intercambio y correlación y por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional. La clasificación a estas aproximaciones se encuentra en la escalera de Jacob definida por John P. Perdew, entre ellas se encuentra la aproximación de densidad local (LDA) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [67].

3.3.5. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

Existen aproximaciones que son más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación, puesto que la densidad electrónica en átomos y moléculas no es homogénea, a estas aproximaciones más sofisticadas se conocen como aproximaciones de gradiente generalizado. Dichas aproximaciones son semilocales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad electrónica y sus gradientes. Las aproximaciones GGA dan mejores resultados para algunas propiedades que LDA en particular para geometrías moleculares y energías del estado fundamental. La aproximación de gradiente generalizado se expresa de la siguiente forma [68]:

$$E_{xc}^{GGA} = \left[\rho_\alpha, \rho_\beta\right] = \int \rho(r)\,\varepsilon_{xc}\left[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)\right] \qquad 3.3.5.1$$

3.4. Teoría de orbitales moleculares

3.4.1. Combinación lineal de orbitales atómicos

La aproximación combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) es fundamental para la mayoría de los modelos actuales de la química. La gran mayoría de los programas de cálculo que usamos, como *ab initio*, DFT, métodos semi-empíricos, o incluso algunos campos de fuerza sofisticados, como la propia interpretación cualitativa de la química está basada en el concepto de que una determinada molécula, puede construir sus orbitales moleculares a partir de los orbitales de los átomos que constituyen a la molécula en cuestión. La descripción del orbital HOMO-π (el orbital molecular ocupado de más alta energía) del etileno, puede ser representado como una combinación de los orbitales *p* de los átomos de carbono, como se muestra en la Figura 3.4.1.1. y resulta intuitivo que no se trata de una descripción muy precisa de la densidad electrónica de este Orbital Molecular (OM). Sin embargo, el uso de los Orbitales atómicos (OAs) *p* facilita la comprensión tanto de las características del OM como de las transformaciones que puede sufrir durante reacciones. En principio, podríamos construir los OMs a partir de funciones que pudieran describir una distribución de probabilidad de densidad electrónica, pero podemos aprender a manejar las combinaciones de OAs y usarlas en modelos químicos para poder analizar los enlaces químicos y reactividad [69].

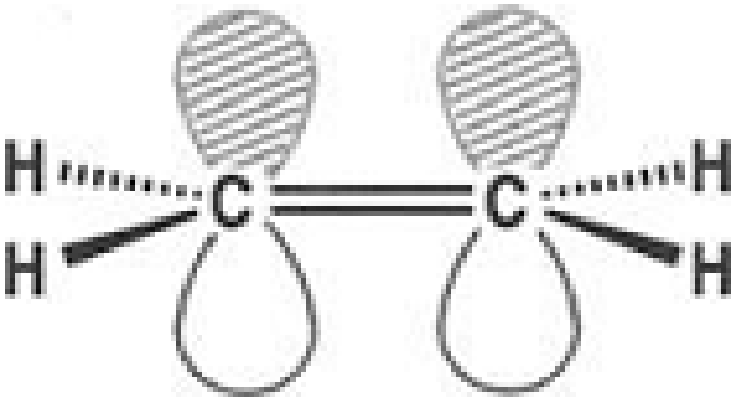


Figura 3.4.1.1. HOMO de etileno[69].

3.4.2. H_2 y He_2 los ejemplos más sencillos

El ejemplo más sencillo de la aproximación CLOA es la combinación de dos OAs *s* para formar OMs σ (enlazante) y σ* (anti enlazante), esto es ilustrado en la Figura 3.4.2.1. para la molécula de hidrógeno. La Figura 3.4.2.1a, muestra el diagrama de interacción entre orbitales, mientras que la Figura 3.4.2.1b, muestra los gráficos de superficie en tres dimensiones de la densidad electrónica para los OAs y OMs.

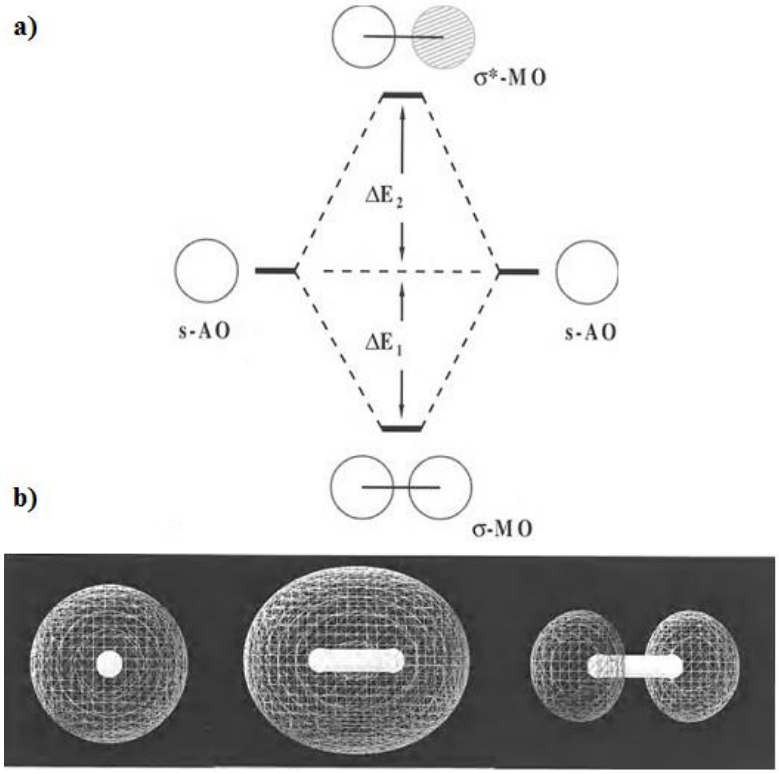


Figura 3.4.2.1. a) Diagrama esquemático de interacción entre orbitales para un sistema consistente por dos orbitales s [69].

Es necesario definir las convenciones utilizadas en la Figura 3.4.2.1a. Las líneas gruesas horizontales representan los niveles de energía de los orbitales y aunque no se muestra explícitamente, el diagrama implica una escala de energía vertical. Las líneas de conexión discontinuas significan interacciones orbitales. Por lo tanto, los dos orbitales *s*, que tienen la misma energía (isoenergéticos), interactúan entre sí para formar los OMs σ y σ*. El OM σ tiene una energía de estabilización ΔE_1 relativa a los dos OAs, mientras que el OM σ* tiene una energía de

desestabilización relativa ΔE_2. Es importante notar que ΔE_1 es siempre ligeramente menor que ΔE_2.

Si ahora se incluyen los electrones en el diagrama de interacción entre orbital, se observa que la molécula de H_2 en su estado fundamental, tiene una configuración de capa cerrada en que los dos electrones apareados se encuentran en el orbital σ más estable formando un enlace fuerte (la energía total de los dos electrones es menor que en los dos átomos separados).

Por otro lado, si consideramos la molécula He_2, con cuatro electrones, los orbitales σ y σ* se encuentran doblemente ocupados (Figura 3.4.2.2b). Dado que ΔE_1 es menor que ΔE_2, esta situación es menos estable que la que correspondería a los dos átomos separados y por lo tanto el sistema He_2 no forma enlace. Las energías de estabilización y desestabilización, ΔE_1 y ΔE_2, dependen del solapamiento entre los OAs. Cuanto más se acercan los dos átomos, mayor es la superposición y mayor es la división de energía [69].

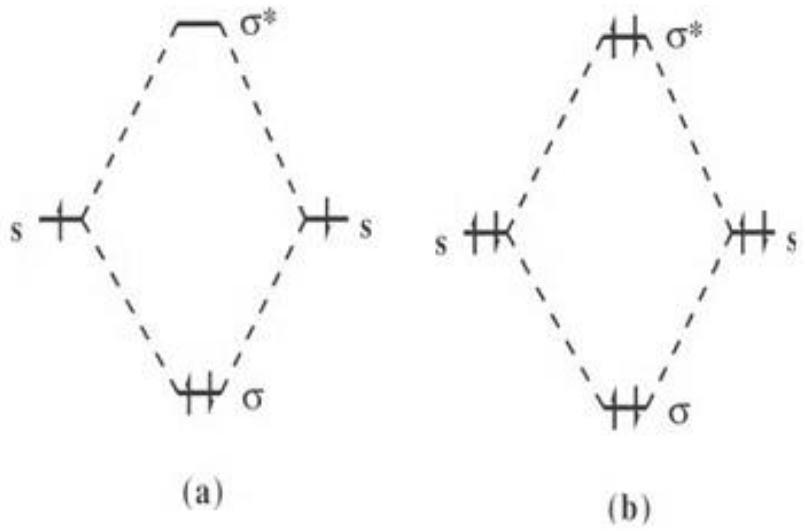


Figura 3.4.2.2. ocupaciones de electrones para a) H_2 y b) He_2 [69].

3.5. Dinámica molecular

La dinámica molecular (MD) es un tipo de simulación molecular computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema (físico, químico o biológico) a través del

tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman mediante las ecuaciones del movimiento de Newton. Operacionalmente, es un método para generar las trayectorias de un sistema compuesto de N partículas por integración numérica directa de las ecuaciones de movimiento de Newton, con especificaciones de un potencial de interacción interatómico de condiciones iniciales y de frontera adecuadas. MD es un método de modelado y simulación a nivel atomístico cuando las partículas en cuestión son los átomos que constituyen el material o sistema de estudio.

Los métodos de dinámica molecular están basados en modelos simples de mecánica clásica de estructura molecular. La MD trata a la molécula como si fuera un conjunto de átomos o puntos en el espacio gobernados por una serie de potenciales de mecánica clásica, en donde la unión entre ellas se simula mediante la aproximación de resortes [70] (enlaces químicos y fuerzas de Van der Waals). El método construye una expresión para la energía potencial que es función de las posiciones atómicas.

Si bien, las ecuaciones clásicas del movimiento no describen el sistema a nivel cuántico este tipo de estudios han mostrado buena correlación con resultados experimentales, y se pueden realizar con equipos de cómputo ciertamente convencionales [71].

3.5.1. Geometría molecular

La geometría molecular hace referencia a la disposición espacial en la cual se encuentran los átomos de una molécula. Dicha disposición influye notablemente en las propiedades físicas y químicas de las sustancias. La geometría molecular de una sustancia se puede predecir con gran exactitud empleando las estructuras de Lewis.

La geometría de una molécula es una de las funciones básicas de un programa de simulación computacional. Una forma de definir la geometría de una molécula es usando una lista de propiedades como: distancias de enlace, ángulos de enlace, y ángulos diedros o de torsión, Otra manera de definir las coordenadas geométricas de una molécula es utilizando las coordenadas cartesianas para cada átomo. Una fórmula molecular dada puede representar un número de moléculas isómeras. Cada isómero es un mínimo local de energía sobre la superficie (superficie

de energía potencial) creada de la energía total (energía de los electrones más la energía de repulsión de los núcleos) como una función de coordenadas de todos los núcleos. Un punto estacionario es una geometría tal que la derivada de la energía con respecto a todos los desplazamientos de los núcleos es cero. Un mínimo local (de energía) es un punto estacionario donde todos esos desplazamientos conducen a un aumento de energía [48].

Capítulo 4. Resultados

4.1. Decoración metálica de la estructura ZTC ($C_{39}H_9$)

El objetivo en el presente trabajo es estudiar el almacenamiento de hidrógeno en una unidad ZTC ($C_{39}H_9$), decorada con átomos metálicos (Ca y Li), mediante cálculos DFT. La literatura especializada ha demostrado que la decoración metálica mejora las propiedades de adsorción de hidrógeno. Muchos estudios teóricos sobre las interacciones entre los materiales adsorbentes y las moléculas de hidrógeno proporcionan información sobre la capacidad de almacenamiento de ciertos materiales. Esta sección, trata principalmente sobre las energías de adsorción para la interacción del hidrógeno con el sistema $LiC_{39}H_9$, para evaluar el uso del sistema $LiC_{39}H_9$ para almacenar hidrógeno. Los estudios de almacenamiento de hidrógeno proponen varias nanoestructuras, por ejemplo, Buckyballs B_{80} dopadas con metales alcalinos y alcalinotérreos [72].

Nishihara *et al.*, [12] propone la estructura molecular $C_{39}H_9$ como la unidad de la nano-estructura ZTC. La estructura $C_{39}H_9$ consta de un arreglo tridimensional de anillos de carbono, la estructura es curvada debido a la adición de anillos pentagonales de carbono. Dada la propuesta de Nishihara se procedió a la construcción de la estructura $C_{39}H_9$. El modelo consta de 39 átomos de carbono (los cuales forman 9 hexágonos y 3 pentágonos) y 9 átomos de hidrógeno. El procedimiento para llevar a cabo la construcción del modelo de la estructura $C_{39}H_9$, se describe a continuación. Primero se construye un anillo hexagonal de carbono que se localiza en el centro de la estructura (etiquetado con A1), posteriormente se optimiza geométricamente dicho anillo, para continuar con la colocación de los 3 anillos pentagonales (etiquetados con A2, A3 y A4) que comparten lados alternantes con el primer anillo hexagonal A1, a esto se le aplica optimización de geometría. Hasta este punto tenemos involucrados 15 átomos de carbono. Continuando con la construcción de la estructura son agregados 3 anillos hexagonales de carbono (etiquetados con A5, A6 y A7). Estos 3 anillos tienen la característica de compartir un lado con el primer anillo hexagonal A1, y dos lados con dos anillos pentagonales como se ilustra en la Figura 4.1.1. A lo descrito anteriormente se le aplica optimización de geometría, y posteriormente se agregan los 6 últimos anillos hexagonales de carbono (etiquetados con A8 a A13). Estos 6 anillos hexagonales tienen lados en común como se muestra en la Figura 4.1.1. Por último, son agregados 9 átomos de hidrógeno que

son añadidos a la estructura debido al proceso de lavado con solución acuosa de HF. Se realiza una última optimización geométrica para obtener un modelo hipotético de la estructura $C_{39}H_9$.

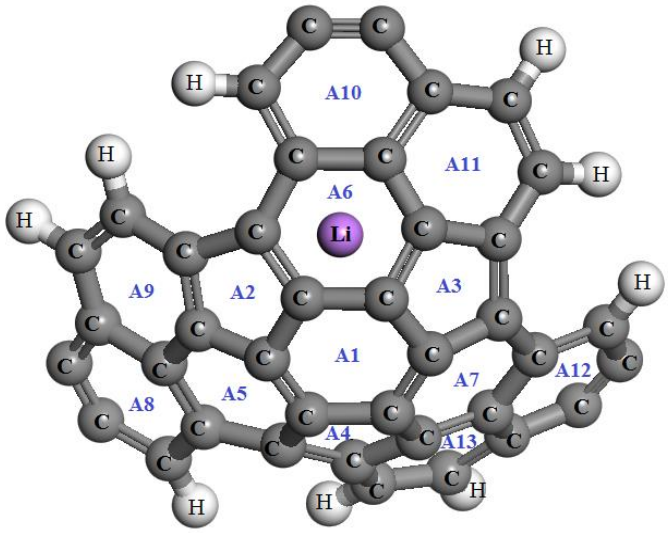


Figura 4.1.1. Esquema para el sistema $C_{39}H_9$. Las esferas grises son átomos de carbono, las blancas son átomos de hidrógeno y la morada es un átomo Litio. El átomo Li es colocado de manera piramidal sobre el anillo hexagonal de carbono como se ilustra.

Lo anterior se realiza siguiendo el modelo hipotético de Nishihara. Todas las optimizaciones de geometría realizadas en el presente trabajo, son implementadas con el software Materials Studio-DFT-DMol^3 [73, 74] las optimizaciones de geometría se obtuvieron hasta que las fuerzas máximas fueran inferiores a 0.004 Ha/Å. Con el fin de calcular optimización de geometría y energías de adsorción, utilizamos la aproximación de gradiente generalizado, (GGA) con el funcional de Perdew y Wang (PW91) [75], para spin restringido. Las energías de interacción entre las moléculas de hidrógeno con una unidad de ZTC ($C_{39}H_9$) se calcularon por medio de un conjunto de bases numéricas dobles (DND). La base DND, es equivalente a la base analítica Gaussian 6-31G*. Los cálculos de conectividad se realizan de acuerdo con DMol^3 para las siguientes condiciones:

1. Ningún enlace al esquema de la capa s y f.
2. Tipo de enlace.
3. Representación de conversión a Kekule; para tolerancias de longitud de enlace de 0.6 a 1.15 Å.

Además, se calculan las energías totales, densidad de carga electrónica HOMO-LUMO

Las coordenadas espaciales de la unidad optimizada geométricamente $C_{39}H_9$ se muestran en la Tabla 4.1.1. dichas coordenadas espaciales son calculadas con Dmol^3. Primero se considera la estructura ZTC ($C_{39}H_9$) decorada con un átomo Li colocado en la parte convexa de la misma. Estudios anteriores confirman que la decoración de Li en superficies de grafito tiene lugar preferiblemente en el centro de redes hexagonales (sitio hueco) [11, 76]. Por esta razón, se procedió a la decoración de la estructura ZTC como se muestra en la Figura 4.1.1. Cabe señalar que el átomo Li está en la superficie convexa de la estructura $C_{39}H_9$ y se coloca piramidalmente en el anillo de carbono hexagonal A6.

Tabla 4.1.1. Numeración de átomos de carbono e hidrógeno de la estructura $C_{39}H_9$ mostrando sus coordenadas

		Coordenadas		
No. Átomo	Elemento	x	y	z
1	C	1.187	0.752	1.226
2	C	-0.071	1.482	1.254
3	C	1.123	-0.622	1.207
4	C	-1.296	0.801	1.174
5	C	-0.106	-1.358	1.214
6	C	-1.323	-0.618	1.258
7	C	2.203	1.493	0.534
8	C	0.146	2.634	0.505
9	C	2.086	-1.369	0.484
10	C	-2.396	1.286	0.363
11	C	0.066	-2.560	0.490
12	C	-2.381	-1.036	0.415
13	C	1.541	2.697	0.094
14	C	1.524	-2.608	0.089
15	C	-3.129	0.105	-0.061
16	C	3.354	0.729	0.014
17	C	-0.920	3.236	-0.193
18	C	3.200	-0.734	-0.075
19	C	-2.253	2.618	-0.201
20	C	-1.098	-3.116	-0.159
21	C	-2.310	-2.267	-0.250
22	C	1.868	3.760	-0.801
23	C	2.326	-3.400	-0.754
24	C	-4.165	-0.175	-0.990
25	C	4.484	1.324	-0.596
26	C	-0.529	4.309	-1.084
27	C	4.017	-1.597	-0.909
28	C	-1.048	-4.337	-0.913
29	C	-3.388	-2.500	-1.209

30	C	0.867	4.567	-1.310
31	C	3.569	-2.914	-1.184
32	C	-4.326	-1.460	-1.489
33	C	-2.195	-4.502	-1.655
34	C	-3.195	-3.754	-1.782
35	C	5.108	-0.850	-1.403
36	C	5.267	0.378	-1.255
37	C	-1.662	4.815	-1.717
38	C	-2.820	4.332	-1.659
39	C	-3.289	3.228	-0.987
40	H	2.894	3.925	-1.121
41	H	1.995	-4.372	-1.114
42	H	-4.827	0.609	-1.353
43	H	4.649	2.399	-0.576
44	H	-0.175	-4.982	-0.896
45	H	1.125	5.374	-1.992
46	H	4.191	-3.543	-1.820
47	H	-5.121	-1.670	-2.200
48	H	-4.284	2.797	-1.049

Después de llevar a cabo la construcción de la estructura $C_{39}H_9$ y el decorado de esta misma con un átomo Li, se le aplica optimización de geometría y conectividad a lo antes descrito para obtener el sistema $LiC_{39}H_9$ en equilibrio. La energía de enlace del Li sobre ZTC está definida por $E_b(LiC_{39}H_9)$ y tiene un valor de 4.16 eV. La cual es calculada con la expresión.

$$E_b\left(LiC_{39}H_9\right) = E\left(C_{39}H_9\right) + E\left(Li\right) - E\left(LiC_{39}H_9\right) \qquad 4.1.1$$

Donde $E(C_{39}H_9)$, $E(Li)$ y $E(LiC_{39}H_9)$ son las energías totales de la estructura $C_{39}H_9$, de un átomo Li aislado y del sistema $LiC_{39}H_9$ respectivamente. El cálculo anterior reveló que el sistema $LiC_{39}H_9$ está fuertemente unido debido a que la energía calculada (4.1635 eV) para el sistema $LiC_{39}H_9$ corresponde a una quimisorción [69]. La entalpia de quimisorción es mucho mayor que la entalpia para la fisisorción o adsorción física. Los valores típicos de la quimisorción están en el rango de 155 KJ/mol a 400 KJ/mol (1.6 a 4.1 eV) [69]. Por lo tanto, el sistema $LiC_{39}H_9$ puede considerarse como una sola unidad, la cual se llama complejo decorado.

La longitud promedio entre átomos de carbono del anillo hexagonal A6 (donde se coloca de manera piramidal) y el átomo Li es $d_{c—c} = 1.43$ *Å*. La distancia promedio entre el anillo hexagonal de carbono y el átomo Li, es $d_{Li—C39H9} = 2.2943$ *Å*. La cual es comparada con el valor obtenido por Zhao *et al.*, (2.06 Å) [76].

Una vez que es obtenido el sistema $LiC_{39}H_9$ en equilibrio, el siguiente paso es continuar con el análisis de la adsorción de moléculas H_2 sobre el complejo decorado. Se realiza el análisis de la capacidad de adsorción de moléculas H_2 en la unidad $C_{39}H_9$ decorada con un solo átomo Li y de este estudio se obtiene que cada átomo Li puede adsorber hasta 6 moléculas H_2 en el sistema $LiC_{39}H_9$.

La energía de enlace promedio de n moléculas H_2 adsorbidas en el complejo $LiC_{39}H_9$ fue calculada con la expresión:

$$E_{ave} = \left[E\left(LiC_{39}H_9\right) + nE\left(H_2\right) - E\left(LiC_{39}H_9 + nH_2\right)\right]/n \qquad 4.1.2$$

Donde $E(LiC_{39}H_9)$ y $E(H_2)$ son las energías totales del complejo $LiC_{39}H_9$ y de una molécula aislada de H_2 respectivamente y es la energía total del sistema $LiC_{39}H_9$ con moléculas H_2 adsorbidas en el complejo decorado. Se define a la energía de enlace de la n-ésima molécula de H_2 utilizando la siguiente expresión:

$$E_{ad} = E\left(LiC_{39}H_9 + \left(n-1\right)H_2\right) + E\left(H_2\right) - E\left(LiC_{39}H_9 + nH_2\right) \qquad 4.1.3$$

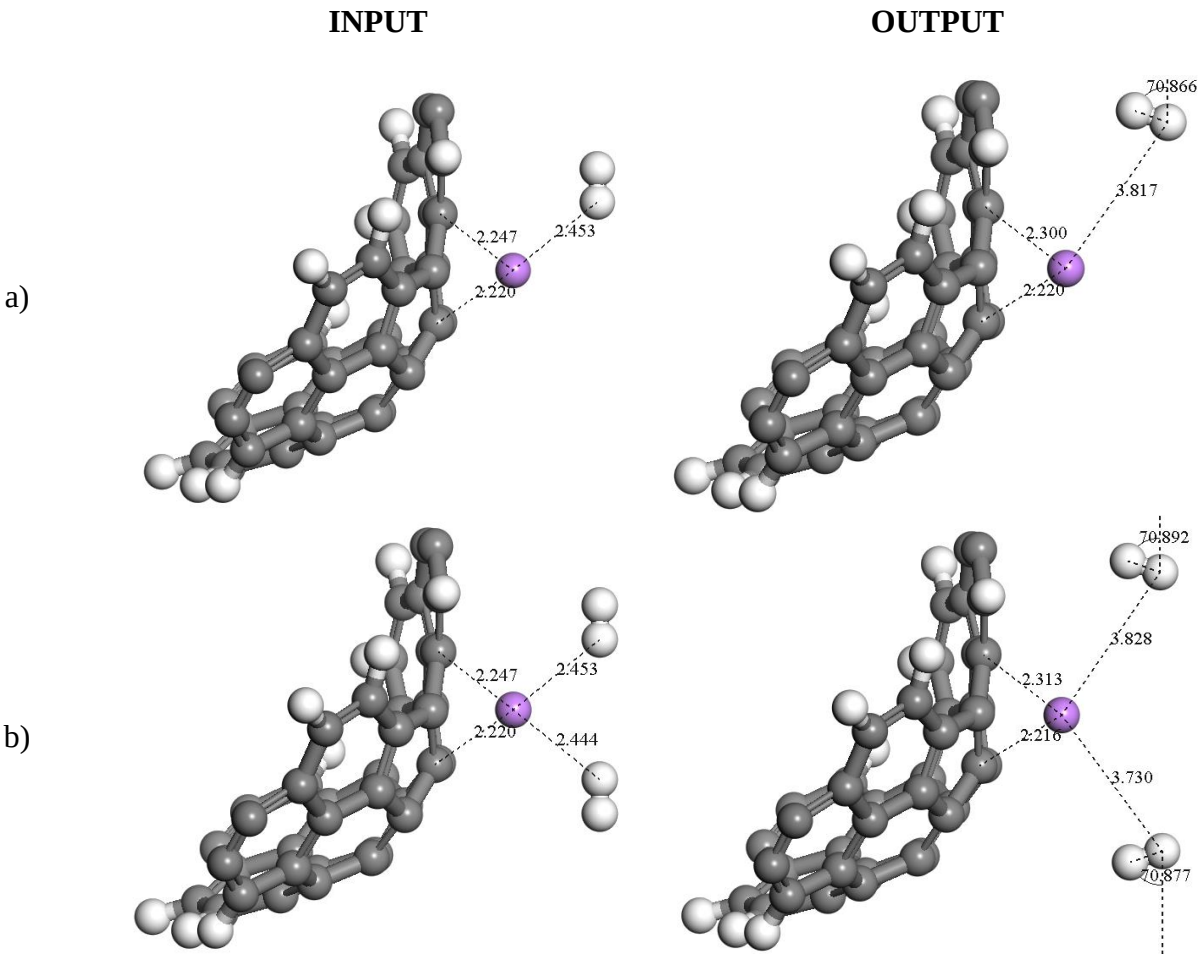
Donde $E(LiC_{39}H_9+(n-1)\ H_2)$ es la energía total del sistema $LiC_{39}H_9$ con $(n-1)$ moléculas H_2 adsorbidas en el complejo decorado.

Para examinar la adsorción de las moléculas H_2 en el complejo decorado, se simularon más de 10 configuraciones, y se observó que las moléculas H_2 tienden a colocarse alrededor del átomo Li, y la formación de las moléculas H_2 es casi simétrica alrededor del átomo Li. Por esta razón las configuraciones más estables para el sistema $LiC_{39}H_9$ con *n* moléculas H_2 y las estructuras $LiC_{39}H_9—nH_2$ optimizadas (n es incrementado de 1 a 6), se presentan en la Figura 4.1.2.

En la Figura 4.1.2. se ilustra claramente la adición de las moléculas H_2. Es importante mencionar que la adición de moléculas H_2 se lleva a cabo una a una, después de cada adición de H_2 se realiza

una optimización de geometría, las entradas muestran el sistema $LiC_{39}H_9$—nH_2 propuesto y las salidas corresponden al sistema $LiC_{39}H_9$—nH_2 en equilibrio.

Las Figuras 4.1.2a, b muestran que las moléculas H_2 se inclinan hacia el átomo Li, en promedio 70.8 grados con respecto a una línea constructiva vertical trazada. La energía promedio y la energía de enlace de la n-ésima molécula de H_2 se resumen en la Tabla 4.1.2. La energía de enlace para la primera molécula H_2 adsorbida en el complejo fue calculada y es de 0.1320 eV/H_2. La distancia de adsorción entre la molécula de H_2 y el átomo Li es $d_{Li—H2}$ = 3.817 Å.



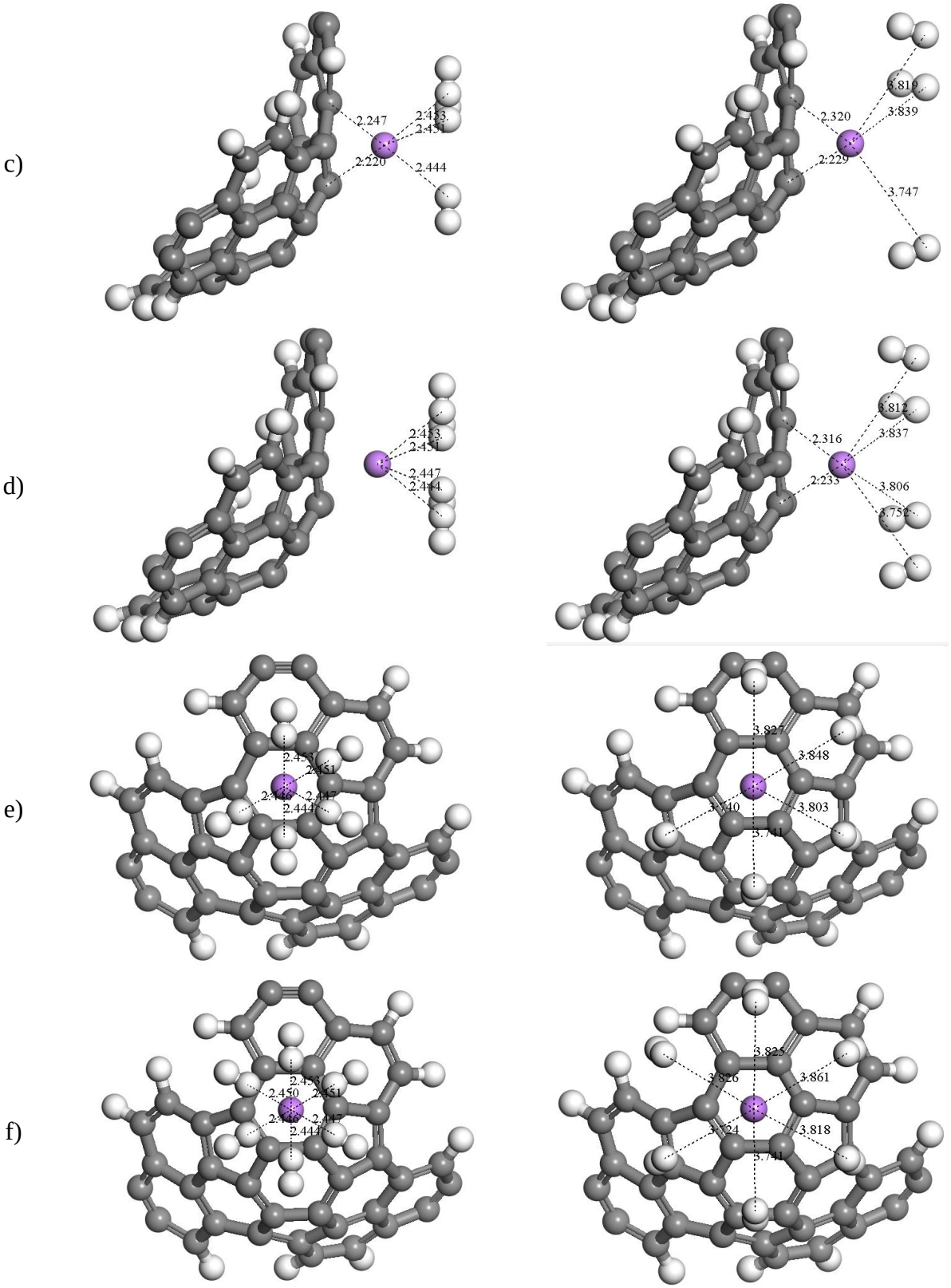


Figura 4.1.2. Input – Output del esquema de optimización de geometrías para el sistema Li–ZTC–nH_2 (n va de 1 a 6), donde se observa la distribución de las 6 moléculas H_2 adsorbidas en el complejo decorado Li–ZTC.

La distancia de enlace de la molécula de hidrógeno cambio de 0.748 Å a 0.752 Å, lo cual es debido a la interacción entre el átomo Li cargado positivamente y la molécula H_2.

Cuando la sexta molécula H_2, es adsorbida en el complejo decorado, la energía de enlace es de 0.1250 eV/H_2, lo cual presenta una reducción en la energía de enlace. Esto es debido al aumento de moléculas de hidrógeno, las cuales contribuyen a una pequeña repulsión entre estas mismas moléculas H_2 con el complejo decorado.

Las energías promedio y de enlace calculadas con las ecuaciones 4.1.2 y 4.1.3, se comparan con superficies de energía potencial (PES) de cada uno de los sistemas que se muestran en la Figura 4.1.2. Las curvas de energía potencial en dos dimensiones surgen de la proyección de las superficies de energía potencial en un plano [77].

Para poder comparar todo lo realizado utilizando DFT, con datos reportados experimentalmente, se calculan las curvas de energía potencial en sistemas pequeños. Primero se realizó la interacción de un átomo de Litio y un átomo de hidrógeno (Li—H) y posteriormente se realizó la interacción entre un átomo de carbono y uno de Litio (C—Li).

La metodología para realizar las curvas de energía potencial para las interacciones Li—H y C—Li, fue primero obtener la optimización geométrica de cada interacción, la cual proporciona el mínimo de la energía y distancia, correspondiente al punto de equilibrio. Posteriormente oscilar (aumentar y disminuir) la distancia alrededor del mínimo, para ir calculando las energías punto a punto en cálculos “single point”, con el fin de reunir datos de energía y distancia necesarios para poder graficar la distancia contra la energía, a este resultado se le llama gráfica de energía potencial.

Es importante destacar que el equilibrio está en el mínimo de la curva de energía potencial, esto implica que en este punto la fuerza es cero. Para las interacciones Li—H y C—Li, se fijan los átomos no metálicos y se mueve el átomo metálico (Li), este átomo metálico comenzará a sentir una fuerza atractiva. Mientras se aleja el átomo metálico, la tendencia es separar el sistema y obtener productos que en este caso son los mismos que los reactivos. A medida que acercamos el átomo metálico hacia el átomo no metálico, la energía potencial tiende al infinito.

Para la interacción Li—H se construye la curva de energía potencial mostrada en la Figura 4.1.3. en la cual se observa la trayectoria de reacción de la interacción Li—H. La energía y distancia de equilibrio fueron calculadas por medio de la curva de energía potencial, para esta interacción el equilibrio está en *E = 2.5363 eV* y r = *1.604 Å, m*ientras que con mediciones experimentales en el estado fundamental, la energía de disociación es D^0 = *2.42871 eV* a *1.5957 Å* [78]. Entonces, la diferencia que existe entre cálculos con DFT y las mediciones experimentales en la interacción Li—H es de 4.42 %, que corresponde a una energía sobreestimada inferior al 5 %.

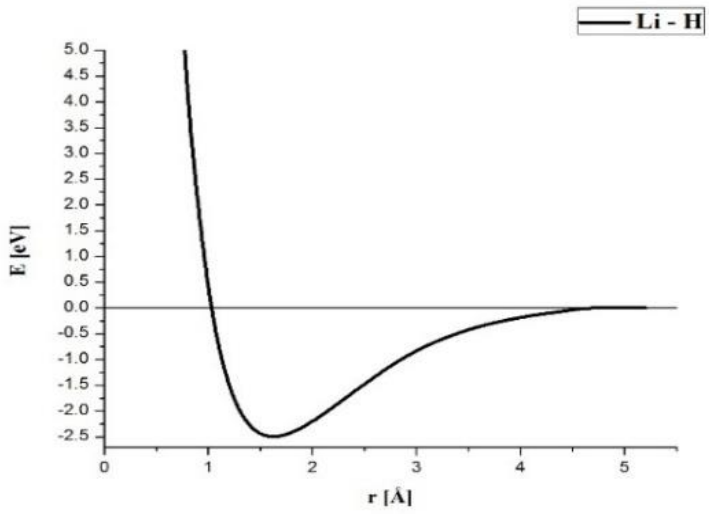


Figura 4.1.3. Curvas de energía potencial correspondientes a la interacción Li—H, donde la fuerza de enlace es de 2.5363 eV.

Para la interacción C—Li el equilibrio en la curva de energía potencial está en *E = 2.4644 eV* y *r=1.894 Å.* Lo cual se puede comparar con los resultados obtenidos por Boldyrev *et al.*, [79], quienes reportan una energía de disociación de 2.5845 eV para la interacción C—Li, lo cual resulta con una diferencia del 4.64 %, que corresponde a una energía subestimada inferior a 5 %.

Con lo realizado anteriormente se obtiene la certeza para calcular las curvas de energía potencial del sistema $LiC_{39}H_9$—nH_2, con el fin de comparar las curvas de energía potencial con la energía promedio y de enlace calculadas con las ecuaciones 4.1.2 y 4.1.3.

La metodología para realizar las curvas de energía potencial para el complejo $LiC_{39}H_9$ con *n* moléculas H_2 adsorbidas, es la misma metodología que se usa en las interacciones Li—H y C—Li, con la única diferencia que se gráfica energía contra ángulo debido a que el sistema $LiC_{39}H_9$ se mantiene fijo y las moléculas H_2 se relajan con respecto al átomo Li, como se observa en la Figura

4.1.4a y 4.1.4b el ángulo θ es lo que se oscila, con el fin de llevar a cabo la construcción de las curvas de energía potencial. El resultado es la obtención de 6 curvas de energía potencial, que corresponden al sistema $LiC_{39}H_9$—nH_2 donde n es incrementado de 1 a 6 todo lo relacionado con las curvas de energía potencial para $LiC_{39}H_9$—nH_2 se muestran en la Figura 4.1.4a-f.

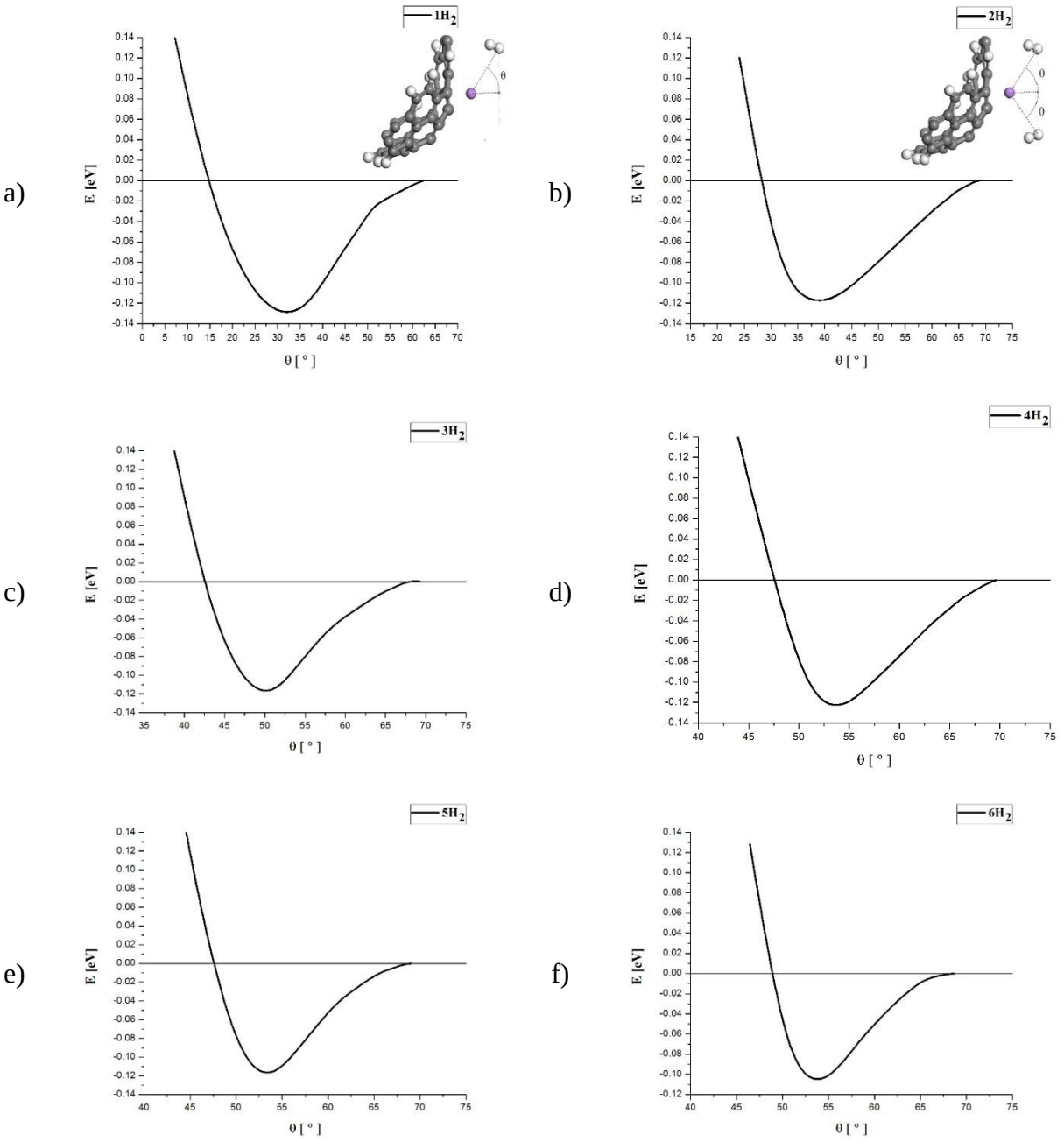


Figura 4.1.4 Curvas de energía potencial correspondientes a las salidas de la Figura 4.1.2. El ángulo de equilibrio correspondiente a la energía de equilibrio se da en la Tabla 4.1.2. El tamaño de la profundidad del pozo o la fuerza de unión corresponde al valor absoluto de la energía de equilibrio.

El punto de equilibrio correspondiente al mínimo de cada curva de energía potencial para el sistema $LiC_{39}H_9$—nH_2 se resume en la Tabla 4.1.2. Comparando la energía promedio y de enlace (obtenidas con las ecuaciones 4.1.2 y 4.1.3, mostradas en la Tabla 4.1.2) para el sistema $LiC_{39}H_9$—nH_2, con la energía de equilibrio (obtenida con la construcción de curvas de energía potencial, mostradas en la Tabla 4.1.3) para los mismos sistemas, se observa que la diferencia entre estas tres energías es poco significativa, la mayor diferencia entre estas energías es cuando el sistema Li—ZTC—nH_2 adsorbe 6 moléculas H_2, en este caso se obtiene la diferencia máxima la cual es del 9.704 %.

Tabla 4.1.2. Energía total, energía de adsorción promedio por molécula de H_2, energía de enlace de la n-ésima molécula de H_2 en la estructura $C_{39}H_9$ decorada con un átomo de Litio, y parámetros geométricos de la molécula de H_2 en el sistema $LiC_{39}H_9$— nH_2. Con n = (1-6).

Sistema	Energía Total (Ha)	Energía promedio y de adsorción entre paréntesis por H_2 (eV)	Longitud Promedio del enlace H—H (Å)
$C_{39}H_9$	-1491.06213	---	---
$LiC_{39}H_9$	-1498.682383	---	---
$LiC_{39}H_9$—H_2	-1499.851293	0.1319 (0.1320)	0.7520
$LiC_{39}H_9$—$2H_2$	-1501.019787	0.1263 (0.1206)	0.7515
$LiC_{39}H_9$—$3H_2$	-1502.188428	0.1257 (0.1268)	0.7516
$LiC_{39}H_9$—$4H_2$	-1503.357168	0.1261 (0.1273)	0.7512
$LiC_{39}H_9$—$5H_2$	-1504.525756	0.1255 (0.1232)	0.7516
$LiC_{39}H_9$—$6H_2$	-1505.694410	0.1255 (0.1250)	0.7508

Tabla 4.1.3. Angulo de equilibrio θ [grados] y energía de equilibrio E correspondiente al mínimo de cada curva de energía potencial de la Fig. 4.1.4. La Energía está en [eV].

Sistema	Angulo de equilibrio θ (grado)	Energía de equilibrio E (eV)
$LiC_{39}H_9$—H_2	2.525	-0.13257
$LiC_{39}H_9$—$2H_2$	2.790	-0.12155
$LiC_{39}H_9$—$3H_2$	3.536	-0.12468
$LiC_{39}H_9$—$4H_2$	3.812	-0.12895
$LiC_{39}H_9$—$5H_2$	3.827	-0.12455
$LiC_{39}H_9$—$6H_2$	3.827	-0.11287

Con lo mostrado en las Tablas 4.1.3 y 4.1.2 se puede afirmar que la adsorción de moléculas H_2 en el sistema Li—ZTC, ocurre de manera satisfactoria debido a que el rango de las energías de enlace de las *n* (*n* = 1 a 6) moléculas H_2 calculadas son de 0.1320 a 0.1255 eV, las cuales se comparan con los resultados obtenidos por Wu *et al.*, [80], quienes realizan el estudio por medio de DFT de un Buckyball de Boro B_{80} revestido con átomos Ca, obteniendo energías de enlace en el rango de (0.161 a 0.113 eV) para la adsorción de 1 y 6 moléculas H_2 adsorbidas en el B_{80} revestido con átomos Ca.

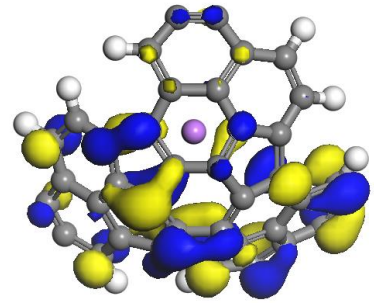
De la misma manera los cálculos de energía obtenidos en esta sección, se comparan con los obtenidos por Guo *et al.*, [81] quienes realizan el estudio de almacenamiento de H_2 en un sistema de graphyne decorado con Li, las energías de adsorción de H_2 para su sistema oscila en el rango de 0.17 a 0.24 eV/H_2, ellos afirman que las energías de adsorción óptimas para utilizar un material como almacenador de H_2 en condiciones ambientales es de 0.13 a 0.26 eV. Por esa razón los cálculos presentados en las Tablas 4.1.2 y 4.1.3. muestran que el sistema Li—ZTC es buen candidato para el almacenamiento de H_2 en condiciones ambientales.

En la Tabla 4.1.2, se muestra que la energía de adsorción de la primera molécula H_2 en $LiC_{39}H_9$ es 0.1320 eV y la segunda molécula H_2 es 0.1206 eV. Por lo tanto, la energía de adsorción cuando la primera molécula H_2 se adsorbe en $LiC_{39}H_9$ es mayor que cuando se adsorbe de dos a seis moléculas H_2 en el complejo decorado.

La diferencia más pequeña entre las energías de las distribuciones HOMO y LUMO es $\Delta_{LiC_{39}H_9}$ =0.15 eV; para el sistema $LiC_{39}H_9$—$6H_2$; en otras palabras, la diferencia más pequeña entre las

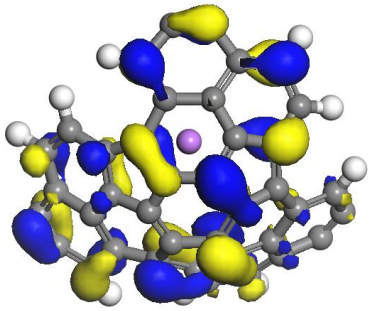
energías de distribución HOMO y LUMO resultó cuando el sistema $LiC_{39}H_9$—nH_2 adsorbió 6 moléculas H_2. Esta energía es mayor que la energía de adsorción para cualquier sistema que se muestra en la Tabla 4.1.2. Indica que el sistema $LiC_{39}H_9$—nH_2 es estable y que la adsorción de la segunda a la sexta molécula H_2 es más fácil en el sistema $LiC_{39}H_9$.

El análisis de las distribuciones espaciales HOMO-LUMO para los sistemas $LiC_{39}H_9$ y $LiC_{39}H_9$—nH_2 se muestra en las Figuras 4.1.5 y 4.1.6, respectivamente. Los lóbulos azules muestran valores positivos y los lóbulos amarillos valores negativos de la función de onda. La Figura 4.1.5 muestra la distribución de la densidad de electrones LUMO para el sistema $LiC_{39}H_9$.



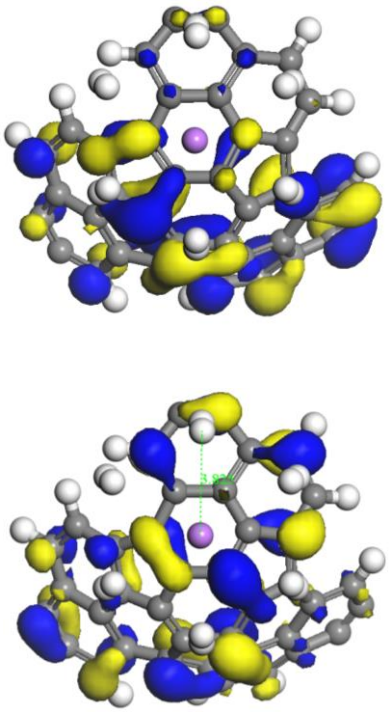
$$E_{LUMO} = -4.134\,\text{eV}$$

$$\Delta_{Li-C_{39}H_9} = 0.272\ \text{eV}$$



$$E_{HOMO} = -4.406\,\text{eV}$$

Figura 4.1.5. distribución HOMO-LUMO para el sistema $LiC_{39}H_9$.



$$E_{LUMO} = -4.226\,\text{eV}$$

$$\Delta_{Li-C_{39}H_9} = -0.15\ \text{eV}$$

$$E_{HOMO} = -4.376\,\text{eV}$$

Figura 4.1.6. Distribución HOMO-LUMO para el sistema $LiC_{39}H_9$—$6H_2$.

Esta distribución de LUMO compuesta principalmente por anillos de carbono hexagonales indica que, en estas regiones con mayor densidad de electrones, LUMO puede adsorber otro átomo Li. Esto se reporta posteriormente (Figura 4.1.8). Los cálculos de la energía gap HOMO-LUMO (Δ) para los sistemas $LiC_{39}H_9$ y $LiC_{39}H_9$—nH_2 se resumen en la Tabla 4.1.4 en donde se muestran los valores de energía gap muy cercanos entre sí en todos los sistemas, con la única excepción cuando el sistema $LiC_{39}H_9$ adsorbe seis moléculas H_2. En este caso, Δ = 0.15 eV, corrobora que la sexta molécula H_2 se adsorbe fácilmente en el complejo $LiC_{39}H_9$.

Tabla 4.1.4. energía HOMO-LUMO, Energía GAP (Δ) para los sistemas $LiC_{39}H_9$ y $LiC_{39}H_9$—nH_2. Donde n incrementa de 1 a 6. Las unidades están en eV.

Sistema	HOMO	LUMO	(Δ)
$LiC_{39}H_9$	-4.134	-4.406	0.272
$LiC_{39}H_9$—H_2	-4.413	-4.139	0.274
$LiC_{39}H_9$—$2H_2$	-4.413	-4.140	0.273
$LiC_{39}H_9$—$3H_2$	-4.415	-4.141	0.274
$LiC_{39}H_9$—$4H_2$	-4.418	-4.144	0.274
$LiC_{39}H_9$—$5H_2$	-4.418	-4.145	0.273
$LiC_{39}H_9$—$6H_2$	-4.376	-4.226	0.150

La energía gap promedio de la distribución HOMO y LUMO para el sistema $LiC_{39}H_9$—nH_2 es 0.253 eV, comparando esta con las energías de adsorción que se muestran en la Tabla 4.1.2, se observa que HOMO-LUMO es mayor que la energía de adsorción para cualquier sistema $LiC_{39}H_9$—nH_2. La comparación anterior confirma que el sistema $LiC_{39}H_9$ es una estructura estable y buen candidato para adsorción de hidrógeno. Los valores para el análisis de la población de Mulliken se resumen en la Tabla 4.1.5.

Tabla 4.1.5. Análisis de población de Mulliken para sistemas $LiC_{39}H_9$ y $LiC_{39}H_9$—nH_2. Donde n aumenta de uno a seis. Además, para los sistemas $mLiC_{39}H_9$ y $mLiC_{39}H_9$—$6H_2$. Donde m aumenta de uno a tres.

Sistema	Carga Atómica Mulliken			
	Átomos de carbono	Carga Atómica Mulliken promedio		
		Átomos de hidrógeno de la estructura	Átomos de Litio	Átomos de hidrógeno adsorbidos
$LiC_{39}H_9$ (Figuras 4.1.1 y 4.1.7)	C1 -0.009 C2 -0.088 C3 0.046 C4 -0.035 C5 -0.055 C6 -0.056	0.229	0.523	---
$LiC_{39}H_9$—H_2 (Figuras 4.1.2a y 4.1.7)	C1 -0.010 C2 -0.088 C3 0.046 C4 -0.036 C5 -0.055 C6 -0.056	0.229	0.522	-0.0220
$LiC_{39}H_9$—$2H_2$ (Figuras 4.1.2b y 4.1.7)	C1 -0.011 C2 -0.090 C3 0.046 C4 -0.036 C5 -0.055 C6 -0.055	0.229	0.522	-0.0185
$LiC_{39}H_9$—$3H_2$ (Figuras 4.1.2c y 4.1.7)	C1 -0.012 C2 -0.089 C3 0.045 C4 -0.037 C5 -0.055 C6 -0.550	0.229	0.522	-0.0180
$LiC_{39}H_9$—$4H_2$ (Figuras 4.1.2d y 4.1.7)	C1 -0.011 C2 -0.089 C3 0.045 C4 -0.037 C5 -0.055 C6 -0.056	0.229	0.521	-0.0177
$LiC_{39}H_9$—$5H_2$ (Figuras 4.1.2e y 4.1.7)	C1 -0.011 C2 -0.089 C3 0.045 C4 -0.036 C5 -0.054 C6 -0.056	0.229	0.518	-0.0170
$LiC_{39}H_9$—$6H_2$ (Figuras 4.1.2f y 4.1.7)	C1 -0.011 C2 -0.090 C3 0.045 C4 -0.036 C5 -0.055 C6 -0.058	0.221	0.518	-0.0168
$2LiC_{39}H_9$—$12H_2$	-0.078	0.225	0.319	-0.0144
$3LiC_{39}H_9$—$18H_2$ (Figuras 4.1.6b)	-0.089	0.221	0.331	-0.0178

La diferencia entre los resultados de la transferencia de carga atómica del átomo Li obtenida por Guo *et al.*, [82] y el resultado calculado en esta sección, se debe a que el sistema desarrollado por Guo consiste en grafino, que refleja una distancia no homogénea entre los átomos de carbono del grafino y el átomo Li.

Por lo tanto, el signo positivo en la carga atómica del átomo Li y el dominio de los signos negativos en los valores de carga atómica para los átomos de carbono (C1 a C6, Figura 4.1.7) respaldan la fuerte quimisorción que existe en el complejo $LiC_{39}H_9$ decorado. En donde hay una transferencia de carga atómica por el átomo Li y una permanencia de carga atómica en la mayoría de los átomos de carbono vecinos (átomos de carbono que forman el anillo A6 en la Figura 4.1.1).

La Figura 4.1.7 muestra el etiquetado de los seis átomos de carbono en el anillo hexagonal A6 para comprender el análisis de la población de Mulliken.

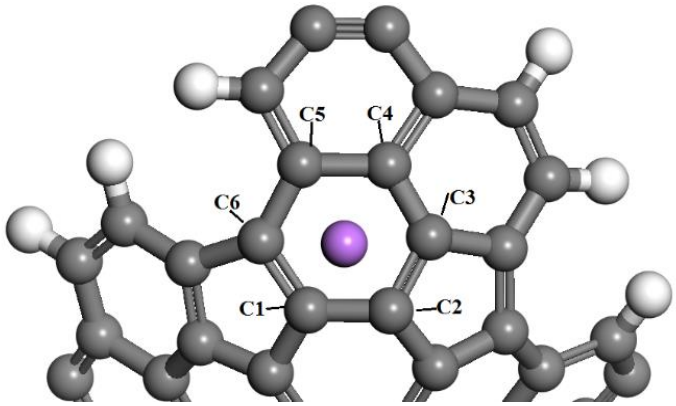


Figura 4.1.7. Posicionamiento del átomo Li en forma piramidal al anillo de carbono hexagonal. Etiquetado de átomos de carbono para identificación en el análisis de población de Mulliken.

La Tabla 4.1.5. muestra que cuando se lleva a cabo la adsorción de una a cuatro moléculas H_2 en el complejo decorado con un átomo Li, el valor de la carga atómica para el átomo Li permanece casi constante, con un valor promedio de 0.52175 electrones. Además, cuando la quinta y sexta molécula H_2 se adsorben en el sistema $LiC_{39}H_9$, el mayor cambio en la transferencia de carga atómica se produce para el átomo Li como se observa en la Tabla 4.1.5. Es decir, en este caso, la carga atómica para el átomo Li cambia de 0.52175 a 0.518 electrones.

El valor de la carga atómica para los átomos de hidrógeno adsorbidos en el complejo decorado se resume en la Tabla 4.1.5. Se puede ver claramente que el valor de la carga atómica para los átomos de hidrógeno es negativo y oscila entre -0.022 y -0.0168 electrones, los cuales corresponden a la primera y sexta moléculas H_2 adsorbidas respectivamente. Este resultado se compara con los cálculos obtenidos por Cruz-Torres *et al.,* [83], quienes obtienen el valor de la carga atómica para las moléculas H_2 adsorbidas en el rango de -0.021 ─ -0.014 electrones, para el sistema CaC_{120}.

Por lo tanto, el análisis de la población de Mulliken, obtenido en esta sección, confirma la persistencia de la carga atómica existente en los átomos de hidrógeno adsorbidos y confirma la adsorción de moléculas H_2 en $LiC_{39}H_9$.

Cuando la estructura $C_{39}H_9$ está decorada con un átomo Li, se sabe que este sistema ($LiC_{39}H_9$) puede adsorber satisfactoriamente 6 moléculas H_2. correspondiente al 2.36 % en peso, esta capacidad de almacenamiento es insuficiente para los objetivos establecidos por el DOE. Por esta razón, se realizó la decoración de la estructura $C_{39}H_9$ con más átomos de Litio. Realizando simulaciones, se obtuvo que 3 átomos de Litio son el número máximo con los que se puede decorar la estructura $C_{39}H_9$ y cada átomo Li puede adsorber 6 moléculas H_2, dando lugar a la estructura saturada de $3LiC_{39}H_9$—$18H_2$ que se muestra en la Figura 4.1.8. La Figura 4.1.8a muestra la estructura ZTC decorada con 3 átomos de Litio, mientras que la Figura 4.1.8b muestra estructura ZTC decorada con 3 átomos de Litio y en ella se encuentra adsorbidas las 18 moléculas de hidrógeno. Los dos átomos de Litio que se agregan a la estructura $LiC_{39}H_9$ se colocan en sitios con mayor concentración de densidad de electrones LUMO.

La metodología para agregar dos átomos de Litio más en la estructura $LiC_{39}H_9$ es primero colocar un átomo Li de manera piramidal sobre el anillo de carbono A6, luego se realiza una optimización de geometría. Después se continúa colocando el último átomo Li sobre el anillo de carbono A7 para llevar a cabo una optimización de geometría y finalmente conseguimos el sistema $3LiC_{39}H_9$ en equilibrio.

La adición de más átomos Li en la estructura $C_{39}H_9$ se ilustra en la figura 4.1.8a, el lado izquierdo de la figura 4.1.8a ilustra la entrada para el sistema $3LiC_{39}H_9$ y el lado derecho de la figura 4.1.8a ilustra la salida para la misma estructura. La salida para el sistema $3LiC_{39}H_9$ se obtiene cuando aplicamos la optimización de geometría a la entrada de la estructura $3LiC_{39}H_9$.

Después de llevar a cabo la adición de tres átomos de Litio en el sistema $LiC_{39}H_9$, se afirma que cada átomo Li adsorbe seis moléculas H_2; esto se ilustra en la figura 4.1.8b. Por lo tanto, se obtuvo que la decoración del sistema $C_{39}H_9$ con tres átomos de Litio proporciona una adsorción de hasta 18 moléculas H_2. Estas 18 moléculas H_2 adsorbidas en el sistema $3LiC_{39}H_9$ dan lugar a una capacidad de almacenamiento del 6.78 % en peso, este valor cubre el objetivo del DOE (4.5 a 6.5 % en peso).

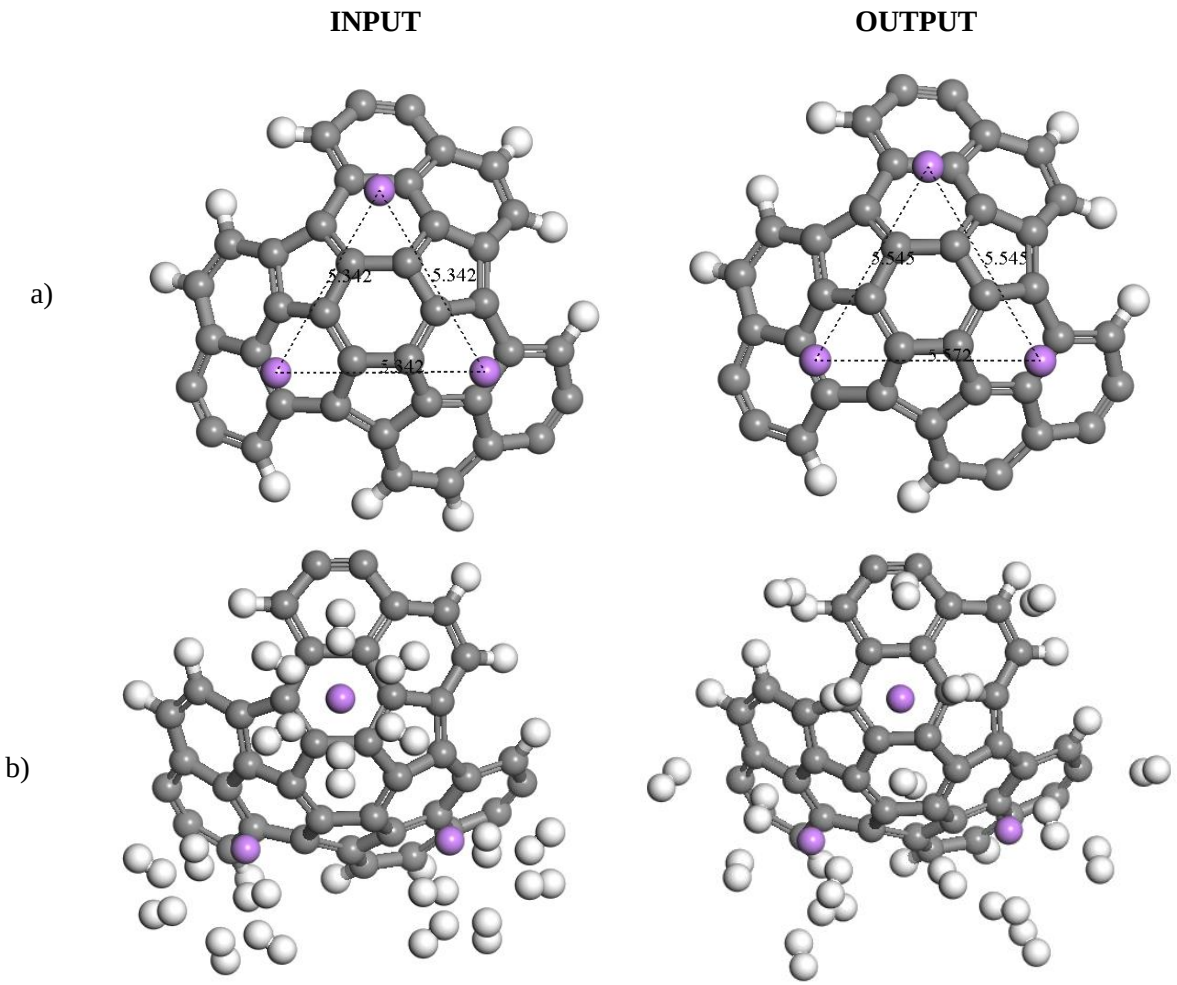


Figura 4.1.8. Posicionamiento del átomo Li en forma de pirámide al anillo hexagonal de carbono. Etiquetado de átomos de carbono para identificación en el análisis de Mulliken.

Los valores de energía total, energía de enlace, energía gap HOMO-LUMO y cargas atómicas en el análisis de población Mulliken, para la estructura $C_{39}H_9$ decorada con uno, dos y tres átomos de Litio se resumen en la Tabla 4.1.6. Esta tabla muestra claramente que la transferencia de carga

atómica por átomos de Litio disminuye a medida que estos se agregan al complejo (0.523 y 0.472 electrones cuando $C_{39}H_9$ está decorado con 1 a 3 átomos Li, respectivamente).

Tabla 4.1.6. Energía total, energía de enlace, energía gap HOMO-LUMO (Δ), carga atómica para el análisis de población Mulliken para sistemas decorados con 1 a 3 átomos de Litio.

Sistema	Energía Total (Ha)	Energía de Enlace por H_2 (eV)	Δ (eV)	Carga atómica Mulliken			(% en peso)
				Átomos C	Átomos Li	Átomos H	
Li—ZTC	-1491.0621	---	0.272	-0.032	0.523	---	---
2Li—ZTC	-1506.2302	---	0.160	-0.755	0.463	---	---
3Li—ZTC	-1513.7846	---	1.296	-0.082	0.472	---	---
Li—ZTC—6H_2	-1505.6944	0.1255 (0.1250)	0.150	-0.034	0.518	-0.0168	2.36
2Li—ZTC—12H_2	-1520.2687	0.1581 (0.1320)	0.162	-0.078	0.319	-0.0144	4.56
3Li—ZTC—18H_2	-1534.8412	0.1564 (0.1320)	1.276	-0.089	0.331	-0.0178	6.78

Cuando el sistema $mLiC_{39}H_9$ adsorbe de 6 a 18 moléculas H_2, el valor de la carga atómica para los átomos Li cambia de 0.518 a 0.331 electrones. A diferencia de los átomos de carbono, donde la permanencia de la carga atómica aumenta cuando se agregan más átomos Li en la estructura $C_{39}H_9$. Lo anterior ocurre porque el sistema $mLiC_{39}H_9$ está equilibrado cuando se aplica la optimización de la geometría.

El valor de carga atómica para los átomos de carbono está en el rango de -0.032 ─ -0.082 electrones, cuando el sistema está decorado con uno y tres átomos Li, respectivamente. Cuando el complejo $mLiC_{39}H_9$—nH_2 adsorbe de 6 a 18 moléculas H_2, el valor de la carga atómica restante por los átomos de carbono es 0.034 y 0.089 electrones respectivamente. Para el caso en que las moléculas H_2 se adsorben en el sistema $mLiC_{39}H_9$, los átomos de hidrógeno vecinos al átomo de Litio tienen una permanencia de carga atómica con valores muy cercanos. La Tabla 4.1.6 muestra que cuando seis moléculas H_2 se adsorben en el sistema $LiC_{39}H_9$, la carga atómica para los átomos de hidrógeno es -0.0168 electrones. Este resultado se compara con los cálculos obtenidos por Cruz-Torres *et al.*, (-0.016 electrones) [83]. Esto revela que las moléculas H_2 se adsorben físicamente

en el complejo decorado. Esto ya se menciona cuando se calculan las energías de enlace de la enésima molécula H_2.

La diferencia de energía entre HOMO y LUMO se aprecia porque tiene un mínimo cuando la estructura $C_{39}H_9$ está decorada con un átomo Li, esto significa que en este caso la estructura $C_{39}H_9$ decorada con un átomo Li tiene mayor reactividad, a diferencia de cuando el sistema $C_{39}H_9$ está decorado con dos y tres átomos Li. En cualquier caso, siempre se conserva una transferencia de carga atómica desde los átomos Li a los átomos C y una permanencia de carga atómica de los átomos H a los átomos Li.

Por lo tanto, se afirma que los cálculos realizados en esta sección para el sistema $mLiC_{39}H_9$ muestran que es un candidato prometedor para el almacenamiento de H_2 y cumple con los objetivos gravimétricos establecidos por el DOE.

La investigación de materiales para el almacenamiento de hidrógeno sigue siendo muy atractiva para aplicaciones de celdas de combustible, entre otros. Uno de los materiales más útiles para esto es el carbono en sus diferentes formas alotrópicas, como el grafeno, los nanotubos y el fullereno. Recientemente, se han propuesto pocas capas de grafeno como material para almacenamiento de hidrógeno. La nueva técnica de molienda P se ha utilizado para introducir nanopartículas de silicio en nano-hojas de grafeno de varias capas [84]. Ouyang *et al.*, [84] exponen una revisión del progreso reciente en la aplicación de la molienda asistida por plasma de descarga de barrera dieléctrica (molienda P) además desarrollaron un método de síntesis para preparar un material de almacenamiento de hidrógeno a base de Mg y materiales anódicos para baterías de iones de Litio. Se discutieron las ventajas de su novedosa técnica de molienda para mejorar el almacenamiento de energía. Para los materiales de almacenamiento de hidrógeno a base de Mg, la molienda P puede lograr la formación rápida simultánea de una solución sólida a base de Mg y el catalizador inducido in situ MgF_2, alcanzando un doble ajuste de las propiedades termodinámicas y cinéticas. Para los materiales anódicos de las baterías de iones de Litio, las estructuras núcleo-coraza se forman fácilmente mediante el fresado P, los materiales preparados muestran mayores capacidades y estabilidad de ciclo en comparación con los preparados mediante el molino de bolas convencional (molienda C). La molienda P ofrece una manera simple, rentable y libre de contaminación para preparar nanomateriales o acelerar reacciones mecano químicas, bastante bien para la producción a gran escala de materiales de almacenamiento de energía [84]. El grafeno sintetizado por molienda

P ha mejorado la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la aleación metálica AB3.0 [85]. La adsorción de hidrógeno en materiales micro porosos (incluido ZTC) a temperaturas ambiente y presiones de hasta 50 MPa también se ha informado [86]. De acuerdo con Voskuilen *et al.*, [86] el modelado tanto del calor de adsorción como de la densidad de fase adsorbida, en lugar de compararse con los datos experimentales tomados a una presión relativamente baja (menos de 10 MPa), debe compararse con sus mediciones de alta presión (hasta 50 MPa), para lo cual aplicaron el sistema Sievert. Sin embargo, el modelado requiere información detallada sobre la estructura atómica, que no se determina a partir de isotermas criogénicas.

En esta sección se utilizan cálculos computacionales, prediciendo los rangos de capacidad de almacenamiento y energía por medio de un marco orgánico de metal (MOF) constituido por carbono templado con zeolita (ZTC) decorado con Litio como material de almacenamiento de hidrógeno. Se calculan las curvas isotérmicas a tres temperaturas diferentes (274K, 298K y 322K) para el sistema $3LiC_{39}H_9$—nH_2 utilizando el software Sorpion. Se obtiene la presión de equilibrio de la curva de ajuste, cuando tenemos un 6.78 % en peso, por lo tanto, la presión de equilibrio está en el rango de 35 a 50 MPa como se muestra en la Figura 4.1.9. A bajas presiones, la fugacidad es indistinguible de la presión, estos resultados están de acuerdo con las mediciones de la literatura [85, 86]. La Figura 4.1.9 muestra que el contenido de hidrógeno aumenta a medida que disminuye la temperatura, esto se debe a que a temperaturas criogénicas la densidad del hidrógeno molecular es mayor que a temperatura ambiente. Con los resultados anteriores se revela que $LiC_{39}H_9$—$6H_2$ es un buen candidato para almacenar hidrógeno.

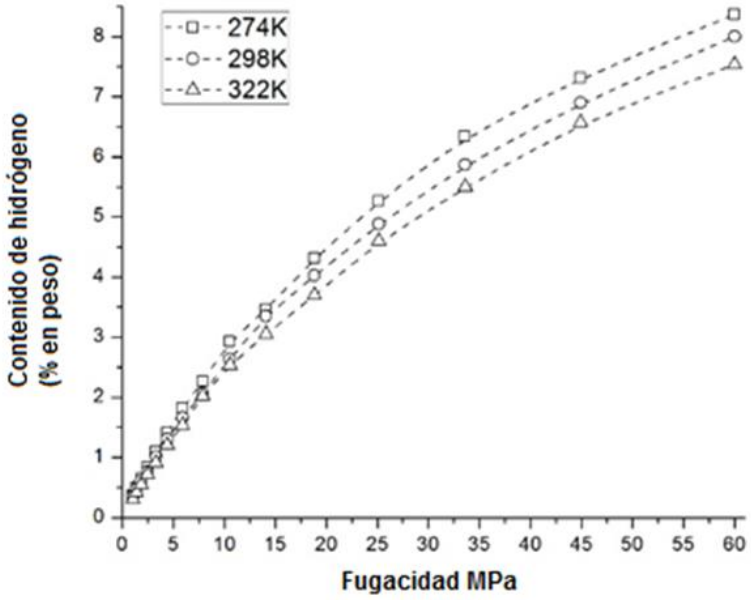


Figura 4.1.9. Curvas isotérmicas del sistema $LiC_{39}H_9$—$6H_2$

4. 2. Creación y estabilidad de Vacancias

El objetivo en esta segunda sección es estudiar la estabilidad de las vacancias múltiples en una unidad ZTC mediante cálculos DFT, para usar la ZTC con vacancias decoradas con átomos metálicos como medio para el almacenamiento de hidrógeno.

Teóricamente, se han propuesto varios diseños de materiales para cumplir con este objetivo. Sin embargo, los trabajos recientes muestran que la formación de vacancias simples y múltiples las vacancias afectan en gran medida las propiedades electrónicas, magnéticas y mecánicas en nanoestructuras basadas en carbono surgiendo como un nuevo tipo de nanomaterial. Esto se debe a sus fuertes capacidades de adsorción y desorción para alguna composición química. Por lo que se convierte en un recurso potencial para el almacenamiento de hidrógeno y la fabricación de sensores [28, 87].

Se introduce el concepto de números mágicos para resaltar la estabilidad de vacancias específicas que indican el tamaño (la cantidad de átomos eliminados) de un defecto que conduce a las vacancias múltiples más estables [87]. La estabilidad de los diferentes tipos de múltiples vacancias en los nanotubos de carbono muestra que la formación de pentágonos elimina los enlaces

colgantes, lo que reduce la energía de formación [19]. El grafeno vacante doble de carbono decorado con Li (DVG) se puede usar como medio de almacenamiento de hidrógeno eficiente mediante cálculos de nivel teórico DFT que conducen a una capacidad de almacenamiento gravimétrico de 3.89 % en peso, con una energía de unión de adsorción promedio de 0.23 eV/H_2 [19].

En la sección anterior se llevó a cabo la construcción de $C_{39}H_9$ como una unidad de la nanoestructura ZTC, y los resultados muestran que la formación del sistema ZTC de nanoestructura decorado con átomos de Litio ($LiC_{39}H_9$) es un buen candidato como medio para el almacenamiento de hidrógeno. En esta sección se estudia la creación de vacancias en la estructura ZTC, además se realizó el estudio de estabilidad en las vacancias para evaluar la posibilidad de usar la estructura $C_{30}H_9$ (ZTC vacante) como medio de almacenamiento de hidrógeno.

La estructura $C_{39}H_9$ consiste en una disposición tridimensional de anillos de carbono, la estructura es curva debido a la adición de anillos de carbono pentagonales, así como la creación de vacancias en la estructura ZTC, se crean simplemente eliminando *n* átomos de carbono (*n* = 1, 2, ..., 9) de la estructura prístina ($C_{39}H_9$), y realizando el cálculo de optimizaciones de geometría. Cuando se tienen múltiples vacancias en ZTC, se calcula la estabilidad de las múltiples vacancias, a través de la energía de formación y la energía de formación normalizada. Todas las optimizaciones de geometría desarrolladas en este trabajo se implementan con el software Biovia Materials Studio DFT-Dmol^3 [73, 74]. En las optimizaciones de geometría se obtienen hasta valores de fuerza máxima inferiores a 0.002 Ha / Å.

Después de obtener la estructura más estable con múltiples vacancias, la decoración de la ZTC vacante se realiza con átomos metálicos. La energía de enlace de los átomos metálicos sobre la estructura de ZTC vacante se obtiene mediante el cálculo de las energías totales en cada sistema.

Para calcular la optimización de la geometría, se utiliza la aproximación de gradiente generalizada (GGA) con la funcionalidad propuesta por Perdew y Wang (PW91) [88], para el spin restringido en: energías totales, energía de formación, energía de enlace metálica y energías de adsorción. Los cálculos de conectividad [89], se realizan de acuerdo con Dmol^3 en las siguientes condiciones:

1. ningún enlace al esquema de la capa s y f.
2. tipo de enlace

3. conversión de representación de Kekule

Para tolerancias de longitud de unión de 0.6─1.15 Å. Las energías de interacción entre las moléculas de hidrógeno y la estructura de la unidad $C_{30}H_9$ se calculan mediante un conjunto doble de bases numéricas, que tiene la ventaja de ser equivalente a la base analítica gaussiana 6-31G *. Finalmente, la simulación Montecarlo Sorption (Biovia-Materials-Studio usando el método Compass Forcefield y Metropolis) se ha aplicado en una celda (15 Å por lado y 90 ° por ángulo) que contiene el hidrógeno molecular adsorbido en la ZTC vacante decorado con átomos de calcio, para construir isotermas de adsorción logarítmica.

A continuación, se presentan los resultados en dos secciones principales. Primero, la creación de vacancias, y los cálculos de la estabilidad por medio de la energía de formación. Segundo, la posibilidad de usar la estructura $C_{30}H_9$ como medio de almacenamiento de hidrógeno.

4.2.1 Estabilidad de vacancias

Los defectos en el ZTC se crean simplemente con átomos de carbono eliminados de la estructura prístina ($C_{39}H_9$), este proceso donde la ZTC con diferentes números de átomos de carbono eliminados antes de la optimización se muestra en la Figura 4.2.1.1. La estructura prístina se muestra en la Figura 4.2.1.1a. Los dos paneles del lado izquierdo muestran estructuras de entrada (inputs) para la creación de vacancias. Cabe señalar que la creación de vacancias puede conducir a la formación de enlaces colgantes. Las estructuras relajadas finales se muestran en los dos paneles del lado derecho de la Figura 4.2.1.1 (outputs). Se puede observar que los defectos se reconstruyen después de la saturación posterior de los enlaces colgantes que conducen a la formación de anillos de pentágono y heptágono. De aquí en adelante etiquetaremos como V_n la vacante respectiva donde se han eliminado n átomos de carbono. Cuando se genera una vacante, sigue siendo una disposición irregular de átomos de carbono unidos que tiende hacia un anillo de carbono después de minimizar la energía. Esta tendencia también se ha informado anteriormente [90]. La mono-vacancia ideal tiene una estructura en la cual los tres átomos de carbono más cercanos forman un triángulo regular [87]. En la geometría optimizada de ZTC, un cálculo de relajación conduce a un triángulo isósceles que consta de tres átomos en un anillo pentagonal (etiquetado como A1), esto se muestra en la Figura 4.2.1.1b. El enlace conectado del triángulo mencionado anteriormente tiene una longitud

de 1.525 Å (este par de átomos forman un enlace débil debido a que su longitud es mayor que la longitud en otros anillos pentagonales), y en el caso de los otros anillos pentagonales tienen una longitud promedio de 1.421 Å. Por último, se eliminan los átomos de carbono fuera del anillo heptagonal (átomo dentro del círculo en las Figuras 4.2.1.1c y 4.2.1.1d), y luego la hidrogenación se realiza por medio de Materials Studio.

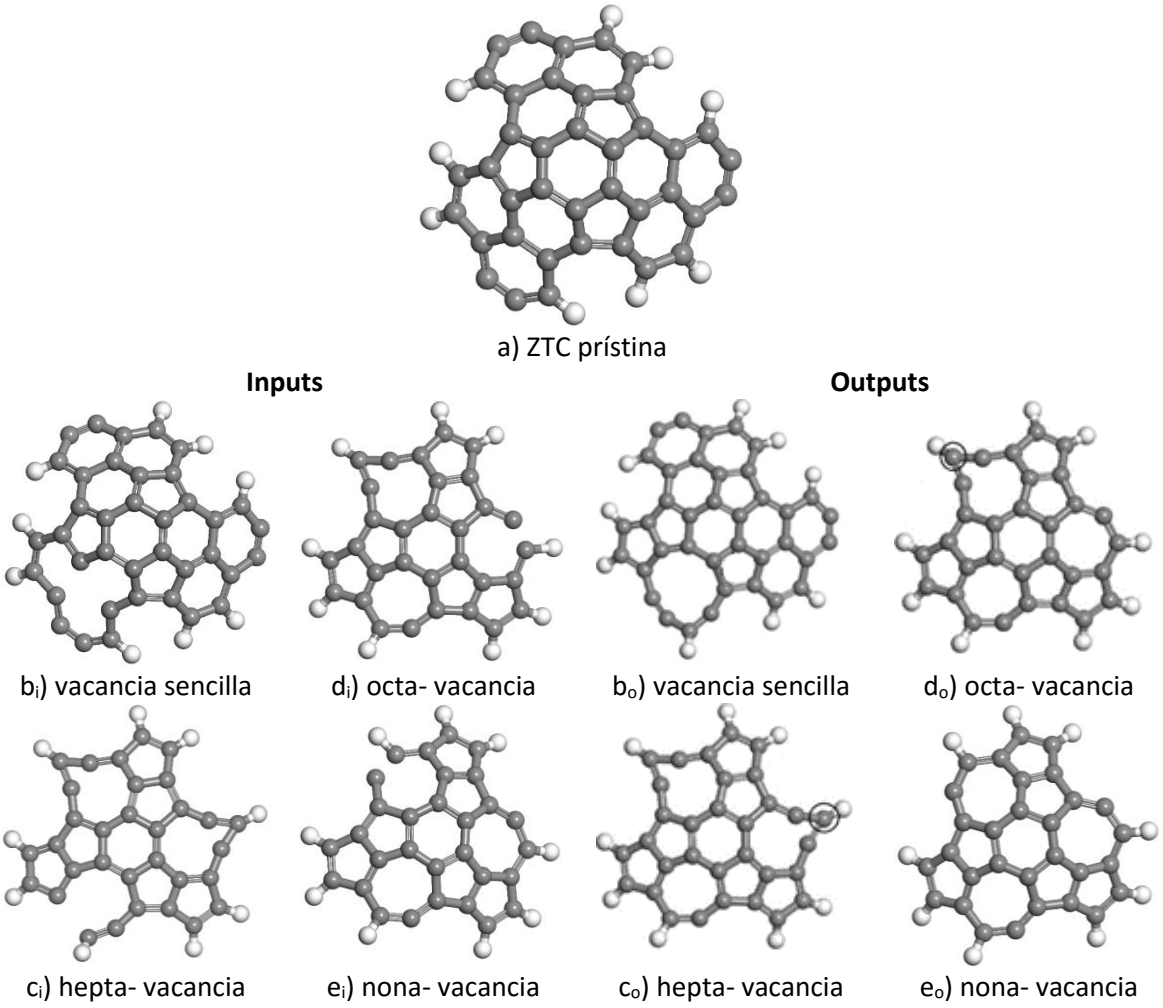


Figura 4.2.1.1. Estructuras no optimizadas para la creación de vacancias en ZTC (los dos paneles laterales izquierdos) y estructuras optimizadas (los dos paneles laterales derechos). a) estructura prístina; b) vacante única (V_1); c) hepta-vacancia (V_7); d) octa-vacancia (V_8); e) nona vacancia (V_9). Las esferas grises son átomos de carbono, los átomos blancos son átomos de hidrógeno. Los subíndices en las Figuras b – e) indican: i para entrada y o para salida. Panel bo: distancia de 1.525 Å. Los círculos en los paneles c_o muestran los átomos que se eliminarán para crear vacancias respectivamente V_8 y V_9.

La energía de formación $E_f\,[n]$ para la vacante V_n se calcula usando:

$$E_f[n]=E_r[n]-E_p[n]-n\mu_c \qquad 4.2.1.1$$

Donde E_p es la energía total de la estructura prístina $C_{39}H_9$. $E_r[n]$ es la energía total de la ZTC reconstruida con vacancias, n da el número de átomos de carbono agregados (n positivos) o eliminados (n negativos) de la estructura prístina $C_{39}H_9$. μ_c es el potencial químico de un átomo de carbono aislado [90]. El potencial químico es la energía total de la estructura prístina dividida por el número de átomos en el sistema.

La energía de formación en función del tamaño de la vacante se muestra en la Figura 4.2.1.2. La Figura 4.2.1.2a muestra que una vacante única (V_1) es la vacante más estable. Sin embargo, un enfoque más razonable es comparar cada vacante normalizando el número de átomos que se han eliminado del sistema [87]. En ese caso, cuando se calcula la energía de formación normalizada, se observa (Figura 4.2.1.2b) que la nona vacante (V_9) tiene la energía de formación más baja por átomo C eliminado. También la energía de formación tiene mínimos locales para algunos n átomos de carbono eliminados. Esto es consistente con los resultados anteriores de las vacancias en láminas de grafeno, indicando la existencia de los llamados números mágicos (2, 4 y 6 para estructuras de carbono, así como grafeno y nanotubos) [19, 87].

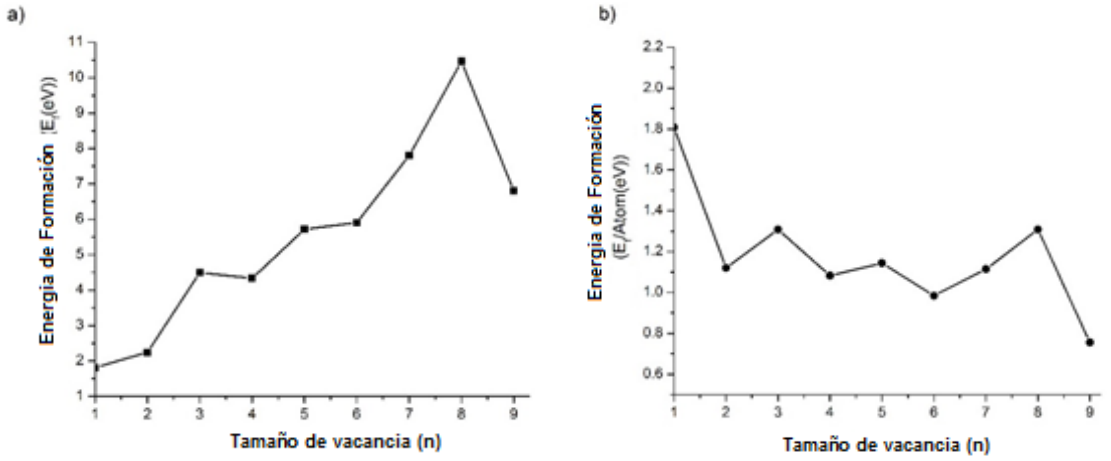


Figura 4.2.1.2. a) Energía de formación total, y b) energía de formación por átomo de carbono eliminado.

Sin embargo, para comprender completamente la estabilidad de las vacancias en ZTC, es necesario determinar cómo se correlacionan con las vacancias de tamaño reducido con las vacancias más pequeñas.

Para abordar la estabilidad de vacancias, Saito *et al.*, [87], propuso dos cantidades asociadas con distintos procesos de disociación. El primero supone que un defecto de tipo V_n se divide en una sola vacante y una vacante de tipo V_{n-1}. En otras palabras, la idea es seguir esta relación $V_n \rightarrow V_{n-1} + V_1$.

De esa manera, la primera energía de disociación en la vacante se define como el cambio de energía entre los estados iniciales y finales, la primera energía de disociación en la vacante se calcula siguiendo la ecuación:

$$D_1[n] = E_f[n-1] + E_f[1] - E_f[n] \qquad 4.2.1.2$$

En un segundo caso, uno tendría dos defectos de tipo V_n para reconstruir en una vacante de tipo V_{n-1} y una de tipo V_{n+1}. Según Saito *et al.*, [87], una sola vacante se separa de uno de los defectos y migra a otro. La idea en el segundo caso se define con $2V_n \rightarrow V_{n-1} + V_{n+1}$. Por lo tanto, la segunda energía de disociación en la vacante V_n considerada aquí se calcula siguiendo la ecuación:

$$D_2[n] = E_f[n+1] + E_f[n-1] - 2E_f[n] \qquad 4.2.1.3$$

Es importante destacar que, siguiendo la definición anterior, cuanto mayor sea el valor de la energía de disociación en la vacante V_n (D1 y D2), mayor será la estabilidad en la vacante ZTC.

En las Figuras 4.2.1.3a y 4.2.1.3b, los picos en la energía de disociación pueden observarse localizados en di-vacante, tetra-vacante, hexa-vacante y nona-vacante, siendo la nona-vacante el pico más alto. En otras palabras, la nona-vacante es la vacante más estable. Esto se debe a la energía de formación y la energía de disociación en las vacancias, siguiendo la misma idea dada por Saito *et al.*, [87].

En esta primera parte de se concluye que las vacancias V_2, V_4, V_6 y V_9 son estables en la estructura ZTC. De manera similar estos números mágicos son válidos para el grafeno y los nanotubos en general, y además en este trabajo se demuestra que los números mágicos en una estructura ZTC concuerdan con el estudio realizado por Saito *et al.*, [87] y Padilha *et al.*, [19].

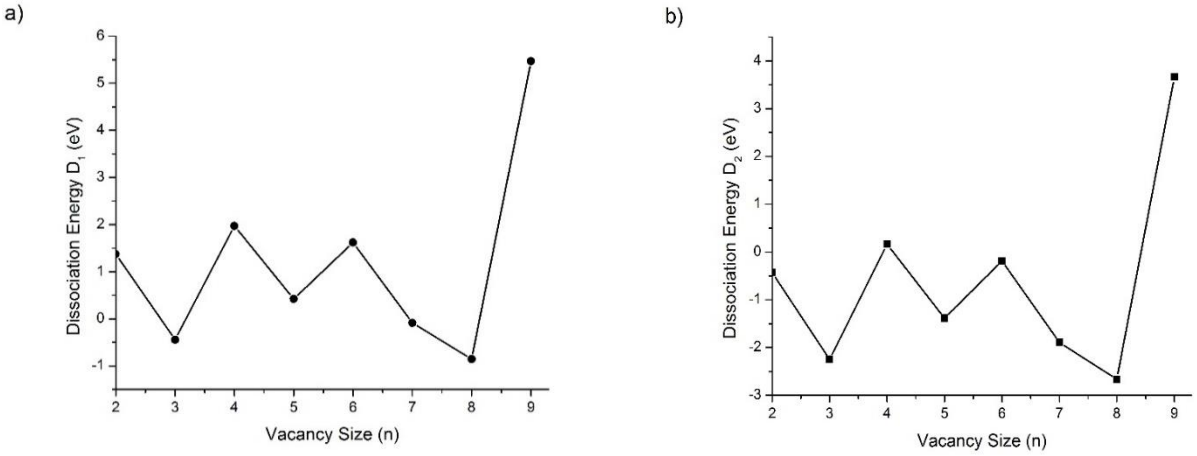


Figure 4.2.1.3. Energías de disociación. a) D1 [n] se calcula con la ecuación 4.2.1.2. y b) D2 [n] se calcula con la ecuación 4.2.1.3 en función del tamaño del defecto para la estructura ZTC.

Se realiza un estudio adicional para comprender el origen de la estabilidad de estos defectos, primero es necesario determinar la ganancia de energía debido a la relajación del sistema (E_{relax}), que se define como la diferencia de energía entre el sistema optimizado (E_{opt}) y la energía del sistema con el defecto no optimizado (E_{nopt}):

$$E_{relax}[n] = E_{nopt}[n] - E_{opt}[n] \qquad 4.2.1.4$$

La energía de enlace del pentágono (E_{PN}) se define entonces como la relación entre la energía de relajación y el número de pentágonos (NP), en la ZTC vacante relajada:

$$E_{PN}[n] = \frac{E_{relax}[n]}{N_P} \qquad 4.2.1.5$$

Es importante definir la energía por enlace colgante (EDB) como la relación entre la energía de formación del defecto no optimizado y el número de enlaces colgantes (NDB):

$$E_{DB}[n] = \frac{\left(E_{nopt}[n] - E_{PN}[n] - n\mu_C\right)}{N_{DB}} \qquad 4.2.1.6$$

En la Tabla 4.2.1.1. se resume la energía de relajación, la energía de enlace del pentágono, el número de pentágonos y la energía por enlace colgante para cada una de las vacancias del presente estudio. Es importante resaltar que los resultados se obtienen de los cálculos de DFT. Las energías de formación, las energías de formación normalizadas y las energías de disociación revelan que V_2, V_4, V_6 y V_9 son las vacancias más estables en la estructura ZTC

Tabla 4.2.1.1. Energías asociadas con una estructura no optimizada (E_{nopt}), estructura optimizada (E_{opt}), relajaciones atómicas (E_{relax}), pentágonos (EPN), enlaces colgantes (EDB), para cada vacante, el número total de pentágonos (NP), y el número de enlaces colgantes en cada vacante (NDB).

Tamaño de Vacancia (V_n)	**(eV)**					**Numero de pentágonos (N_P)**	**Numero de Enlaces Colgantes (N_{DB})**
	Energía no Optimizada (E_{nopt})	Energía Optimizada (E_{opt})	E_{relax}	E_{PN}	E_{DB}		
V_1	-39533.7423	-39537.7292	3.9868	0.9967	---	4	---
V_2	-38495.7742	-38503.8477	8.0735	1.6147	---	5	---
V_3	-37457.0902	-37461.3445	4.2543	0.7090	---	6	---
V_4	-36422.6527	-36429.4181	6.7654	1.1275	5.54867	6	2
V_5	-35387.6339	-35391.8627	4.228	0.7048	4.97334	6	2
V_6	-34352.3995	-34355.5052	3.1056	0.5176	4.50582	6	2
V_7	-33316.6301	-33320.1638	3.5336	0.5889	4.30582	6	2
V_8	-32282.1146	-32284.0504	1.9358	0.3226	3.47889	6	2
V_9	-31245.7799	-31254.2654	8.4855	1.4142	3.56153	6	2

Después de llevar a cabo la creación de vacancias en ZTC y su estudio de estabilidad, la estructura $C_{30}H_9$ se considera la estructura principal en este estudio (estructura en la Figura 4.2.1.1e$_o$). Por esta razón, la decoración de la estructura $C_{30}H_9$ se realiza con átomos metálicos colocados en la parte convexa de la estructura $C_{30}H_9$. Los átomos metálicos se colocan piramidalmente en los anillos heptagonales de $C_{30}H_9$. Primero, la decoración de $C_{30}H_9$ está construida con átomos Li. En segundo lugar, la decoración de la estructura $C_{30}H_9$ se realiza con átomos Ca. Este proceso se muestra en la Figura 4.2.1.4a-f. Para el caso en que la estructura $C_{30}H_9$ está decorada con 3 átomos Li, la longitud promedio entre los anillos de carbono heptagonales y los átomos Li es $d_{C30H9—3Li}$ = 2.29 Å. El enlace de longitud promedio de los anillos de carbono heptagonales es $d_{c\text{-}c}$ = 1.422 Å, donde el átomo metálico es piramidal. Esta longitud de enlace promedio se puede comparar con la longitud de enlace de dos átomos de carbono en una hoja de grafeno que es 1.42 Å [90].

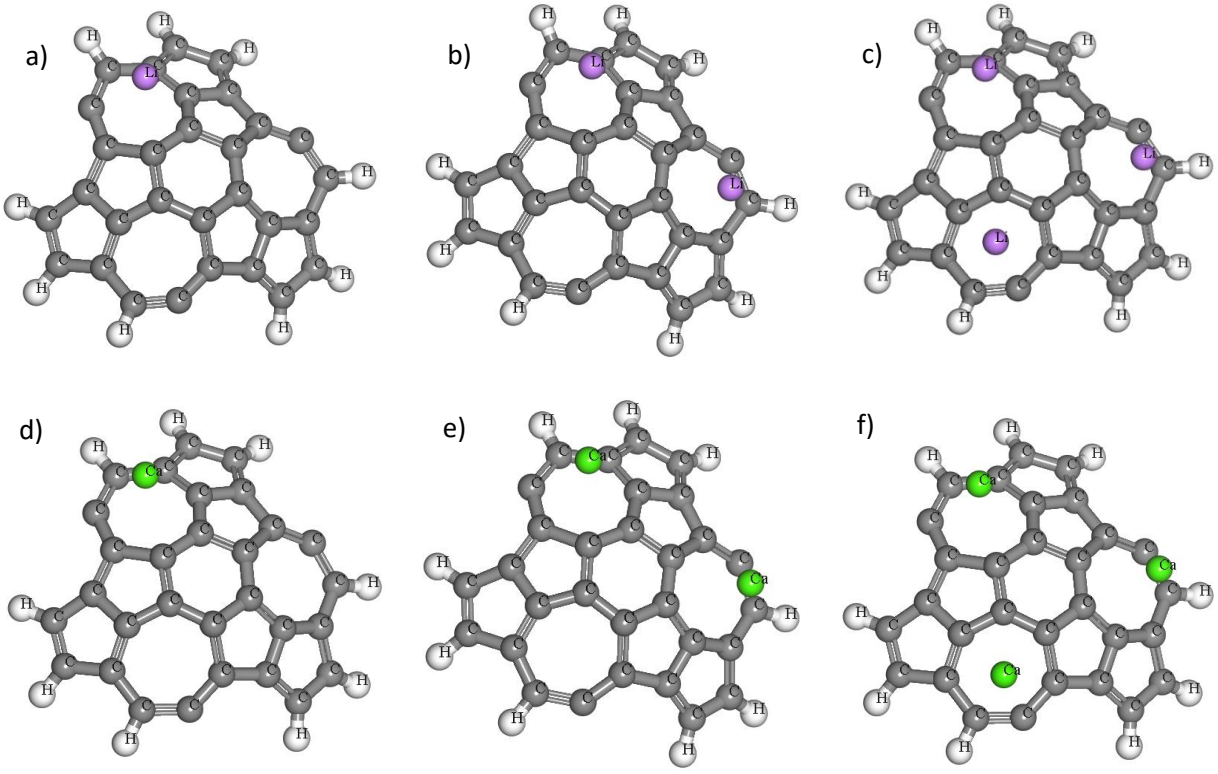


Figura 4.2.1.4. Estructuras relajadas para la decoración de la estructura $C_{30}H_9$ con átomos metálicos. Las Figuras 4a a 4c muestran la decoración de la estructura $C_{30}H_9$ con 1, 2 y 3 átomos Li, respectivamente. Las figuras 4d a 4f muestran la decoración de la estructura $C_{30}H_9$ con 1, 2 y 3 átomos Ca, respectivamente. Todos los átomos metálicos se colocan piramidalmente en los anillos de carbono heptagonales de la estructura $C_{30}H_9$. Las esferas púrpuras son átomos de Litio, las esferas verdes son átomos de calcio.

Cuando la estructura $C_{30}H_9$ está decorada con 3 átomos Ca, la longitud promedio entre los anillos de carbono heptagonales y los átomos Ca es $d_{C30H9—3Ca}$ = 2.518 Å. El enlace de longitud promedio de los anillos de carbono heptagonales donde un átomo metálico es piramidal es $d_{c—c}$ = 1.437 Å. Del mismo modo, continuando con los cálculos de la energía de enlace de los átomos metálicos sobre la estructura $C_{30}H_9$ (E_b [3M—$C_{30}H_9$]), que se calcula siguiendo la siguiente ecuación.

$$E_b\left[3M - C_{30}H_9\right] = E\left[C_{30}H_9\right] + 3E\left[M\right] - E\left[3M - C_{30}H_9\right] \qquad 4.2.1.7$$

Donde E [$C_{30}H_9$], E [M], E [3M—$C_{30}H_9$] son energías totales de la estructura $C_{30}H_9$, un átomo metálico aislado, y el sistema 3M—$C_{30}H_9$ respectivamente. Cuando la estructura $C_{30}H_9$ está decorada con 3 átomos Li, la energía de enlace de los átomos Li sobre la estructura $C_{30}H_9$ es E_b[3Li —$C_{30}H_9$] = 3.1862 eV, y cuando la estructura $C_{30}H_9$ está decorada con átomos Ca, la energía de enlace del átomo Ca sobre la estructura $C_{30}H_9$ es E_b [3Ca —$C_{30}H_9$] = 2.5363 eV. El cálculo anterior muestra que ambos sistemas de decoración están fuertemente unidos porque la energía calculada para el sistema 3M—$C_{30}H_9$ corresponde a la quimisorción. Es importante resaltar que la entalpía de quimisorción (adsorción química) es mucho mayor que la entalpía de fisisorción (adsorción física). Los valores típicos de quimisorción están en el rango de 1.6 a 4.1 eV, y los valores típicos de fisisorción están en el rango de 0.155 a 0.518 eV [69]. Energéticamente, la estructura decorada con 3 átomos Ca es más favorable que la estructura decorada con 3 átomos Li.

4.2.2 Adsorción de Hidrógeno

Para examinar la adsorción de moléculas H_2 en la estructura decorada, a partir de aquí se nombra como 3M—$C_{30}H_9$ a la estructura $C_{30}H_9$ decorada con 3 átomos metálicos. Se lleva a cabo en más de 15 configuraciones para la adsorción de hidrógeno para simulación, y se observa que las moléculas H_2 tienden a colocarse alrededor del átomo metálico. Además, mediante cálculos de optimización geométrica, la adición de las moléculas H_2 es una por una. La decoración de la estructura $C_{30}H_9$ con átomos Li solo puede adsorber 3 moléculas H_2, por átomo Li, esto se muestra en la Figura 4.2.2.1. En otras palabras, la estructura $C_{30}H_9$ decorada con 3 átomos Li adsorbe un total de 9 moléculas H_2. Estas 9 moléculas H_2 dan una capacidad de almacenamiento de 4.44 % en

peso. Esta capacidad de almacenamiento gravimétrico (C_g) se calcula siguiendo la siguiente ecuación:

$$C_g = \frac{m_{H_2ads}}{m_{H_2ads} + m_{3M-C_{30}H_9}} \qquad 4.2.2.1$$

Donde m_{H_2ads} es la masa de moléculas H_2 adsorbidas en la estructura decorada, y $m_{3M-C_{30}H_9}$ es la masa de la estructura decorada, entonces los resultados que muestran la decoración de la estructura $C_{30}H_9$ con 3 átomos Li no son suficientes para cumplir los objetivos gravimétricos de DOE. La Figura 4.2.2.1a muestra la configuración más estable para el sistema 3Li—$C_{30}H_9$ con 3 moléculas H_2 y es importante resaltar que la cuarta molécula H_2 se desplaza fuera del átomo Li. La Figura 4.2.2.1b muestra las configuraciones más estables para el sistema 3Li—$C_{30}H_9$ con 9 moléculas H_2 (3 moléculas H_2 por átomo Li), y se puede observar que la cuarta molécula H_2 se desplaza fuera de los átomos Li. Esta es la razón por la que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno se determina en el sistema 3Li—$C_{30}H_9$.

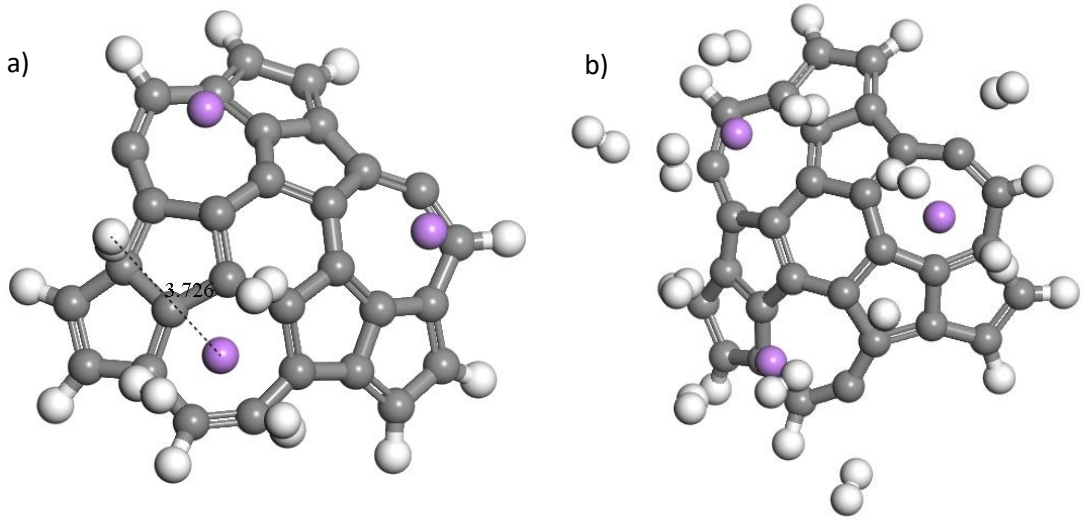


Figura 4.2.2.1. Estructuras relajadas para la adsorción de moléculas H_2 en la estructura $C_{30}H_9$ decoradas con átomos Li. La Figura 4.2.2.1a muestra la adsorción de 3 moléculas H_2, y la cuarta molécula H_2 no se adsorbe en la estructura $C_{30}H_9$ decorada con átomos Li. La Figura 4.2.2.1b muestra la agrupación de 3 moléculas H_2 alrededor de cada átomo Li. Línea discontinua: Distancia de 3.726 Å.

Debido a que los resultados muestran que la estructura $C_{30}H_9$ decorada con 3 átomos Li no es suficiente para cumplir con los objetivos gravimétricos de DOE. Por esta razón, no se realizaron más estudios sobre esta estructura.

La adsorción de moléculas H_2 en la estructura $C_{30}H_9$ decorada con 3 átomos Ca. Se ilustra claramente en la Figura 4.2.2.2, la adición de moléculas H_2, dicha adición de moléculas H_2 se lleva a cabo una por una, después de cada adición de moléculas H_2 se lleva a cabo una optimización de la geometría. El proceso se ilustra en la Figura 4.2.2.2. Los resultados muestran las estructuras $3Ca—C_{30}H_9—nH_2$ en equilibrio. Para encontrar la adsorción de moléculas H_2 en la estructura $3Ca—C_{30}H_9$, se realizan cálculos de optimización de geometría. En la Figura 4.2.2.2, se puede observar que las moléculas H_2 se asientan alrededor de los átomos Ca. El análisis de la capacidad de adsorción molecular se realiza en el sistema $3Ca—C_{30}H_9$. Los resultados de este estudio muestran que cada átomo Ca puede adsorber hasta 5 moléculas H_2 en un sistema $3Ca—C_{30}H_9$. En la Figura 4.2.2.2, se omiten las configuraciones de 3 a 14 de los n valores. Es decir, Figura 4.2.2.2a es el caso cuando n =1, Figura 4.2.2.2b es el caso cuando n=2 y Figura 4.2.2.2c es el caso cuando n=15.

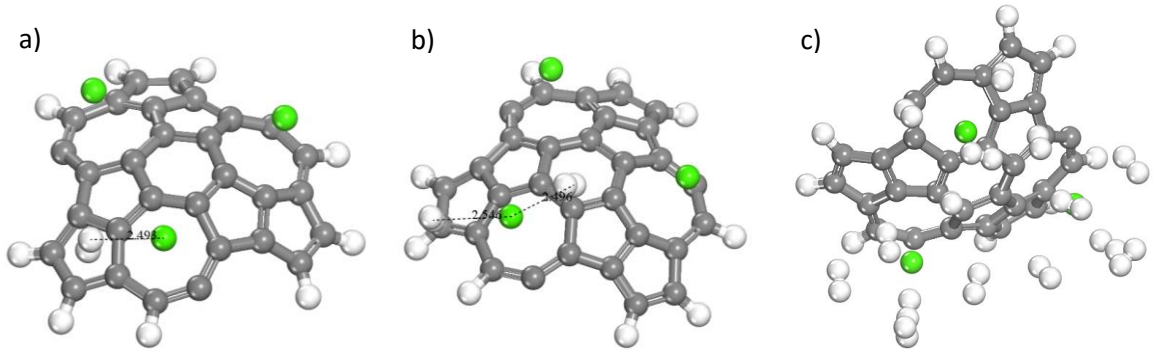


Figura 4.2.2.2. Esquema de optimización de geometría para el sistema $3Ca—C_{30}H_9—nH_2$ (n = 1 al 15), en el que se observa la distribución de cinco moléculas H_2 adsorbidas alrededor de cada átomo Ca del complejo $3Ca—C_{30}H_9$ decorado. Las distancias son 2.498 Å (panel a), 2.546 Å y 2.496 Å (panel b).

Para examinar el proceso de adsorción, se realizan cálculos de optimización de geometría para cada caso en el que se agrega una molécula H_2 en el sistema $3Ca—C_{30}H_9$. Además, se calcula la energía promedio de la enésima molécula H_2 adsorbida en el sistema $3Ca—C_{30}H_9$, y la energía de adsorción de la enésima molécula H_2.

La energía promedio de la enésima molécula H_2 adsorbida en el sistema 3Ca—$C_{30}H_9$ se calcula siguiendo la siguiente ecuación:

$$E_{ave} = \frac{E[3Ca - C_{30}H_9] + nE[H_2] - E[3Ca - C_{30}H_9 - nH_2]}{n} \qquad 4.2.2.2$$

Donde E [3Ca—$C_{30}H_9$] y E [H_2] son energías totales de la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$ y una molécula H_2 aislada, respectivamente. E[3Ca—$C_{30}H_9$—nH_2] es la energía total del sistema 3Ca—$C_{30}H_9$ con moléculas nH_2 adsorbidas en la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$ (n es el número de moléculas H_2 adsorbidas en el sistema 3Ca—$C_{30}H_9$, y toma valores de 1 a 15).

La energía de adsorción de la enésima molécula H_2 se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{ad} = E\left[3Ca - C_{30}H_9 + (n-1)H_2\right] + 3E[H_2] - E[3Ca - C_{30}H_9 - nH_2] \qquad 4.2.2.3$$

Donde *E[3Ca—$C_{30}H_9$+(n-1)H_2]* es la energía total del sistema 3Ca—$C_{30}H_9$ con (n-1) moléculas H_2 adsorbidas en la estructura decorada. La energía promedio y la energía de adsorción de la enésima molécula H_2 se resumen en la Tabla 4.2.2.1. Estos resultados muestran que la energía de enlace promedio calculada en este trabajo concuerda con los resultados obtenidos por Chen *et al.*, [91]. La energía de adsorción de la primera molécula H_2 adsorbida en la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$ se calcula como 0.2389 eV/H_2. La longitud de unión entre las moléculas H_2 y el átomo Ca es $d_{Ca—H2}$ = 2.4395 Å. La longitud del enlace H—H en las moléculas de hidrógeno cambia de 0.748 Å a 0.769 Å, lo que se debe a la interacción entre el átomo Ca cargado positivamente y la molécula H_2. La longitud de enlace de las moléculas de hidrógeno se compara con las distancias obtenidas por Chen *et al.*, [91] y Sathe *et al.*, [92]. Es importante resaltar que todas las energías promedio y las energías de adsorción resumidas en la Tabla 4.1.2 corresponden a la adsorción física. Los valores típicos de la fisisorción están en el rango de 15 KJ/mol a 50 KJ/mol (0.155 a 0.518 eV) [69]. Por lo tanto, todas las moléculas H_2 adsorbidas en la estructura decorada son adsorbidas en el proceso de adsorción física.

Tabla 4.2.2.1 Energía total y energía de enlace promedio. Las energías de adsorción por molécula H_2 se muestran entre paréntesis para la estructura $C_{30}H_9$ decorada con 3 átomos Ca. Última columna: parámetros de geometría de la molécula H_2 en el sistema $3Ca—C_{30}H_9—nH_2$. (n toma valores de 1 a 15).

Sistema	Energía Total (Ha)	Energía de adsorción promedio E_{ave}, y Energía de enlace por H_2. E_{ad} (eV)	Distancia promedio del enlace H—H (Å)
$C_{30}H_9$	-1148.4722	---	---
Ca	-677.5662	---	---
3Ca	-2032.6986	---	---
$3Ca—C_{30}H_9$	-3181.2641	---	---
$3Ca—C_{30}H_9—H_2$	-3182.4411	0.2389 (0.2389)	0.769
$3Ca—C_{30}H_9—2H_2$	-3183.6178	0.2332 (0.2275)	0.771
$3Ca—C_{30}H_9—3H_2$	-3184.7940	0.2280 (0.2177)	0.778
$3Ca—C_{30}H_9—4H_2$	-3185.9699	0.2226 (0.2065)	0.770
$3Ca—C_{30}H_9—5H_2$	-3187.1457	0.2192 (0.2053)	0.767
$3Ca—C_{30}H_9—6H_2$	-3188.3229	0.2229 (0.2415)	0.769
$3Ca—C_{30}H_9—7H_2$	-3189.5000	0.2254 (0.2404)	0.772
$3Ca—C_{30}H_9—8H_2$	-3190.6766	0.2258 (0.2285)	0.769
$3Ca—C_{30}H_9—9H_2$	-3191.8531	0.2256 (0.2241)	0.767
$3Ca—C_{30}H_9—10H_2$	-3193.0292	0.2241 (0.2108)	0.767
$3Ca—C_{30}H_9—11H_2$	-3194.2064	0.2261 (0.2453)	0.766
$3Ca—C_{30}H_9—12H_2$	-3195.3831	0.2263 (0.2291)	0.767
$3Ca—C_{30}H_9—13H_2$	-3196.5597	0.2262 (0.2243)	0.766
$3Ca—C_{30}H_9—14H_2$	-3197.7358	0.2253 (0.2143)	0.765
$3Ca—C_{30}H_9—15H_2$	-3198.9118	0.2242 (0.2093)	0.765

Cuando la quinta molécula de H_2 se adsorbe en una estructura decorada, la energía de adsorción es de 0.2053 eV/H_2. Este valor muestra una reducción en la energía de adsorción con respecto al caso en que la primera molécula H_2 se adsorbe en la misma estructura decorada. Dicha reducción se debe a que el número de moléculas de hidrógeno ha aumentado en la estructura decorada, lo que contribuye a una pequeña repulsión entre las moléculas H_2. La reducción de la energía de adsorción también ocurre cuando los átomos Ca están saturados.

En otras palabras, el almacenamiento de hidrógeno se produce con la saturación de cada átomo Ca, y se sabe que cada átomo Ca puede adsorber hasta 5 moléculas H_2. Por lo tanto, cada átomo

Ca se llena (se satura) con la adición de hasta 5 moléculas H_2. Por esta razón la energía de enlace aumenta a 0.2415 eV/H_2 cuando la sexta molécula de H_2 se adsorbe en una estructura decorada, en este caso el primer átomo Ca está lleno, y el segundo átomo Ca está adsorbiendo la sexta molécula de H_2. Cuando se adsorbe la décima molécula de H_2, el segundo átomo Ca también está lleno. Por lo que la energía de enlace disminuye a 0.2108 eV/H_2, cuando están adsorbidas hasta diez moléculas H_2 en la estructura decorada, y están 2 átomos Ca llenos. El tercer átomo Ca está vacío, por lo tanto, se lleva a cabo la adición de la undécima molécula de H_2 y esto provoca nuevos aumentos en la energía de enlace. Cuando la undécima molécula de H_2 se adsorbe en la estructura decorada, la energía de enlace es 0.2453 eV/H_2. De la misma manera que en el caso anterior, cuando el tercer átomo Ca está lleno, la energía de enlace disminuye a 0.2093 eV/H_2. Para encontrar la capacidad de adsorción de hidrógeno, se puede observar que cuando la estructura $C_{30}H_9$ está decorada con 3 átomos Ca puede adsorber hasta 15 moléculas H_2. Estas 15 moléculas H_2 dan una capacidad de almacenamiento de 5.816 % en peso. Esta capacidad de almacenamiento gravimétrico se calcula siguiendo la ecuación 4.2.2.1. Por lo tanto, los resultados muestran que la decoración de la estructura $C_{30}H_9$ con 3 átomos Ca es suficiente para alcanzar el objetivo gravimétrico de DOE. Muchos estudios muestran que las energías ideales para la adsorción de las moléculas H_2 están en el rango de 0.2 a 0.6 eV por molécula H_2 [93, 94]. Los valores de las energías resumidas en la Tabla 4.2.2.1 son muy cercanos y están en el rango de 0.2453 a 0.2053 eV/H_2. Se observa que las energías de enlace calculadas en esta sección son mayores que las energías reportadas en la sección anterior (sección 4.1.). Por lo tanto, si la temperatura se mantiene constante en ambos sistemas (unidad ZTC y ZTC vacante), se puede observar que el sistema $C_{30}H_9$ adsorbe las moléculas H_2 con una presión más baja que el sistema ZTC reportado en la sección 4.1. esto es demostrado construyendo las isotermas de adsorción.

También se ha informado la adsorción de hidrógeno en materiales micro porosos (incluido ZTC) a temperaturas ambiente y presiones de hasta 50 MPa [86]. En este caso, el adsorbente es la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$, y el adsorbato son las 15 moléculas H_2. Para llevar a cabo las isotermas de adsorción, es necesario construir una celda cuadrada con 15 Å por lado y 90 ° por ángulo para introducir la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$. Las isotermas de adsorción se calculan a tres temperaturas diferentes (274K, 298K y 322K) para el sistema 3Ca—$C_{30}H_9$ utilizando el software Sorpion (Figura 4.2.2.3a). Las isotermas de adsorción se construyen para obtener la presión de equilibrio para cada temperatura diferente en el sistema 3Ca—$C_{30}H_9$, y estos resultados se comparan con las

isotermas de adsorción anteriores mostradas en la Figura 4.1.9, la comparación de ambos sistemas se observa en la Figura 4.2.2.3b a Figura 4.2.2.3d se muestran las comparaciones de las isotermas a 274 K, 298 K y 322 K respectivamente.

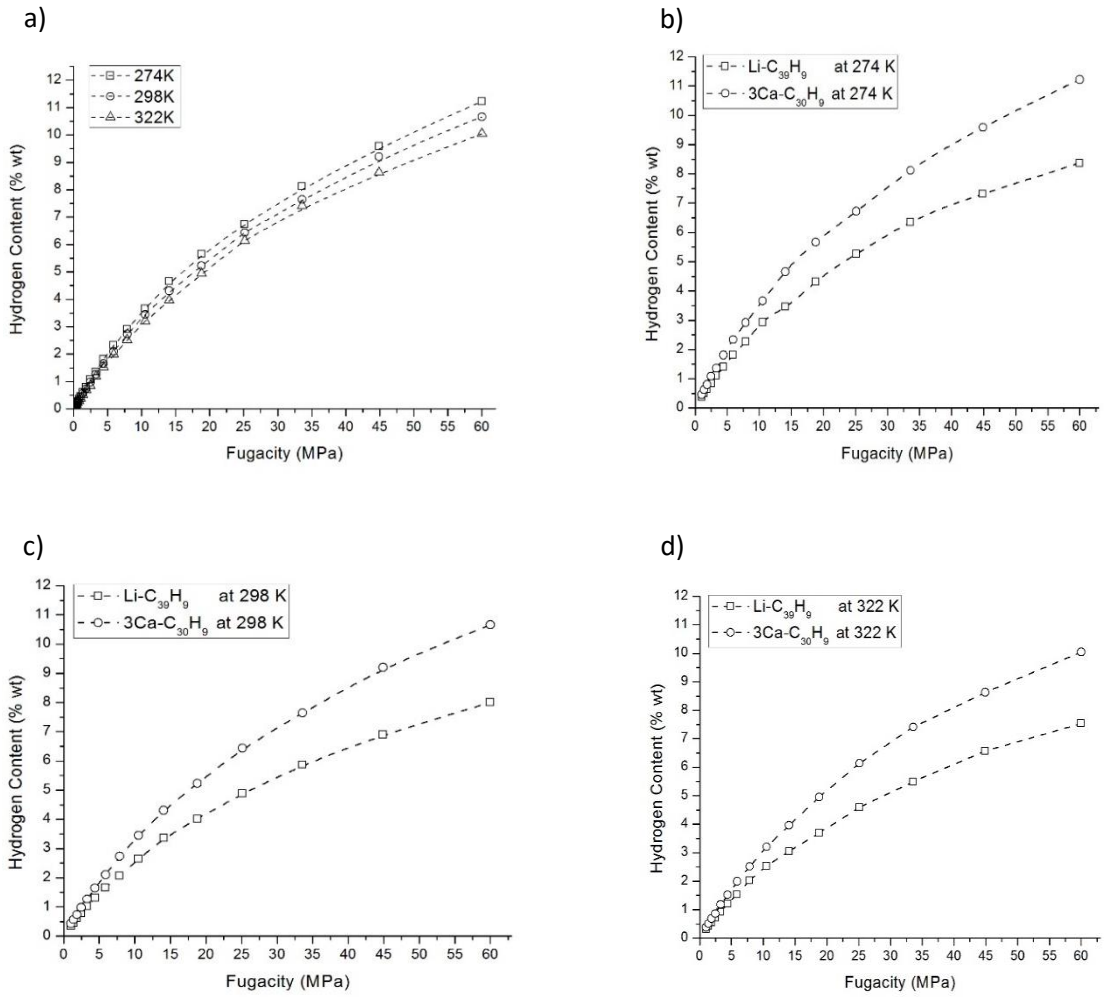


Figura 4.2.2.3 a) Isotermas de adsorción a 3 temperaturas diferentes (274 K, 298 K, 322 K) para la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$—15 H_2. Donde el adsorbente es la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$, y el adsorbato son las 15 moléculas H_2. Figura 4.2.2.3b a Figura 4.2.2.3d son comparaciones a 274 K, 298 K y 322 K respectivamente .

La presión de equilibrio se obtiene de la curva de ajuste, cuando el sistema 3Ca—$C_{30}H_9$ tiene un contenido de hidrógeno de 5.81 % en peso. La presión de equilibrio en este caso está en el rango de 20 a 25 MPa. Esto se muestra en la Figura 4.2.2.3a. después, se lleva a cabo la comparación de la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$ contra la estructura Li—$C_{39}H_9$. De esta comparación se puede observar

que la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$ adsorbe las moléculas H_2 con una presión menor que la estructura Li—$C_{39}H_9$, esto se muestra en la Figura 4.2.2.3b, Figura 4.2.2.3c y Figura 4.2.2.3d.

Al realizar la comparación de ambos sistemas (3Ca—$C_{30}H_9$ contra Li—$C_{39}H_9$) a 3 temperaturas diferentes (274K, 298K y 322K). En cada caso se puede observar que la presión de equilibrio es la más baja en el caso de la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$. Es importante destacar que, a bajas presiones, la fugacidad es indistinguible de la presión. La fugacidad de un gas real es una presión parcial efectiva que reemplaza la presión parcial mecánica en un cálculo preciso de la constante de equilibrio químico. Es igual a la presión de un gas ideal que tiene el mismo potencial químico que el gas real [95]. Entonces nuestros resultados concuerdan con las mediciones de la literatura [86, 96]. La Figura 4.2.2.3b muestra las isotermas de adsorción a 274K para las estructuras 3Ca—$C_{30}H_9$ y Li—$C_{39}H_9$, se observa que la estructura 3Ca—$C_{30}H_9$ adsorbe moléculas H_2 a presiones más bajas que la estructura Li—$C_{39}H_9$. Este efecto ocurre también a 298K y 322K. Todas las isotermas de adsorción tienen una característica común, que es cuando el contenido de hidrógeno aumenta a medida que disminuye la temperatura, esto se debe a que a temperaturas criogénicas la densidad del hidrógeno molecular es mayor que a temperatura ambiente. Después de llevar a cabo la comparación de las isotermas de adsorción, se verifican los aumentos de la energía de enlace.

4.3 Sustituciones en vacancias

En los últimos días, las nanoestructuras de Boro se han investigado ampliamente como materiales notables para el almacenamiento de hidrógeno, como el fullereno B_{80} recubierto de metal [97], la lámina de Boro plana recubierta de Litio [98]. Por lo tanto, en esta sección, el objetivo principal es adsorber moléculas H_2 en la superficie de una estructura compuesta de átomos de carbono y Boro, dado que muchos trabajos han demostrado que al dopar con elementos no metálicos (como B y N) o al formar las vacancias intencionalmente modifica las propiedades electrónicas de los materiales a base de carbono. Esto puede ser un enfoque prometedor, ya que podrían mejorar el rendimiento de adsorción de hidrógeno [99, 100].

Debido a la sustitución de átomos de Boro o nitrógeno en las nanoestructuras de carbono, se obtienen propiedades electrónicas únicas. Se lleva a cabo la sustitución de átomos de Boro en una nanoestructura de carbono única, la cual es el carbono con plantilla de zeolita vacante, para usar

esta estructura como almacenador de hidrógeno. Esta estructura única ha sido estudiada en la sección anterior (4.2). La creación de vacancias en una estructura ZTC conduce a una mejora en sus energías de enlace y adsorción para la molécula de hidrógeno. En esta sección, comparamos la estabilidad y la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de una ZTC vacante contra una ZTC vacante con sustituciones de Boro.

Por lo tanto, en esta sección, se desarrolla la modificación de la estructura de ZTC de vacante mediante una simple sustitución de átomos de carbono. En la estructura de ZTC vacante ($C_{30}H_9$) realizando la sustitución de seis átomos de carbono, que están sustituidos por átomos de Boro. Los átomos de Boro que se introducen en la estructura de ZTC vacante representan el 15 % de los átomos en la estructura $C_{30}H_9$. La estabilidad de la sustitución de Boro se calcula mediante la optimización de geometría. Las optimizaciones de geometría y los cálculos de energía de todas las cuestiones desarrolladas en este trabajo se llevan a cabo mediante cálculos numéricos utilizando el software Biovia Materials Studio DFT-DMol^3 [74, 101].

La optimización de la geometría se lleva a cabo al nivel de la aproximación de gradiente generalizada (GGA), con el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [102], con spin restringido. En las optimizaciones de geometría se obtienen hasta que los valores de fuerza máxima sean inferiores a 0.002 Ha/Å. Además, se utilizan los conjuntos de bases numéricas dobles con funcionalidades de polarización (DNP), que tienen la ventaja de ser equivalentes a las bases analíticas gaussianas 6-31G *. Se sabe que el método de Grimme se considera para la corrección de dispersión de largo alcance, para generar buenos resultados en energías de adsorción. Por esta razón, es importante el método PBE-Grimme con corrección de dispersión en el desarrollo de simulaciones basadas en DFT para sistemas de almacenamiento de hidrógeno [102].

Por lo tanto, un esquema de corrección DFT-D semi-empírico aproximado propuesto por Grimme [103], es considerado en nuestros cálculos. Los parámetros de corrección de dispersión para cada una de las especies atómicas (C6) 0.139, 3.114, 1.741 y 5.681 Jnm^6 / mol, para los átomos de H, B, C y Na respectivamente. Los radios atómicos de Van der Waals son 1.0010, 1.4850, 1.4520 y 1.1440 Å, para los átomos de H, B, C y Na, respectivamente. Finalmente, la simulación Montecarlo Sorption (Biovia-Materials-Studio usando el método Compass Forcefield y Metropolis) se ha aplicado en una celda (15 Å por lado y 90º por ángulo) que contiene hidrógeno molecular

adsorbido en la vacante de sustitución de Boro ZTC decorado con átomos de sodio, para construir isotermas de adsorción logarítmica.

Los resultados mostrados en esta sección se explican de manera general a continuación: Primero, se realiza la sustitución de átomos de Boro en ZTCV (estructura $C_{30}H_9$) calculando su estabilidad mediante optimizaciones de geometría. Además, se lleva a cabo la decoración con átomos metálicos (átomos de Li, Na y Ca) en la estructura de sustitución B—$C_{30}H_9$ (BZTCV). Las energías totales en cada sistema se calculan para analizar las energías de enlace de los átomos metálicos. En segundo lugar, se realiza el análisis de la adsorción de hidrógeno en BZTCV decorado con átomos metálicos, mediante la optimización de la geometría. Además del cálculo de la energía de enlace por molécula de hidrógeno se realiza mediante Densidad Parcial de Estados (PDOS). Finalmente, se calculan las isotermas de adsorción para analizar la presión y temperatura de equilibrio en el proceso de adsorción de hidrógeno.

La estabilidad de una vacancia en ZTC ha sido estudiada en la sección anterior 4.2 donde se establece que la vacancia V_9 ($C_{30}H_9$) es la estructura más estable. Para crear un sitio más activo que en la estructura $C_{30}H_9$, se lleva a cabo la sustitución con átomos de Boro en la estructura $C_{30}H_9$. La creación de sitios activos en $C_{30}H_9$. La Figura 4.1.2a, muestra la estructura $C_{30}H_9$, en la cual hay 3 anillos de carbono heptagonales en la estructura de vacante ZTC (estructura $C_{30}H_9$). Para llevar a cabo la sustitución de Boro, se consideran dos sitios de sustitución en cada anillo de carbono heptagonal, que son los sitios C1 y C5. Los átomos de carbono (C1 y C5 en cada anillo de carbono heptagonal) se sustituyen por átomos de Boro, y luego se lleva a cabo una optimización de geometría, esto se puede ver en la Figura 4.3.1b. La salida de optimización de geometría se puede ver en la Figura 4.3.1c, que es una estructura estable. Por lo tanto, los átomos C1 y C5 se convierten en B1 y B5 respectivamente. En la Figura 4.3.1, los átomos de hidrógeno inherentes a la estructura $C_{30}H_9$ están representados por esferas color marfil, los átomos de carbono están representados por esferas grises y los átomos de Boro están representados por esferas rosas.

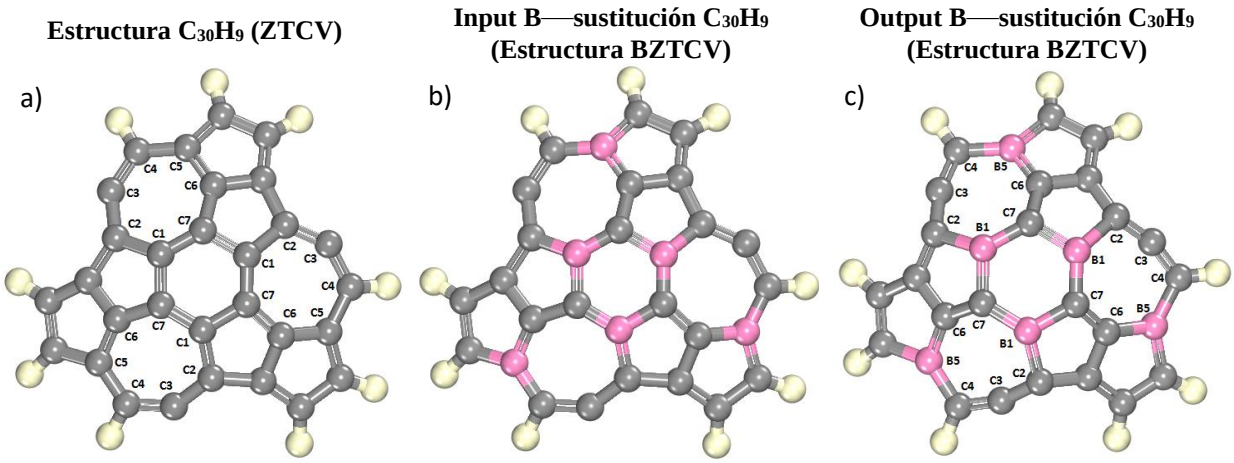


Figura 4.3.1. Geometrías para: a) ZTC Vacante (ZTCV), b) Entrada de sustitución B en ZTCV, c) Salida de sustitución B en ZTCV. Los sitios C1 y C5 están sustituidos. Las esferas grises, rosa y marfil representan los átomos de carbono, Boro e hidrógeno inherentes a la estructura.

Es importante mencionar que se parte del supuesto de que la síntesis de la estructura de BZTCV puede llevarse a cabo debido a lo siguiente: Primero, teóricamente, M. J. López *et al.*, [104] reportan que se generan abundantes defectos en el anillo de carbono heptagonal en el proceso de formación de carbonos porosos. Estos defectos del anillo heptagonal son equivalentes a las vacancias reconstruidas de los carbones con plantilla de zeolita. En segundo lugar, se sabe que la molienda de plasma de descarga se ha aplicado en la síntesis de MOF con la adición de una matriz carbonosa [85] y también en materiales a base de Si (o Ge) [84].

La longitud de enlace promedio de C—C en cada anillo heptagonal en la estructura antes de la sustitución de Boro es de 1.422 Å, después de que se realiza la sustitución de Boro, la longitud de enlace promedio de B—C es de 1.566 Å. La longitud de enlace de B1—C2, B1—C7, B5—C4 y B5—C6 es 1.646 Å, 1.519 Å, 1.552 Å y 1.550 Å respectivamente. Este valor calculado se puede comparar con los resultados obtenidos por Zhou *et al.*, [105]. Es importante resaltar que la sustitución de Boro produce una pequeña distorsión en la región alrededor de la sustitución. La longitud del enlace B—C (1.566 Å) en la estructura BZTCV es más larga que la longitud del enlace C—C (1.422 Å) en la estructura ZTCV. Para analizar la reactividad en la estructura ZTCV y en la estructura de sustitución B (BZTCV), se calcula la densidad parcial de estados (PDOS). Principalmente para los átomos que forman el anillo heptagonal (C1, C2, C4, C5, C6 y C7, estos átomos están unidos en la sustitución B). El PDOS calculado de las estructuras ZTCV y BZTCV se representa en la Figura 4.3.2. El nivel de Fermi se establece en cero, y se indica mediante una

línea vertical, además muestra que 2s y 2p son los estados predominantes (cada uno de los estados es predominante en una región específica), y los estados predominantes están de acuerdo con el estado fundamental de ambos átomos (Boro $2s^2\ 2p^1$ y carbono $2s^2\ 2p^2$).

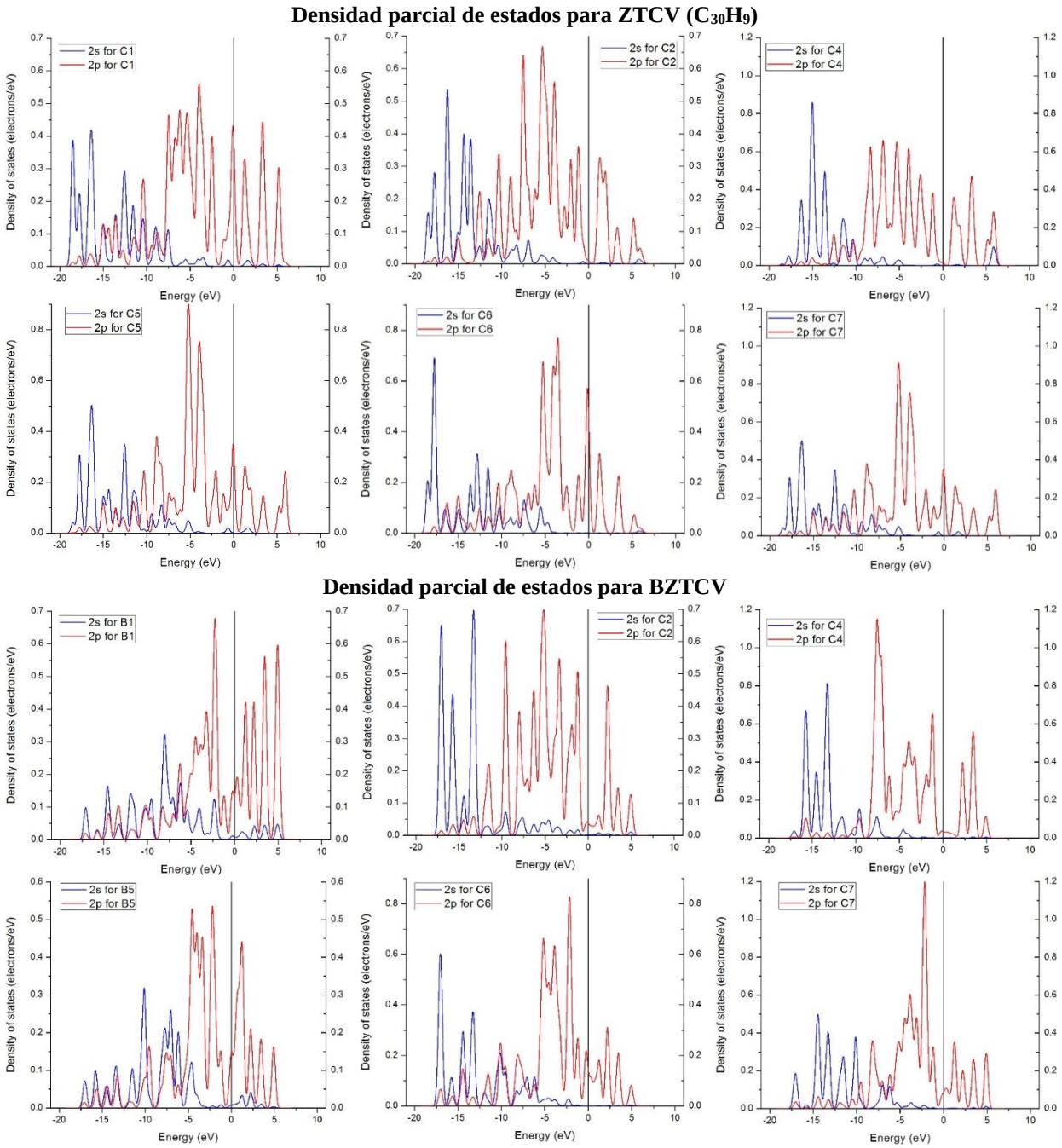


Figura 4.3.2. Densidad parcial de estados (PDOS) para el ZTCV y BZTCV, el PDOS para cada átomo que forma el anillo heptagonal en cada estructura. El panel superior muestra el PDOS para la estructura ZTCV, y el panel inferior muestra el PDOS para BZTCV, cada subfigura está etiquetada con el átomo respectivo.

El intervalo de banda comienza con el nivel de Fermi, cuando la energía es inferior a cero (E <0), se presenta la banda de valencia, cuando la energía es superior a cero (E> 0) corresponde a la banda de conducción. Para el sistema ZTCV, la brecha de banda tiene un valor de 1.151 eV, lo que sugiere que el sistema ZTCV tiene un comportamiento semiconductor. Para el sistema BZTCV, el intervalo de banda tiene un valor de 0.290 eV y representa un aumento en la conductividad. El comportamiento de conductividad en el sistema BZTCV se debe a la sustitución de Boro. La estructura electrónica para los átomos de carbono y Boro son $2s^2\ 2p^2$ y $2s^2\ 2p^1$ respectivamente, lo que significa que cuando se realiza la sustitución de átomos de Boro, hay una ausencia de 6 electrones, conduciendo a un aumento de la conductividad en el sistema BZTCV. Para analizar la reactividad del anillo heptagonal en el ZTCV se observa el PDOS, a partir del PDOS se puede afirmar que la intensidad de PDOS de BZTCV cerca del nivel de Fermi (alrededor de -3 a 3 eV) es claramente más fuerte que la intensidad de PDOS de ZTCV, lo que indica que BZTCV es más activo que ZTCV. Por lo tanto, el proceso de sustitución de Boro aumenta la actividad del ZTCV.

Una gran diferencia de energía gap corresponde a baja reactividad (aislantes). En el caso en que la diferencia de energía gap es pequeña corresponde a sistemas más reactivos [106]. El sistema BZTCV es más reactivo que el sistema ZTCV.

Por lo tanto, los sitios activos ubicados en los anillos heptagonales de la estructura BZTCV pueden formar un enlace con los átomos metálicos para la adsorción de las moléculas de hidrógeno, en otras palabras, la interacción entre los átomos metálicos y BZTCV será más fuerte que la interacción entre los átomos metálicos y el ZTCV. La sustitución B se lleva a cabo principalmente para proporcionar una interacción más fuerte entre la estructura del huésped (ZTCV) y los átomos metálicos. Un enlace débil entre la estructura del huésped y el átomo metálico puede conducir a la unión de átomos metálicos (agrupamiento). La agrupación de átomos metálicos conduce a reducir la capacidad gravimétrica del almacenamiento de hidrógeno a diferentes temperaturas.

Una vez que se tiene una estructura activa (BZTCV), se lleva a cabo la decoración metálica. Para este proceso, se realizó la decoración con los átomos metálicos (átomos de Li, Ca y Na). Este proceso se muestra en la Figura 4.3.3, donde cada átomo metálico se coloca piramidalmente en el sitio hueco del anillo heptagonal de BZTCV (debido a su alta reactividad). En el panel superior de la Figura 4.3.3, se muestran las entradas de la decoración metálica (antes de la optimización de la

geometría), mientras que el panel inferior muestra las salidas de la decoración metálica (después de la optimización de la geometría). En el primer caso, cuando el BZTCV está decorado con átomos Li, la longitud promedio entre el anillo heptagonal y los átomos Li es de 2.31 Å. La longitud promedio entre los átomos de Boro y Litio (2.37 Å) es mayor que la longitud promedio entre los átomos de C y Li (2.286 Å), esto se puede ver en la Figura 4.3.3a_1. En el segundo caso, cuando el BZTCV está decorado con átomos Ca, la longitud promedio entre el anillo heptagonal y los átomos Ca es de 2.64 Å. La longitud promedio entre los átomos de B y Ca (2.71 Å) es mayor que la longitud promedio entre los átomos de C y Ca (2.62 Å), esto se puede ver en la Figura 4.3.3b_1. En el último caso, el BZTCV está decorado con átomos Na, la longitud promedio entre el anillo heptagonal y los átomos Na es de 2.65 Å. La longitud promedio entre los átomos de B y Na (2.76 Å) es mayor que la longitud promedio entre los átomos de C y Na (2.61 Å), esto se puede ver en las Figuras 4.3.3c_1. las Figuras 4.3.3a-c son las entradas, es decir estructuras no optimizadas.

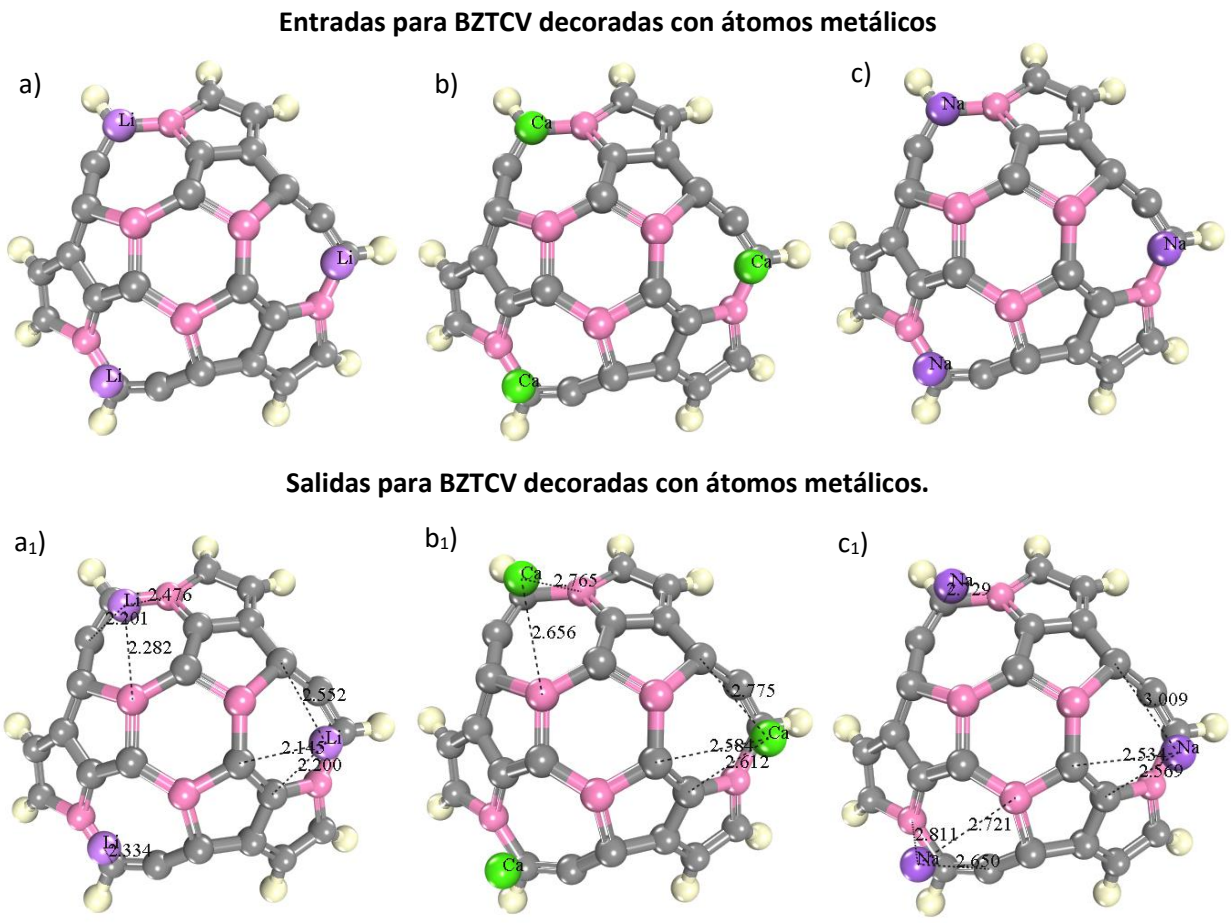


Figura 4.3.3. Proceso de decoración metálica para la estructura BZTCV. a, a_1) Ilustra la decoración con 3 átomos Li (el panel superior es la entrada y el panel inferior es la salida). b, b_1) Ilustra la decoración con 3 átomos Ca (el panel

superior es la entrada y el panel inferior es la salida). c, c₁) Muestra la decoración con 3 átomos Na (el panel superior es la entrada y el panel inferior es la salida).

Las energías de enlace entre los átomos metálicos (Li, Ca y Na) y BZTCV se etiquetan como E_b(Li), E_b(Ca), E_b(Na) respectivamente, y la energía de enlace se calcula siguiendo la siguiente ecuación:

$$E_b(M) = \frac{E(BZTCV) + xE(M) - E(M_x BZTCV)}{x} \qquad 4.3.3$$

Donde *E(BZTCV)* es la energía total del sistema BZTCV, *E(M)* es la energía total de los átomos metálicos (Li, Ca y Na respectivamente), y *E(M_xBZTCV)* es la energía total del sistema BZTCV decorado con los átomos metálicos, x indica el número de átomos metálicos existentes en la estructura.

Los resultados de las energías de enlace entre los átomos metálicos y la estructura de BZTCV se resumen en la Tabla 4.3.1, además de las energías totales, también se muestra la distancia entre los átomos metálicos y BZTCV, además la carga Mulliken de átomos metálicos (Q_T). De acuerdo con los valores de E_b(M), los sistemas más estables son xLi—BZTCV (E_b(Li) promedio de 2.69 eV) y xNa—BZTCV (E_b(Na) promedio de 2.894 eV). Los sistemas xCa—BZTCV tienen un E_b(Ca) promedio de 1.64 eV (E_b(M) promedio, estos valores se pueden obtener en la Tabla 4.3.1.

Tabla 4.3.1. Energías totales de sistemas con sustitución de Boro y decoración metálica, energías de unión entre los átomos metálicos y BZTCV (E_b(M)), la distancia entre los átomos metálicos y BZTCV ($D_{M—BZTCV}$), y las cargas Mulliken de átomos metálicos (Q_T)

Sistema	Energía Total (Ha)	E_b (eV)	$D_{M—BZTCV}$ (Å)	Q_T (e)
BZTCV	-1067.75481	---	---	--
Li—BZTCV	-1075.31803	2.889	2.31	0.200
2Li—BZTCV	-1082.87142	2.755		0.210
3Li—BZTCV	-1090.42074	2.428		0.248
Li	-7.4570260	---	---	0.000
Na—BZTCV	-1230.04732	3.394	2.64	0.746
2Na—BZTCV	-1392.29285	2.755		0.732
3Na—BZTCV	-1554.53526	2.514		0.711
Na	-162.167754	---	---	0.000
Ca—BZTCV	-1745.1510	1.420	2.71	0.915
2Ca—BZTCV	-2422.55841	1.573		0.905
3Ca—BZTCV	-3099.99938	1.928		0.873
Ca	-677.343972	---	---	0.000

Por lo tanto, los últimos sistemas (sistemas xCa—BZTCV) son los más inestables termodinámicamente al comparar los tres sistemas que se encuentran en estudio. La energía de disociación del enlace Ca—Ca es 1.84 eV [107]. El valor de la energía de disociación para el enlace Ca—Ca es mayor que cuando el BZTCV está decorado con 1 y 2 átomos de Ca. Esto indica que la agrupación de átomos Ca puede ser posible. Por esta razón, el sistema 3Ca—BZTCV se descarta de este estudio.

Se lleva a cabo el análisis de E_b(Li) y E_b(Na) para los sistemas xLi—BZTCV y xNa—BZTCV respectivamente. Para xLi—BZTCV se calcula el promedio de E_b(Li) = 2.69 eV (para el caso de Li, este valor se puede calcular de acuerdo con la Tabla 4.3.1). Por lo tanto, los cálculos sugieren que el sistema xLi—BZTCV es termodinámicamente estable, debido a que la energía de disociación del enlace Li—Li es 1.44 eV [78]. En otras palabras, el E_b(Li) es más fuerte que la energía del enlace Li—Li, lo que garantiza que la agrupación de átomos Li no se produce en el sistema xLi—BZTCV. Finalmente, para el sistema xNa—BZTCV también se calculó el promedio E_b= 2.88 eV (para el caso del Na, el valor se puede calcular de acuerdo con la Tabla 4.3.1). Por lo tanto, los cálculos sugieren que el sistema xLi—BZTCV es termodinámicamente estable, debido a que la energía de disociación del Na—Na es 0.720 eV [78]. Comparando los tres sistemas (xCa—BZTCV, xLi—BZTCV y xNa—BZTCV), el sistema xNa—BZTCV es el sistema más estable, debido a que el E_b(Na) excede aproximadamente 4 veces la energía de disociación de la interacción Na—Na.

La Tabla 4.3.1 muestra la carga Mulliken de átomos metálicos, para el caso en que BZTCV está decorado con átomos Na. Los átomos Na tienen una carga Mulliken positiva de +0.711 e, este valor significa que los átomos Na pierden electrones cuando se usan como decoración metálica para BZTCV. Por lo tanto, la pérdida de electrones en los átomos Na, significa que el átomo Na puede aceptar electrones. En otras palabras, existe la posibilidad de que los orbitales de átomos Na se hibriden con orbitales H_2.

La adsorción de moléculas H_2 en BZTCV decoradas con átomos metálicos, se estudia ahora. Una vez que se realiza el análisis de la estabilidad de la decoración metálica en BZTCV se hacen los cálculos para la adsorción de hidrógeno, que se realizan mediante optimizaciones de geometría. Para esto, se usaron las estructuras presentadas en el panel inferior de la Figura 4.1.3.3 (outputs), que corresponden a BZTCV decoradas con átomos de Li, Ca y Na respectivamente. Las moléculas

H_2 se colocan una por una, alrededor de los átomos metálicos, como se ilustra en la Figura 4.3.4. Después de colocar una molécula H_2 alrededor del átomo metálico, se lleva a cabo una optimización de la geometría, para obtener la energía mínima cuando se agregan moléculas H_2. En este proceso, el sistema que puede adsorber más moléculas H_2 es el sistema 3Na—BZTCV. Las Figuras 4.3.4.a, b son para el caso 3Li —BZTCV y 3Ca—BZTCV, cada átomo de Li y Ca puede adsorber 3 moléculas H2 respectivamente, la cuarta molécula (marcada en un óvalo) está lejos de los átomos de Li y Ca, respectivamente. Figura 4.3.4c ilustra el sistema 3Na—BZTCV, que puede adsorber hasta 5 moléculas H_2 por átomo Na.

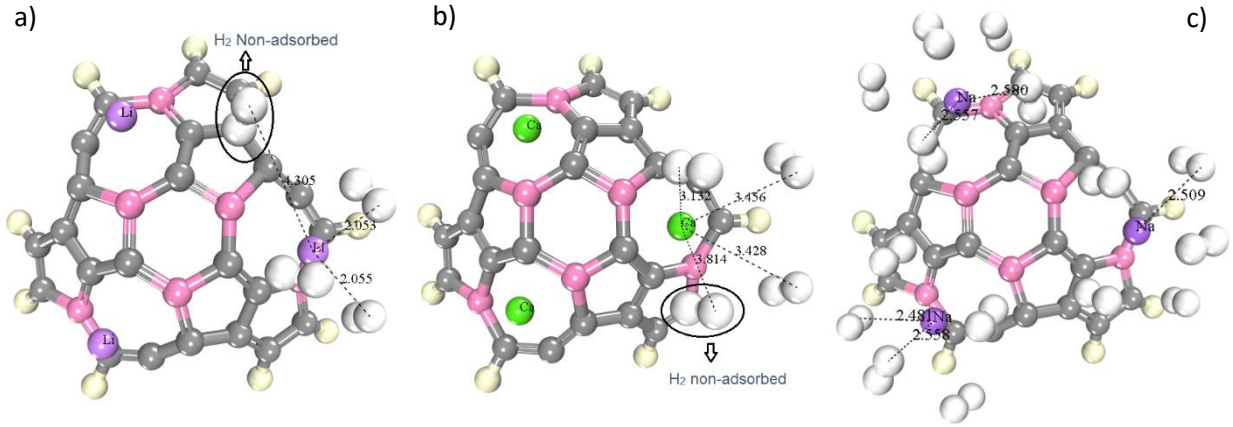


Figura 4.3.4. Proceso de adsorción en 3Li—BZTCV, 3Ca—BZTCV y 3Na—BZTCV (geometrías optimizadas). a, b) Para el caso 3Li —BZTCV y 3Ca—BZTCV, cada átomo de Li y Ca puede adsorber 3 moléculas H_2 respectivamente, la cuarta molécula (marcada en un óvalo) está lejos de los átomos de Li y Ca, respectivamente. c) ilustra el sistema 3Na—BZTCV, que puede adsorber hasta 5 moléculas H_2 por átomo Na.

El análisis de la estabilidad de sistemas reveló que el sistema más estable es el 3Na—BZTCV. Después de llevar a cabo la optimización de la geometría con el H_2 agregado, el sistema 3Na—BZTCV presenta el mejor rendimiento para el almacenamiento de hidrógeno. Por esta razón, se hicieron los cálculos de adsorción solo con el sistema 3Na—BZTCV, para lograr los objetivos gravimétricos del DOE. Esta capacidad de almacenamiento gravimétrico (Cg) se con la siguiente ecuación:

$$C_g = \frac{m_{H_2\,ads}}{m_{H_2\,ads} + m_{3M-BVZTC}} \times 100\% \qquad 4.3.2$$

Se calculó la capacidad de almacenamiento gravimétrico para el caso de la decoración con átomos de Litio (Cg = 4.52 % en peso). Para el caso de la decoración con átomos de calcio (Cg = 3.62 % en peso). Finalmente, para la decoración con átomos de sodio, cada átomo Na puede adsorber hasta 5 moléculas H_2 por átomo Na (ilustrado en la Figura 4.3.4c) por lo tanto Cg = 6.55 % en peso. Comparando las tres capacidades de almacenamiento gravimétrico (valores Cg), el sistema 3Na—BZTCV puede adsorber más moléculas H_2, por tanto, este sistema alcanza el objetivo gravimétrico DOE para el almacenamiento de hidrógeno sin ningún problema. Por esta razón, solo se hace el cálculo para el sistema 3Na—BZTCV.

Para explorar la intensidad de la energía de adsorción de las moléculas H_2 en el sistema 3Na—BZTCV, se calculan la energía de unión promedio (E_{ave}) y la energía de adsorción (E_{ads}). Es importante destacar que para lograr el almacenamiento reversible de hidrógeno en condiciones ambientales en un sistema de almacenamiento ideal, la energía de enlace para las moléculas de hidrógeno debe estar en el rango de 0.2 a 0.4 eV/H_2 [108]. Este valor está entre la energía de los estados fisisorbidos y quimisorbidos. Los valores típicos de quimisorción son de 155 KJ/mol a 400 KJ/mol (1.6 a 4.1 eV), y los valores típicos de fisisorción están en el rango de 15 kJ / mol a 50 kJ / mol (0.155 a 0.518 eV) [108]. La energía de enlace promedio (E_{ave}), de la enésima molécula H_2, adsorbida en el sistema 3Na—BZTCV se calcula siguiendo la siguiente ecuación:

$$E_{ave} = \frac{E(3Na — BZTCV) + nE(H_2) - E(3Na — BZTCV — nH_2)}{n} \qquad 4.3.3$$

Donde *E(3Na—BZTCV)* y *E(H_2)* son energías totales de la estructura 3Na—BZTCV, y una molécula H_2 aislada respectivamente. *E(3Na—BZTCV— nH_2)* es la energía total del sistema 3Na—BZTCV con *n* moléculas H_2 adsorbidas en él 3Na—BZTCV (n es el número de moléculas H_2 adsorbidas en el sistema decorado, n toma valores de 1 a 15 para la decoración con átomos Na. Las moléculas H_2 se incrementan una por una). La energía de adsorción (E_{ads}) de la enésima molécula de H_2 se calcula utilizando la siguiente ecuación.

$$E_{ads} = E(3Na — BZTCV — (n-1)H_2) + E(H_2) - E(3Na — BZTCV — nH_2) \qquad 4.3.4$$

Donde E(3Na—BZTCV— (n-1)H_2) es la energía total del sistema 3Na—BZTCV con (n-1) moléculas H_2 adsorbidas en la estructura decorada. La diferencia entre E(3Na—BZTCV— (n-1) H_2) y E (3Na—BZTCV—nH_2) cuando n toma el mismo valor para ambos sistemas es: E(3Na—BZTCV—(n-1)H_2) tiene una molécula de hidrógeno menos en comparación con E(3Na—BZTCV— nH_2). La energía promedio y la energía de adsorción de la enésima molécula H_2 se resumen en la Tabla 4.3.2. Además, también se muestra la carga de Mulliken para los átomos Na.

Tabla 4.3.2. Energía total, energía de enlace promedio (E_{ave}), las energías de adsorción (E_{ads}) por molécula de H_2 se muestran entre paréntesis para la estructura BZTCV decorada con 3 átomos Na en la tercera columna, parámetros de geometría de las moléculas H_2 en el sistema 3Na—BZTCV—nH_2. (n toman valores del 1 al 15), y en la última columna se muestran las cargas de Mulliken para los átomos Na.

Sistema	Energía Total (Ha)	E_{ave}, y E_{ads} (eV)	Longitud de H—H (Å)	Q_T para átomos Na (e)
BZTCV	-1067.754811	---	---	---
Na	-162.1677540	---	---	---
3Na	-486.5032620	---	---	---
3Na—BVZTV	-1554.533563	---	---	---
3Na—BVZTV—1H2	-1555.703458	0.2298 (0.2298)	0.757	0.664; 0.709; 0.710
3Na—BVZTV—2H2	-1556.872004	0.2226 (0.2153)	0.756	0.596; 0.708; 0.711
3Na—BVZTV—3H2	-1558.041558	0.2212 (0.2184)	0.757	0.547; 0.710; 0.710
3Na—BVZTV—4H2	-1559.209872	0.2195 (0.2144)	0.756	0.490; 0.710; 0.712
3Na—BVZTV—5H2	-1560.376349	0.2161 (0.2025)	0.755	0.423; 0.709; 0.711
3Na—BVZTV—6H2	-1561.542989	0.2194 (0.2358)	0.755	0.424; 0.660; 0.711
3Na—BVZTV—7H2	-1562.713104	0.2199 (0.2231)	0.755	0.423; 0.592; 0.711
3Na—BVZTV—8H2	-1563.881569	0.2196 (0.2176)	0.755	0.422; 0.545; 0.711
3Na—BVZTV—9H2	-1565.050802	0.2196 (0.2193)	0.755	0.422; 0.489; 0.712
3Na—BVZTV—10H2	-1566.217390	0.2184 (0.2083)	0.755	0.422; 0.417; 0.712
3Na—BVZTV—11H2	-1567.385570	0.2194 (0.2284)	0.755	0.422; 0.419; 0.659
3Na—BVZTV—12H2	-1568.554159	0.2196 (0.2226)	0.755	0.422; 0.417; 0.592
3Na—BVZTV—13H2	-1569.723657	0.2197 (0.2211)	0.755	0.421; 0.416; 0.542
3Na—BVZTV—14H2	-1570.891936	0.2194 (0.2157)	0.755	0.417; 0.416; 0.486
3Na—BVZTV—15H2	-1572.058441	0.2185 (0.2053)	0.755	0.418; 0.416; 0.416

Una vez calculada la energía de enlace promedio y la energía de adsorción, se puede describir cómo ocurre el proceso de adsorción de hidrógeno. La Tabla 4.3.2 resume las energías E_{ave} y E_{ads}, los valores de estas energías son muy cercanas entre sí, y están en el rango de 0.2298 a 0.2144 eV. Esto indica que la adsorción puede ocurrir a temperatura ambiente, según informes especializados. Después de llevar a cabo la optimización de la geometría de la primera molécula H_2 adsorbida en

3Na—BZTCV, la distancia promedio del átomo Na y la molécula H_2 es 2.55 Å. Los valores de distancia promedio entre el átomo Na y la molécula H_2 se pueden comparar con los resultados obtenidos por Zhang *et al.*, [109]. Además, para cada configuración, las longitudes de enlace H—H de las moléculas H_2 están en el rango de 0.757 a 0.755 Å, que son ligeramente más largos que el valor correspondiente a una molécula H_2 aislada (0.750 Å), esto indica que el proceso de adsorción de hidrógeno ocurre en forma no disociativa. Debido a que los valores de E_{ave} y E_{ads} disminuyen cuando en cada átomo Na aumenta el número de moléculas H_2, la adsorción de hidrógeno se lleva a cabo mediante la saturación de los átomos Na. En otras palabras, la adsorción de las moléculas H_2 es hasta que los átomos Na se saturan, esto se demuestra con los valores de Q_T. Inicialmente en el 3Na—BZTCV, la carga de Mulliken para los átomos Na son de +0.711 e, esto significa que los átomos Na están cargados positivamente y pueden aceptar electrones de las moléculas H_2.

Cuando se coloca una molécula H_2 alrededor del primer átomo Na y se lleva a cabo una optimización geométrica, la carga de Mulliken del primer átomo Na disminuye a +0.664 e. El estudio del átomo Na es más positivo en el 3Na—BZTCV que cuando el 3Na—BZTCV adsorbe una molécula H_2, este efecto ocurre nuevamente cuando se colocan más moléculas alrededor del átomo Na. Las cargas de Mulliken en los átomos Na disminuyen hasta +0.423 e, cuando la quinta molécula H_2 es adsorbida por el átomo Na. Mediante la optimización de la geometría, solo se pueden agregar hasta cinco moléculas H_2 en cada átomo Na, y es importante resaltar que cuatro moléculas H_2 se colocan alrededor del átomo Na (en un plano), una quinta molécula H_2 se coloca por encima del átomo Na, esto se puede observar en la Figura 4.3.4c. Cuando un primer átomo Na está lleno, se continua con la adición H_2, en un segundo átomo Na.

El efecto de la disminución de las cargas de Mulliken concuerda con el primer átomo Na (la carga de Mulliken disminuye cuando se agregan moléculas H_2 alrededor del segundo átomo Na). Después de que las cinco moléculas H_2 se adsorben en el segundo átomo Na, el segundo átomo Na está completamente lleno, y continuamos con la saturación de un tercer átomo Na, que se llena con 5 moléculas H_2. Todos los valores de E_{ave} y E_{ads} calculados en esta sección sugieren que la adsorción será a temperatura ambiente, el comportamiento de las cargas de Mulliken es similar en cada átomo Na. Finalmente, en esta sección, se desarrolla un análisis de propiedades electrónicas, para comprender mejor el comportamiento de adsorción de hidrógeno molecular sobre estructuras

consideradas. El PDOS para el átomo Na y las moléculas H_2 adsorbidas en la estructura 3Na─BZTCV para cada sistema se calcula y se muestra en la Figura 4.3.5.

Las Figuras 4.3.5a, e. muestran la densidad parcial de estados (PDOS) para una, tres, cinco, diez y quince moléculas H_2 adsorbidas en 3Na—BZTCV. El nivel de Fermi se establece en cero. Las líneas rojas corresponden a los átomos Na y las líneas azules corresponden a las moléculas H_2.

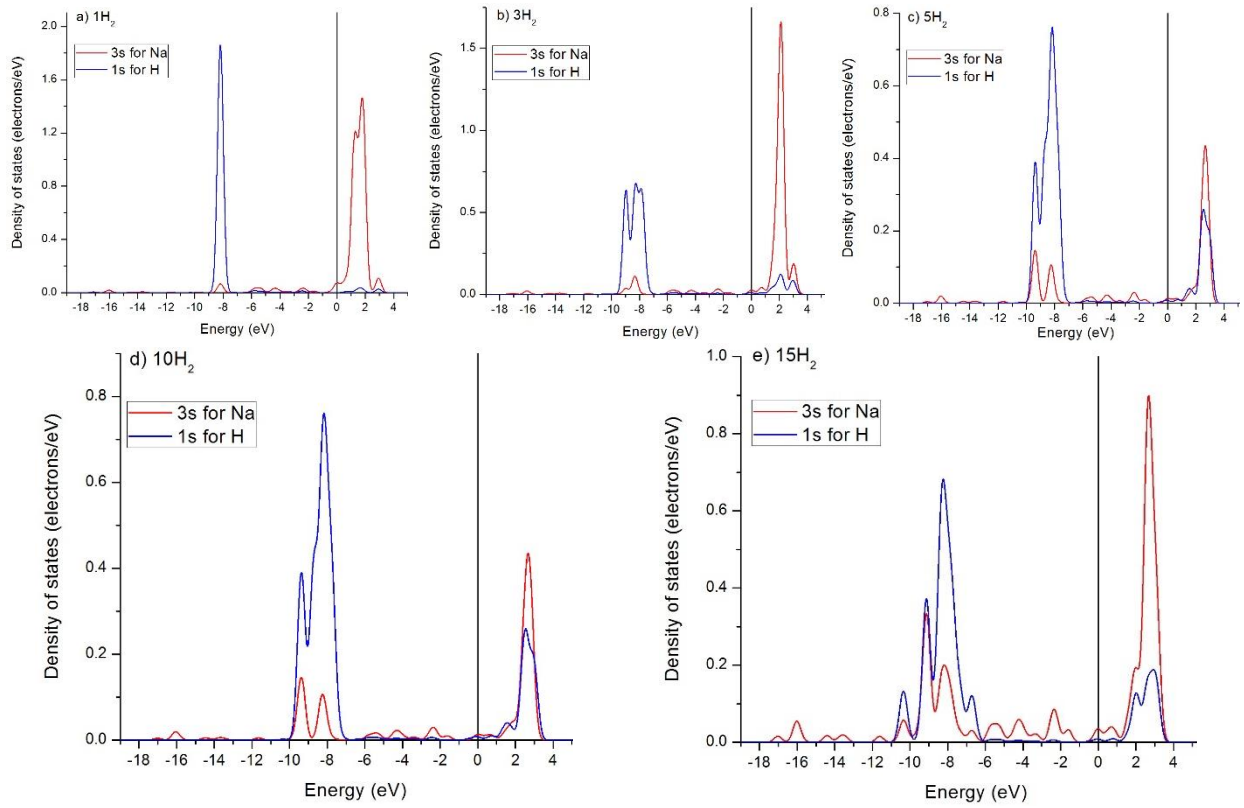


Figura 4.3.5. Densidad parcial de estados (PDOS) para a) H_2 simple, b) tres H_2, c) cinco H_2, d) diez H_2, y e) quince moléculas H_2 adsorbidas en 3Na—BZTCV. El nivel de Fermi se establece en cero. Las líneas rojas corresponden a los átomos Na y las líneas azules corresponden a las moléculas H_2.

Según el PDOS que se muestra en la Figura 4.3.5, la adsorción de hidrógeno molecular en el 3Na─BZTCV se produce de manera satisfactoria. La Figura 4.3.5 muestra las superposiciones entre las moléculas H_2 y los picos de los átomos Na en la trayectoria del PDOS, lo que indica que la adsorción de las moléculas de hidrógeno en 3Na─BZTCV no se unen a través de la interacción de Kubas [56], pero el proceso de adsorción de hidrógeno se produce por la interacción electrostática débil entre el catión Na y el dipolo H_2 inducido. Esto también puede ser respaldado y confirmado por los picos del H_2 porque estos se ensanchan y se dividen cuando aumenta el número de

moléculas H_2 adsorbidas. La interacción entre las moléculas H_2 puede ser visible a medida que cambian los picos de hidrógeno y se distorsionan alrededor de -8 eV (esto se muestra en la Figura 4.3.5) con diferentes números de moléculas, y esta interacción afecta la división del estado σ del hidrógeno. La superposición entre los orbitales H_2 (1s) y Na (3s) indica la posibilidad de que aparezcan enlaces débiles. Debido a que las energías superpuestas en PDOS están en el rango de -8 a -10 eV, se puede afirmar la existencia de enlaces débiles. En este caso, la energía de adsorción calculada es de alrededor de 0.23 a 0.20 eV, que corresponde a la adsorción física (enlace débil). Los orbitales del átomo Na juegan el papel principal en la adsorción de las moléculas H_2. Los átomos Na donan electrones "s" debido a sus potenciales de ionización relativamente bajos, lo que conduce a contribuciones profundas de estados en el rango de -8 a -10 eV. En este estudio, se lleva a cabo el proceso de adsorción de hidrógeno, y los resultados sugieren que es posible a temperatura ambiente. Además, los cálculos son suficientes para alcanzar el objetivo gravimétrico del DOE.

Para comparar el proceso de adsorción de hidrógeno en esta sección con los resultados obtenidos en la sección 4.2, se obtienen las isotermas de adsorción a tres temperaturas diferentes (274K, 298K y 322K) para el sistema 3Na—BZTCV. Para desarrollar este análisis, se establece como el adsorbente del sistema sólido 3Na—BZTCV y se establece como el adsorbedor a las 15 moléculas de gas H_2. Para llevar a cabo las isotermas de adsorción es necesario construir una celda cúbica con 15 Å por lado y 90 ° por ángulo. Las isotermas de adsorción se crean utilizando el software Sorpion para obtener la presión de equilibrio para cada temperatura diferente en el sistema 3Na—BZTCV. La presión de equilibrio se obtiene de la curva de ajuste que se muestra en la Figura 4.3.6. De esta figura es posible ver que cuando el sistema 3Na—BZTCV tiene una capacidad de almacenamiento gravimétrico de hidrógeno de 6.55 % en peso, la presión de equilibrio es de alrededor de 15 a 19 MPa. Este rango de presión ofrece una mejora en comparación con el sistema 3Ca—$C_{30}H_9$ que se informa en la sección 4.2.

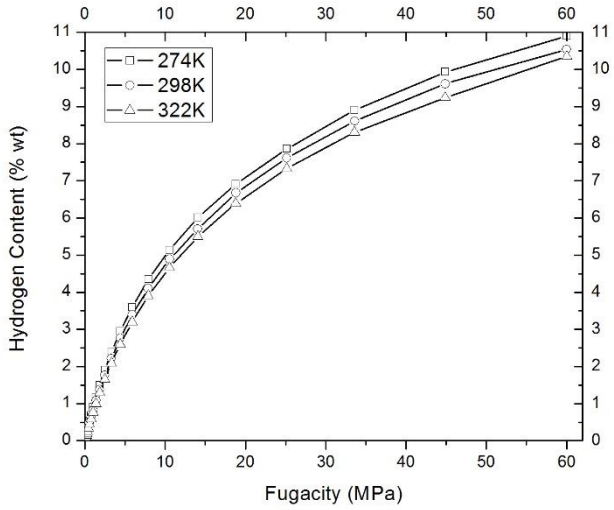


Figura 4.3.6. Curvas isotérmicas a 3 temperaturas diferentes (274 K, 298 K, 322 K) para el sistema 3Na—BZTCV. Para este isotérmico, el adsorbente es el sistema 3Na—BZTCV y el adsorbato son las 15 moléculas H_2 (15 H_2).

La mejora es una presión disminuida aproximadamente en un 25 % con respecto al sistema 3Ca—$C_{30}H_9$. Además, la capacidad de almacenamiento gravimétrico de hidrógeno del 6.55 % en peso en el sistema 3Na—BZTCV es mayor que la capacidad de almacenamiento gravimétrico de hidrógeno en el sistema 3Ca—$C_{30}H_9$ (5.81 % en peso). Por lo tanto, el sistema 3Na—BZTCV exhibe mejoras tanto en la reducción de la presión de adsorción como en el aumento de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno gravimétrico, en comparación con el sistema reportado en la sección 4.2. Finalmente, todos los cálculos desarrollados en este trabajo revelan que el sistema 3Na—BZTCV puede ser un buen candidato para el almacenamiento de hidrógeno mediante adsorción.

CAPÍTULO 5. Conclusiones

En una primera etapa, la adsorción de moléculas H_2 en un complejo decorado ($LiC_{39}H_9$) se estudia utilizando cálculos DFT. Se realiza la decoración de la estructura $C_{39}H_9$ (representante de la ZTC) con tres átomos de Litio.

La estructura $C_{39}H_9$ es decorada con átomos Li, debido a que es el elemento más ligero entre los metales alcalinos y alcalinotérreos, dando un porcentaje en peso más alto. Se calcula la energía de adsorción igual a 4.1635 eV para el complejo $LiC_{39}H_9$ decorado. Este resultado refleja que los átomos Li se enlazan fuertemente a la estructura $C_{39}H_9$, porque el valor de energía corresponde a quimisorción. Se demostró que la adsorción de moléculas H_2 en el complejo $LiC_{39}H_9$ decorado tiene lugar mediante un mecanismo de polarización, esto se ve claramente en el análisis de población de Mulliken, del mismo modo también se demuestra que cada átomo Li puede adsorber hasta seis moléculas H_2. Se calculan las energías promedio y las energías de adsorción para las moléculas H_2. Con estos resultados, concluimos que el almacenamiento de hidrógeno es posible en el complejo $LiC_{39}H_9$ decorado. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno obtenida en este estudio oscila entre el 2.36 % en peso (complejo decorado $LiC_{39}H_9$ con átomo Li), hasta el 6.78 % en peso (complejo $LiC_{39}H_9$ decorado con tres átomos Li). Este último valor da como resultado la capacidad máxima obtenida en este sistema, considerando la decoración con 3 átomos Li se satisfacen los objetivos gravimétricos establecidos por el DOE para almacenar moléculas H_2. Comparando las energías de adsorción para la enésima molécula H_2, se concluye que la estructura $C_{39}H_9$ decorada con 1, 2, y 3 átomos de Litio, realiza una fisisorción de moléculas H_2, porque los valores de energía calculados están en el rango de 0.1250 e 0.1320 eV. Siendo estos valores deseables para aplicaciones prácticas. Por lo tanto, la capacidad del 6.78 % en peso para almacenar moléculas H_2 y la energía de adsorción moderada que posee la estructura M—$LiC_{39}H_9$ hacen de esta estructura un buen candidato para el almacenamiento de hidrógeno.

Para una segunda etapa, la creación de vacancias en la estructura ZTC se analiza utilizando cálculos DFT. Las vacancias en ZTC se crean simplemente eliminando átomos de carbono de la estructura prístina ($C_{39}H_9$). La creación de vacancias conduce a la formación de anillos pentagonales y heptagonales. Para analizar la estabilidad de las vacancias, se calcula la energía de formación, la energía de formación normalizada y la energía de disociación para cada vacancia. Los resultados revelan que las vacancias más estables son V_2, V_4, V_6 y V_9 en la estructura ZTC.

Cuando la vacancia V_9 se optimiza, hay una disminución de tres anillos de carbono con respecto a la estructura prístina. La estructura prístina $C_{39}H_9$ de ZTC tiene 13 anillos de carbono (3 anillos pentagonales y 10 hexagonales), y la ZTC vacante $C_{30}H_9$ tiene 10 anillos de carbono (6 anillos pentagonales, 1 hexagonal y 3 anillos heptagonales). En segundo lugar, la vacancia V_9 ($C_{30}H_9$) se toma como la estructura principal en la sección 4.2, debido a su gran estabilidad. Luego, la estructura $C_{30}H_9$ se decora con dos átomos metálicos diferentes (Litio y calcio), mediante cálculos de optimización de geometría. Los resultados muestran que energéticamente la decoración de la estructura $C_{30}H_9$ con átomos Ca es más favorable que la decoración de la estructura $C_{30}H_9$ con átomos Li. Por esta razón, el estudio de la adsorción de hidrógeno se lleva a cabo en la estructura $3Ca—C_{30}H_9$. Además, la estructura decorada con átomos Li, no es suficiente para alcanzar el objetivo gravimétrico de DOE. La energía de unión entre los 3 átomos Ca y la estructura $C_{30}H_9$ es $E_b[3Ca—C_{30}H_9] = 2.5363$ eV. Esta energía muestra que los 3 átomos Ca están fuertemente unidos en la estructura $C_{30}H_9$, dado que la energía de enlace calculada para la estructura $3Ca—C_{30}H_9$ corresponde a quimisorción. Se lleva a cabo el análisis de la adsorción de hidrógeno. Para esto, se calcula la energía de enlace promedio, y la energía de adsorción de la enésima molécula H_2, que se adsorben en la estructura $3Ca—C_{30}H_9$. Los cálculos revelan que la estructura $3Ca—C_{30}H_9$ puede adsorber hasta 15 moléculas H_2, esto se logra mediante el cálculo de optimización de la geometría. Todos los valores de energías de adsorción calculadas corresponden a adsorción física. Estos valores (0.2453 a 0.2053 eV/H_2) son deseables para aplicaciones prácticas. El proceso de adsorción de hidrógeno ocurre por medio de la saturación de átomos Ca. Esto se verifica a través de las energías de adsorción. Cuando se llena cada átomo Ca, las energías de adsorción disminuyen. Por lo tanto, las energías más bajas en el proceso de adsorción de hidrógeno existen cuando las moléculas H_2 quinta, décima y decimoquinta se adsorben en la estructura $3Ca—C_{30}H_9$. Luego, la capacidad de almacenamiento gravimétrico se calcula en el sistema $3Ca—C_{30}H_9—15H_2$, que es 5.81 % en peso. El último resultado es suficiente para alcanzar el objetivo gravimétrico del DOE. Finalmente, las isotermas de adsorción se calculan para la estructura $3Ca—C_{30}H_9$, y mediante ajuste de isotermas de adsorción, se determina la presión de equilibrio para el sistema $3Ca—C_{30}H_9—15H_2$, que es de 20 a 25 MPa. Esos valores de presión son más bajos que los reportados en la sección 4.1.

Por último, utilizando cálculos DFT, se analiza la creación de un sitio activo mediante la sustitución de átomos de Boro en una vacancia en la estructura ZTC. El proceso de sustitución se

lleva a cabo simplemente mediante la sustitución de átomos de Boro en los sitios C1 y C5, como se muestra en la Figura 4.3.1. La sustitución de átomos de Boro en la estructura ZTCV se decora con tres átomos metálicos diferentes (Litio, sodio y calcio), mediante cálculos de optimización de geometría. Por lo tanto, para decidir qué átomo metálico es mejor, se calculan las energías E_b(M), donde M representa los tres átomos metálicos utilizados para la decoración (Li, Na, Ca), los valores de E_b(M) se resumen en la Tabla 4.3.1. Los cálculos muestran que, energéticamente, la decoración de la estructura BZTCV con átomos Na es la mejor opción, debido a que esta decoración garantiza que la agrupación de átomos Na no se lleve a cabo. Además, la estructura BZTCV decorada con átomos Na revela que brinda el mejor rendimiento en comparación con la decoración de Li y Ca para el almacenamiento de hidrógeno. Esto se muestra mediante la capacidad gravimétrica calculada (Cg = 6.55 % en peso). El sistema 3Na—BZTCV puede adsorber hasta 15 moléculas H_2. El proceso de adsorción de hidrógeno se lleva a cabo mediante cálculos de optimización de geometría. Para analizar la magnitud de la interacción entre el sistema 3Na—BZTCV y las moléculas H_2, se calcula E_{ave} y E_{ads}. Los valores de energía de E_{ave} y E_{ads} están en el rango de 0.2298 a 0.2144 eV (todos los valores de E_{ave} y E_{ads} se resumen en la Tabla 4.1.3.2), estos valores sugieren que la adsorción de moléculas H_2 es posible a temperatura ambiente. Según el PDOS de los sistemas 3Na—BZTCV—nH_2, el proceso de adsorción de hidrógeno se lleva a cabo mediante una interacción electrostática débil entre el catión Na y el dipolo H_2 inducido. Finalmente, por medio de cálculos de isotermas de adsorción, se determina la presión de equilibrio para el sistema 3Na—BZTCV—15H_2, que es de 15 a 19 MPa.

Conforme se investiga más acerca de materiales almacenadores de hidrógeno se descubren mejoras por ejemplo en el presente trabajo se realiza la mejora en la adsorción de hidrógeno en una estructura única la cual es ZTC.

A nuestra consideración el sistema prístino ZTC es el sistema más optimo debido a que ZTC no requiere la creación de vacancias, y tampoco requiere la sustitución de átomos, lo cual hace que un sistema prístino pueda satisfacer la capacidad gravimétrica para almacenar moléculas de hidrógeno, pero no se descarta que la creación de vacancias y las sustituciones con diferentes átomos lleve a las mejoras de propiedades magnéticas, electrónicas de los sistemas en este caso ZTC vacante y BZTCV. La creación de vacancias y la sustitución con átomos de Boro, llevó a la mejora en la presión de adsorción de moléculas de hidrógeno, pero el proceso de creación de

vacancias y sustituciones puede que sea ineficiente para fines prácticos. Para trabajos futuros se pretende evaluar el almacenamiento de hidrógeno en diferentes estructuras a base de carbono, fosforo y Boro, principalmente, con el fin de lograr obtener adsorciones de hidrógeno a temperatura y presión ambiente.

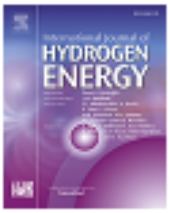
Anexos

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 42 (2017) 30704–30717

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he



Hydrogen storage on lithium decorated zeolite templated carbon, DFT study

*Frank J. Isidro-Ortega**, *Juan H. Pacheco-Sánchez*, *Luis A. Desales-Guzmán*

Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec, C.P. 52140, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:
Received 11 September 2017
Received in revised form
11 October 2017
Accepted 15 October 2017
Available online 22 November 2017

Keywords:
Hydrogen storage
Adsorption energy
Lithium decoration
Density functional theory
Zeolite templated carbon

ABSTRACT

Zeolite templated carbon (ZTC) nanostructure has generated significant interest due to its extremely large surfaces and surprisingly uniform micro-pores, for high hydrogen storage capacity. In the present work, we report calculations on decorating the ZTC carbon nano-structure convex surface with Lithium atoms, in order to be able to use this decorated system as hydrogen storage medium. Calculations for a ZTC nano-structure decorated with one and up to three Lithium atoms attached to its convex surface are made. This calculations are based on density functional theory (DFT), using the generalized gradient approximation PW91 (from Perdew and Wang), in Dmol³ of Materials Studio. Dmol³ used to calculate the total energies, energies of highest and lowest occupied molecular orbitals (HOMO and LUMO) and Mulliken population analysis. Based on these calculations, when Lithium atoms are adsorbed on a convex surface of nanostructure ZTC each Lithium atom can adsorb six molecules of H_2, corresponding to a gravimetric storage capacity hydrogen 6.78 weight percent (wt%). This is in line with the gravimetric target for mobile hydrogen storage systems, which is 4.5–6.5 wt%, established by the Department of Energy (DOE) of the United States of America. The results show that forming the nanostructure ZTC system decorated with Lithium atoms ($LiC_{24}H_6$), a good candidate as medium for storing hydrogen is obtained.

© 2017 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Our goal here is to study the hydrogen storage in a ZTC unit ($C_{24}H_6$), decorated with Li atoms, by DFT calculations. Many theoretical studies about interactions between adsorbent materials and hydrogen molecules provide information regarding storage capacity of certain material. This paper mainly deals with adsorption energies for interaction of hydrogen with $LiC_{24}H_6$ system, for assessing the use of $LiC_{24}H_6$ system for storing hydrogen.

The interest in hydrogen storage is as fuel for an ideal alternative energy resource to replace fossil fuels, since there is a great abundance of hydrogen in the earth in form of water. It is an energy carrier free of carbon pollutants, because its oxidation delivers only water as a by-product. The hydrogen has a high energy content in terms of mass, (143 MJ/kg) which is three times greater than the energy content of gasoline in terms of mass (44.4 MJ/kg) [1]. However in terms of volume the hydrogen energy content of is very low, (0.0108 MJ/L) compared to gasoline (34.8 MJ/L) [1]. Nowadays, the challenge to use hydrogen as an alternative fuel is its storage. Previous

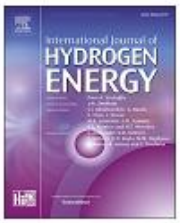
* Corresponding author.
E-mail address: fisidroo@toluca.tecnm.mx (F.J. Isidro-Ortega).
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.098
0360-3199/© 2017 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 44 (2019) 6437–6447

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he



Theoretical studies in the stability of vacancies in zeolite templated carbon for hydrogen storage

Frank J. Isidro-Ortega [a,*], *Juan H. Pacheco-Sánchez* [a], *R. Alejo* [a], *Luis A. Desales-Guzmán* [a], *J. Salvador Arellano* [b]

[a] *División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Toluca Metepec, C.P. 52149, Estado de México, Mexico*

[b] *Área de Física Atómica Molecular Aplicada, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, C.P. 02200, Azcapotzalco, México City, Mexico*

ARTICLE INFO

Article history:
Received 2 October 2018
Received in revised form
28 December 2018
Accepted 21 January 2019
Available online 18 February 2019

Keywords:
Multivacancy
Magic numbers
Zeolite templated carbon
Hydrogen storage
Metallic decoration

ABSTRACT

In this work, we report DFT calculations of the energy formation and stability of multi-vacancies in a unit of Zeolite Template Carbon ($C_{39}H_9$). We label as V_n the respective vacancy where *n* carbon atoms have been removed from the pristine $C_{39}H_9$ structure. The results show that V_2, V_4, V_6 and V_9 are the most stable vacancies on the ZTC structure. This result agrees with many other studies. Besides, the most stable vacancy of ZTC structure is when nine carbon atoms are removed (V_9) from the ZTC structure. The formation of pentagon rings in the reconstruction of the ZTC vacancy give drastic effect on the energetics stability. Therefore, the formation of pentagon rings eliminates the dangling bonds thus lowering the energy formation. It is also carried out the decoration of ZTC vacancy with Lithium and Calcium atoms, this is the way to use de ZTC vacancy decorated as a medium for hydrogen storage. The results show that the ZTC vacancy decorated with 3 Lithium atoms can adsorb a maximum of nine hydrogen molecules (3 hydrogen molecules per Lithium atom). This gives a gravimetric storage capacity of 4.44 wt percent (wt. %), which is not enough for meeting DOE gravimetric target. On the other hand, to reach DOE gravimetric target, the study of ZTC vacancy decorated with 3 Calcium atoms is carried out, which can adsorb maximum of fifteen hydrogen molecules (5 hydrogen molecules per Calcium atom), this gives gravimetric storage capacity of 5.81 wt %, which meet DOE gravimetric targets, besides the binding energy of hydrogen molecules on ZTC vacancy decorated with 3 Calcium is calculated. These energies are in the range 0.2453–0.2053 eV/H_2, which are desirable energies for hydrogen adsorption. This is demonstrated by building isotherm adsorption path. The results show that forming vacancies on ZTC structure decorated with three Calcium atoms ($3Ca–C_{30}H_9$) is good candidate as medium for hydrogen storage.

© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

* *Corresponding author.*
E-mail address: fisidroo@toluca.tecnm.mx (F.J. Isidro-Ortega).

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.196

0360-3199/© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

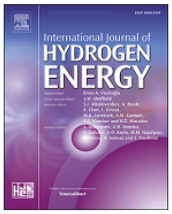
ARTICLE IN PRESS

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY XXX (XXXX) XXX

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he



DFT study of hydrogen storage on the metallic decoration of boron substitution on zeolite templated carbon vacancy

Frank J. Isidro-Ortega [a,*], *Juan H. Pacheco-Sánchez* [a], *Abraham González-Ruíz* [b], *R. Alejo* [a]

[a] *División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec C.P., 52149, Estado de México, Mexico*

[b] *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, Ocoyoacac C.P., 52750, Estado de México, Mexico*

HIGHLIGHTS

- DFT calculations to analyze the creation of active site on ZTCV structure.
- The gravimetric capacity calculated in 3Na—BZTCV system is Cg = 6.55 wt %.
- PDOS, reveals that hydrogen adsorption is carried out by electrostatic interaction.
- Adsorption, and average energies per H2 molecule are in the range 0.2298–0.2144 eV.
- The equilibrium pressure for 3Na—BZTCV—15H2 system is 15–19 MPa.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 9 September 2019
Received in revised form
25 April 2020
Accepted 3 May 2020
Available online xxx

Keywords:
Zeolite templated carbon vacancy
Boron substitution
Active site
Alkali metallic decoration
Hydrogen adsorption

ABSTRACT

This work reports DFT calculations for the assessment of metallic decoration of boron substitution Zeolite Templated Carbon vacancy for hydrogen adsorption. The boron substitution on Zeolite Templated Carbon vacancy is characterized by the formation of pentagonal and heptagonal rings. Moreover, the boron substitution can be considered as a promising way for hydrogen storage, this way boron substitution is used on Zeolite Templated Carbon vacancy in order to create an active site for metallic decoration. Once that we develop a Boron substitution on Zeolite Templated Carbon vacancy, the decoration with Lithium, Sodium, and Calcium atoms is also carried out. The analysis reveals that the Na decoration has the best performance for hydrogen storage. The results show that boron substitution on Zeolite Templated Carbon vacancy decorated with 3 Sodium atoms can adsorb up to fifteen hydrogen molecules (5 hydrogen molecules per Sodium atom), this gives a gravimetric storage capacity of 6.55 % wt., which is enough for meeting DOE gravimetric targets. In addition, the average binding energies and adsorption energies are calculated in the range 0.2298–0.2144 eV/H_2, which constitute desirable energies for hydrogen adsorption. Besides, the hydrogen adsorption process is carried out by electrostatic interaction between the Na cation and the induced H_2 dipole. The calculation performed in this work reveals that the boron substitution on Zeolite Templated Carbon vacancy decorated with Na atoms is a good candidate as a medium for hydrogen storage.

© 2020 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

* *Corresponding author.*
E-mail addresses: fisidroo@toluca.tecnm.mx, frankatach@hotmail.com (F.J. Isidro-Ortega).

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.017

0360-3199/© 2020 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Please cite this article as: Isidro-Ortega FJ et al., DFT study of hydrogen storage on the metallic decoration of boron substitution on zeolite templated carbon vacancy, International Journal of Hydrogen Energy, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.017

Bibliografía

[1] J. J. Eberle and D. R. Greenwood, “Life at the top of the greenhouse Eocene world — A review of the Eocene fl ora and vertebrate fauna from Canada ’ s High Arctic,” *GSA Bull.*, vol. 124, no. 1–2, pp. 3–23, 2012.

[2] A. Demirbas, “Biofuels from Agricultural Biomass,” *Energy Sources, Part A*, vol. 31, pp. 1573–1582, 2009.

[3] A. Züttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach, “History of Hydrogen,” in *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, pp. 7–21.

[4] “DOE Page.” [Online]. Available: https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage. [Accessed: 02-Jun-2020].

[5] 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, pp. 377–379, 1997.

[6] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, and N. M. Rodriguez, “Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers,” *Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 22, pp. 4253–42536, 1998.

[7] Z. M. Ao and F. M. Peeters, “Electric Field Activated Hydrogen Dissociative Adsorption to Nitrogen-Doped Graphene,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 14503–14509, 2010.

[8] Q. Sun, P. Jena, Q. Wang, and M. Marquez, “First-Principles Study of Hydrogen Storage on Li12C60,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 30, pp. 9741–9745, 2006.

[9] P. B. Sorokin, H. Lee, L. Y. Antipina, A. K. Singh, and B. I. Yakobson, “Calcium-decorated carbyne networks as hydrogen storage media,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 7, pp. 2660–2665, 2011.

[10] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis, “Carbon Nanoscrolls : A Promising Material for Hydrogen Storage,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 7, pp. 1893–1897, 2007.

[11] C. Uthaisar and V. Barone, “Edge Effects on the Characteristics of Li Diffusion in Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 2838–2842, 2010.

[12] H. Nishihara *et al.*, "A possible buckybowl-like structure of zeolite templated carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 47, pp. 1220–1230, 2009.

[13] E. Durgun, S. Ciraci, W. Zhou, and T. Yildirim, "Transition-metal-ethylene complexes as high-capacity hydrogen-storage media," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 22, pp. 1–4, 2006.

[14] E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis, "Improving hydrogen storage capacity of MOF by functionalization of the organic linker with lithium atoms," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 1572–1576, 2008.

[15] Z. W. Zhu, Q. R. Zheng, Z. H. Wang, Z. Tang, and W. Chen, "Hydrogen adsorption on graphene sheets and nonporous graphitized thermal carbon black at low surface coverage," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 29, pp. 18465–18472, 2017.

[16] I. Cabria, M. J. Lo, and J. A. Alonso, "Adsorption of Lithium on Finite Graphitic Clusters," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 939–941, 2009.

[17] S. Seenithurai, R. K. Pandyan, S. V. Kumar, C. Saranya, and M. Mahendran, "Li-decorated double vacancy graphene for hydrogen storage application : A first principles study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 21, pp. 11016–11026, 2014.

[18] X. Huang, X. Qi, F. Boey, and H. Zhang, "Graphene-based composites," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 666–686, 2012.

[19] J. E. Padilha, R. G. Amorim, A. R. Rocha, A. J. R. Da Silva, and A. Fazzio, "Energetics and stability of vacancies in carbon nanotubes," *Solid State Commun.*, vol. 151, no. 6, pp. 482–486, 2011.

[20] G. Ketut, I. Maruyama, and K. Kusakabe, "Storing-hydrogen processes on graphene activated by atomic-vacancies," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 37, pp. 23691–23697, 2017.

[21] S. Haldar, S. Mukherjee, F. Ahmed, and C. Veer, "A first principles study of hydrogen storage in lithium decorated defective phosphorene," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 36, pp. 23018–23027, 2017.

[22] A. C. Bevilacqua, C. J. Rupp, and R. J. Baierle, "First principles study on defectives BN

nanotubes for water splitting and hydrogen storage," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 653, pp. 161–166, 2016.

[23] L. R. Radovic, *Chemistry & Physics of Carbon*, Ilustrada. Pennsylvania, 2003.

[24] R. Czerw *et al.*, "Identification of Electron Donor States in N-doped Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 1, no. 9, pp. 457–460, 2001.

[25] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.

[26] M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, J. C. Charlier, and P. M. Ajayan, "Coalescence of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science (80-.).*, vol. 288, no. 5469, pp. 1226–1229, 2000.

[27] S. Niyogi *et al.*, "Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 1105–1113, 2002.

[28] R. Wang, D. Zhang, Y. Zhang, and C. Liu, "Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 37, pp. 18267–18271, 2006.

[29] J. H. Cho, S. J. Yang, K. Lee, and C. R. Park, "Si-doping effect on the enhanced hydrogen storage of single walled carbon nanotubes and graphene," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 19, pp. 12286–12295, 2011.

[30] A. J. Stone and D. J. Wales, "Theoretical studies of icosahedral C60 and some related species," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 128, no. 5–6, pp. 501–503, 1986.

[31] O. V Yazyev and S. G. Louie, "Electronic transport in polycrystalline graphene," *Nat. Mater.*, vol. 9, pp. 806–809, 2010.

[32] Y. Sun, K. Fu, and Y. I. Lin, "Functionalized Carbon Nanotubes : Properties and Applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 1096–1104, 2002.

[33] R. Sen *et al.*, "Preparation of Single-Walled Carbon Nanotube Reinforced Polystyrene and Polyurethane Nanofibers and Membranes by Electrospinning," *Nano Energy*, vol. 4, no. 3, pp. 459–464, 2004.

[34] R.-H. J. M., M. Terrones, H. Terrones, S. Dag, and V. Meunier, "Covalent 2D and 3D

Networks from 1D Nanostructures : Designing New Materials," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 570–576, 2007.

[35] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, and A. Tomita, "Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 2, pp. 609–615, 1997.

[36] S. A. Johnson, E. S. Brigham, P. J. Ollivier, and T. E. Mallouk, "Effect of Micropore Topology on the Structure and Properties of Zeolite Polymer Replicas," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 2448–2458, 1997.

[37] D. Baldocchi *et al.*, "FLUXNET : A New Tool to Study the Temporal and Spatial Variability of Ecosystem-Scale Carbon Dioxide , Water Vapor , and Energy Flux Densities," *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, vol. 82, pp. 2415–2434, 2001.

[38] Z. Ma, T. Kyotani, and A. Tomita, "Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite," *Chem. Commun.*, no. 23, pp. 2365–2366, 2000.

[39] T. Kyotani, Z. Ma, and A. Tomita, "Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites," *Carbon N. Y.*, vol. 41, pp. 1451–1459, 2003.

[40] Y. Xia, G. S. Walker, D. M. Grant, and R. Mokaya, "Hydrogen Storage in High Surface Area Carbons : Experimental Demonstration of the Effects of Nitrogen Doping," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 45, pp. 16493–16499, 2009.

[41] H. Nishihara *et al.*, "High-pressure hydrogen storage in zeolite-templated carbon," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 8, pp. 3189–3196, 2009.

[42] H. Nishihara *et al.*, "A possible buckybowl-like structure of zeolite templated carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 47, pp. 1220 –1230, 2009.

[43] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed. U.K., 2012.

[44] A. Züttel, "Hydrogen storage methods," *Naturwissenschaften*, vol. 91, pp. 157–172, 2004.

[45] G. T. Palomino, M. R. L. Carayol, and C. O. Arean, "Hydrogen adsorption on magnesium-exchanged zeolites," *R. Soc. Chem.*, vol. 16, pp. 2884–2885, 2006.

[46] Z. Xiankong, J. BEN Haskell, F. R. Tabita, and C. V. Baalenl, "Aerobic Hydrogen

Production by the Heterocystous Cyanobacteria Anabaena spp . Strains CA and 1F," *J Bacteriol*, vol. 156, no. 3, pp. 1118–1122, 1983.

[47] A. A. A *et al.*, "Hydrogen adsorption studies on single wall carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 42, pp. 1237–1241, 2004.

[48] R. C. Lochan and M. Head-gordon, "Computational studies of molecular hydrogen binding affinities : The role of dispersion forces , electrostatics , and orbital interactions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 1357–1370, 2006.

[49] K. Patkowski *et al.*, "Potential energy surface for interactions between two hydrogen molecules," *J. Chem. Phys. 129*, vol. 129, p. 094304, 2008.

[50] S. Nieto, R. Polanco, and R. Roque-malherbe, "Absorption Kinetics of Hydrogen In Nanocrystals of BaCe0.95Yb0.05O3-δ Proton-Conducting Perovskite," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 2809–2818, 2007.

[51] G. J. Kubas, "Dihydrogen complexes as prototypes for the coordination chemistry ofsaturated molecules," *Proc. Natl. Acad. Am.*, vol. 104, no. 17, pp. 6901–6907, 2007.

[52] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. New York: CRC Press, 2004.

[53] S. K. Bhatia and A. L. Myers, "Optimum Conditions for Adsorptive Storage," *Langmuir*, vol. 22, no. 4, pp. 1688–1700, 2006.

[54] M. Dinca and R. L. Jeffrey, "Hydrogen Storage in Microporous Metal – Organic Frameworks with Exposed Metal Sites Angewandte," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 36, pp. 6766–6779, 2008.

[55] Y. Zhao, Y. Kim, A. C. Dillon, M. J. Heben, and S. B. Zhang, "Hydrogen Storage in Novel Organometallic Buckyballs," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, pp. 1555041–1555044, 2005.

[56] G. J. Kubas, "Metal-dihydrogen and σ-bond coordination: The consummate extension of the Dewar-Chatt-Duncanson model for metal-olefin π bonding," *J. Organomet. Chem.*, vol. 635, no. 1–2, pp. 37–68, 2001.

[57] L. Reguera, J. Balmaseda, L. F. Castillo, and E. Reguera, "Hydrogen Storage in Porous Cyanometalates : Role of the Exchangeable Alkali Metal," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp.

5589–5597, 2008.

[58] R. D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Study of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides in Halides and Chaleogenides,” *Acta Cryst.*, vol. 32, pp. 751–767, 1976.

[59] Y. Bae *et al.*, “Separation of CO 2 from CH 4 Using Mixed-Ligand Metal - Organic Frameworks,” *Langmuir*, vol. 24, pp. 8592–8598, 2008.

[60] V. B. Kazansky, A. I. Serykh, and E. A. Pidko, “DRIFT study of molecular and dissociative adsorption of light paraffins by HZSM-5 zeolite modified with zinc ions : methane adsorption,” *J. Catal.*, vol. 225, pp. 369–373, 2004.

[61] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 89–110, 1928.

[62] C. C. J. Roothaan, “A Study of TwoCenter Integrals Useful in Calculations on Molecular Structure. I,” *J. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 12, pp. 1445–1458, 1951.

[63] W. C. Mackrodt *et al.*, “Ab initio Hartree-Fock calculations of CaO , VO , MnO and NiO,” *Philos. Mag. A*, vol. 68, no. 4, pp. 653–666, 2006.

[64] H. S. Johnston and P. Christopher, “Activation Energies from Bond Energies. I. Hydrogen Transfer Reactions,” *J. Am. Chem. Soc*, vol. 85, no. 17, pp. 2544–2551, 1963.

[65] A. Szabo and N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York, 1996.

[66] W. Kolos, “Nonadiabatic Theory for Diatomic Molecules and Its Application to the Hydrogen Molecule *,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 35, no. 3, pp. 473–483, 1963.

[67] M. B. Toftegaard, J. Brix, P. A. Jensen, P. Glarborg, and A. D. Jensen, “Oxy-fuel combustion of solid fuels,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 5, pp. 581–625, 2010.

[68] I. Grabowski, S. Hirata, and V. F. Lotrich, “Ab initio DFT - the seamless connection between WFT and DFT,” *Mol. Phys.*, vol. 108, no. 21, p. 3313, 2010.

[69] D. P. J. Atkins Peter, *Physical Chemistry for the Life Sciences*. United States and Canada:

Oxford University, 2006.

[70] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, and G. C. Schatz, "Electrodynamics of Noble Metal Nanoparticles and Nanoparticle Clusters," *J. Clust. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 295–317, 1999.

[71] D. Shu, H. Zhang, R. Petrenko, J. Meller, and P. Guo, "Dual-Channel Single-Molecule Fluorescence Resonance Energy Transfer to Establish Distance Parameters for RNA Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6843–6853, 2010.

[72] G. Wu, J. Wang, X. Zhang, and L. Zhu, "Hydrogen Storage on Metal-Coated B 80 Buckyballs with Density Functional Theory," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 7052–7057, 2009.

[73] B. Delley, "An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 92, no. 1, pp. 508–517, 1990.

[74] B. Delley, "From molecules to solids with the DMol3 approach," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 18, pp. 7756–7764, 2000.

[75] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244–13249, 1992.

[76] M. Zhao, Y. Xia, and L. Mei, "Diffusion and condensation of lithium atoms in single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 16, pp. 1–6, 2005.

[77] J. H. Pacheco-Sánchez, I. P. Zaragoza-Rivera, and A. Bravo-Ortega, "Interaction of small carbon molecules and zinc dichloride: DFT study," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 63, no. 1, pp. 97–110, 2017.

[78] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Structure*, vol. 4, no. 2. Toronto Melbourne: Van Nostrand Reinhold Company, 1952.

[79] A. I. Boldyrev and J. Simons, "Ab initio study of the electronic structures of lithium containing diatomic molecules and ions," *J. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 11, pp. 8793–8804, 1993.

[80] B. Zhu and G. Wang, "Palladium-Catalyzed Heteroannulation of [60] Fullerene with

Anilides via C - H Bond Activation," *Org. Lett.*, vol. 11, no. 19, pp. 4334–4337, 2009.

[81] X. Xu *et al.*, "Single-Cell Exome Sequencing Reveals Single-Nucleotide Mutation Characteristics of a Kidney Tumor," *Cell*, vol. 148, no. 5, pp. 886–895, 2012.

[82] Y. Guo, K. Jiang, B. Xu, Y. Xia, J. Yin, and Z. Liu, "Remarkable Hydrogen Storage Capacity In Li-Decorated Graphyne : Theoretical Predication," *Phys. Chem. C*, vol. 116, p. 13837−13841, 2012.

[83] A. Cruz-torres, F. D. L. Castillo-alvarado, J. Ortiz-Lopez, and J. S. Arellano, "Hydrogen Storage on Calcium-Coated Toroidal Carbon Nanostructure C 120 modeled with Density Functional Theory," *Rev. Mex. F´ısica*, vol. 59, no. 1, pp. 126–134, 2013.

[84] L. Ouyang, Z. Cao, H. Wang, R. Hu, and M. Zhu, "Application of dielectric barrier discharge plasma-assisted milling in energy storage materials - A review," *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 422–435, 2017.

[85] L. Z. Ouyang *et al.*, "Enhanced high-rate discharge properties of graphene synthesized by plasma milling," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 12765–12772, 2014.

[86] T. G. Voskuilen, T. L. Pourpoint, and A. M. Dailly, "Hydrogen adsorption on microporous materials at ambient temperatures and pressures up to 50 MPa," *Adsorption*, vol. 18, no. 3–4, pp. 239–249, 2012.

[87] M. Saito, K. Yamashita, and T. Oda, "Magic numbers of graphene multivacancies," *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 46, no. 45–49, 2007.

[88] J. P. Perdew and Y. Wang, "Pair-Distribution Function and its Coupling-Constant Average for the Spin-Polarized Electron gas," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 20, pp. 244–249, 1992.

[89] E. Estrada, "Physicochemical interpretation of molecular connectivity indices," *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, no. 39, pp. 9085–9091, 2002.

[90] C. G. Van De Walle and J. Neugebauer, "First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 8, pp. 3851–3879, 2004.

[91] L. Chen, X. Chen, J. Liu, P. Xiang, F. Zhuge, and B. Xiao, "Applied Surface Science Li decorated Be3C2 as light-weight host material for reversible hydrogen storage," *Appl. Surf.*

Sci., vol. 459, pp. 217–223, 2018.

[92] R. Y. Sathe, S. Kumar, T. Janardhanan, and D. Kumar, "ScienceDirect First-principles study of hydrogen storage in metal," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 11, pp. 5680–5689, 2018.

[93] W. Liu, Y. H. Zhao, Y. Li, Q. Jiang, and E. J. Lavernia, "Enhanced Hydrogen Storage on Li-Dispersed Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 5, pp. 2028–2033, 2009.

[94] E. Tsivion, J. R. Long, and M. Head-Gordon, "Hydrogen physisorption on metal-organic framework linkers and metalated linkers: A computational study of the factors that control binding strength," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 51, pp. 17827–17835, 2014.

[95] G. K. Sunnardianto, I. Maruyama, and K. Kusakabe, "Storing-hydrogen processes on graphene activated by atomic-vacancies," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 37, pp. 23691–23697, 2017.

[96] Y. Wakasugi, S. Ozawa, and Y. Ogino, "Physical adsorption of gases at high pressure," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 79, no. 2, pp. 399–409, 1981.

[97] A. Yoshida, T. Okuyama, T. Terada, and S. Naito, "Reversible hydrogen storage/release phenomena on lithium fulleride (LinC60) and their mechanistic investigation by solid-state NMR spectroscopy," *J. Mater. Chem. View*, no. 21, pp. 9480–9482, 2011.

[98] E. Süleyman, G. A. De Wijs, and G. Brocks, "DFT Study of Planar Boron Sheets : A New Template for Hydrogen Storage," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 43, pp. 18962–18967, 2009.

[99] O. Faye, U. Eduok, J. Szpunar, B. Szpunar, A. Samoura, and A. Beye, "Hydrogen storage on bare Cu atom and Cu-functionalized Boron-doped graphene: A first principles study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 7, pp. 4233–4243, 2017.

[100] A. Du, Z. Zhu, and S. C. Smith, "Multifunctional Porous Graphene for Nanoelectronics and Hydrogen Storage: New Properties Revealed by First Principle Calculations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 9, pp. 2876–2877, 2010.

[101] B. Delley, "An allelectron numerical method for solving the local density functional for

polyatomic molecules," *J. Chem. Phys*, vol. 92, pp. 508–517, 1990.

[102] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 23, pp. 533–539, 1996.

[103] S. Grimme, "Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction," *J. Comput. Chem.*, vol. 27, pp. 1787–1799, 2006.

[104] M. J. López, I. Cabria, and J. A. Alonso, "Simulated porosity and electronic structure of nanoporous carbons Simulated porosity and electronic structure of nanoporous carbons," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 10, p. 104706, 2011.

[105] Q. Zhou *et al.*, "Hydrogen adsorption on palladium anchored defected graphene with B-doping: A theoretical study," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 6, pp. 2473–2483, 2015.

[106] T. C. Mcgill, "Phenomenology of metal-semiconductor electrical barriers," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, pp. 935–942, 1974.

[107] S. Er, G. A. De Wijs, and G. Brocks, "Improved hydrogen storage in Ca-decorated Boron heterofullerenes: a theoretical study," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 15, pp. 7710–7714, 2015.

[108] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular quantum mechanics*. 1997.

[109] Y. Zhang and X. Cheng, "Hydrogen storage property of alkali and alkaline-earth metal atoms decorated C24 fullerene: A DFT study," *Chem. Phys.*, vol. 505, no. 2018, pp. 26–33, 2018.