



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

---

---

## INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN CARBÓN  
ACTIVADO”**

### **TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**P R E S E N T A:**

**LUIS ALBERTO DESALES GUZMÁN**

**No. CONTROL: 1428D1525**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ**

**CO-DIRECTOR:**

**DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES**

**METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO 2020.**



Instituto Tecnológico de Toluca

Metepéc, Edo. de México.,  
25/agosto/2020

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-3200-369/2020

C. LUIS ALBERTO DESALES GUZMÁN  
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 HIDRÓGENO EN CARBÓN ACTIVADO”**, 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”

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



JLGR/IMAB





Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México.,  
25/Agosto/2020

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
DEPI-3200-345/2020

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

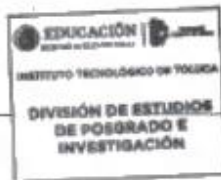
Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN CARBÓN ACTIVADO"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el **C. LUIS ALBERTO DESALES GUZMÁN** con número de control **1428D1525** 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 SÁNCHEZ  
DIRECTOR DE TESIS

DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES  
CODIRECTORA DE TESIS

DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO  
REVISOR DE TESIS



DR. JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ  
REVISOR DE TESIS

DR. JUAN SALVADOR ARELLANO PERAZA  
REVISOR DE TESIS

DRA. SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS  
REVISORA DE TESIS





## ***Dedicatorias***

### ***A Dios***

*Por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.*

### ***A mi madre Ma de los Ángeles***

*Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.*

### ***A mi padre Víctor Martín***

*Por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundido siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.*





## ***Agradecimientos***

*Al Dr. Juan Horacio Pacheco Sánchez, por ofrecerme la posibilidad de desarrollar este interesante proyecto, su constante ayuda, colaboración y paciencia.*

*A la Dra. Genoveva García Rosales por su ayuda y constante apoyo durante mis estudios de Doctorado.*

*Al Dr. Juan Salvador Arellano Peraza, Dr. Celso Hernández Tenorio, Dr. Francisco Javier Illescas Martínez y Dra. María Sonia Mireya Martínez Gallegos, por la revisión, orientación y consejos en este trabajo de tesis.*

*Al Instituto Tecnológico de Toluca por facilitarme la estancia del posgrado y por proporcionarme los recursos técnicos necesarios para la realización de las actividades en estos años de estudio que finalmente concluyen con esta tesis.*

*Al CONACYT por la beca otorgada durante mi formación como Doctor en Ciencias Ambientales, con número de CVU 630999.*

*Agradezco a todas las personas que de alguna manera colaboraron conmigo y que hicieron posible este trabajo (Frank, Yasminne, Nabor, Juan Manuel, Miguel, Teresa y Esther). A las personas que por falta de espacio no menciono pero que siempre los tengo presentes en mi mente y corazón. A todos ustedes, gracias.*

## RESUMEN

La investigación de materiales para el almacenamiento de hidrógeno es muy atractiva, los materiales a base de carbono se muestran como los principales candidatos. En este trabajo, investigamos computacionalmente las propiedades de almacenamiento de hidrógeno en los anillos de carbino  $C_{10}$  (cumuleno y polinileno) y  $C_{12}$  (polinileno) en las simetrías  $D_{nh}$  o  $D_{(n/2)h}$  decorada con átomos de calcio (Ca) adsorbidos en su superficie externa. Los cálculos se llevan a cabo en los niveles de teoría DFT-GGA-PW91 y DFT-GGA-PBE implementados en el programa de modelado y simulación BIOVIA Materials Studio. Para tener en cuenta las interacciones tipo van der Waals, también se realizaron cálculos utilizando el método DFT-D de Grimme. Dmol<sup>3</sup> se utiliza para calcular las energías totales, densidad de carga electrónica HOMO-LUMO, análisis de población de Mulliken y las cargas de ajuste de potencial electrostático (ESP). El trabajo de investigación se divide en tres etapas:

1) Formación del anillo  $C_{12}$  de carbino (polinileno) con alternancia de enlaces simples y triples que corresponde a la estructura  $C_{4N}$  con  $N=3$ , en la simetría  $D_{(n/2)h}$ . Los resultados muestran que hasta seis moléculas de  $H_2$  son fisisorbidas por el átomo de Ca con una energía de enlace promedio de 0.1890 eV (PW91) y 0.3204 eV (DFT-D) por molécula de  $H_2$ . La capacidad de almacenamiento obtenida en este estudio es de 6.16 % en peso.

2) Formación de los anillos  $C_{10}$  que corresponden a las estructuras  $C_{4N+2}$  con  $N=2$  e incluye tres tipos de estructuras: i) molécula de cumuleno (A) con simetría  $D_{nh}$  completa, y dos estructuras distorsionadas debido al efecto de segundo orden Jahn-Teller, esto significa ii) cumuleno (B) y iii) polinileno (C), con simetría  $D_{(n/2)h}$  respectivamente. Los resultados muestran que hasta siete moléculas de  $H_2$  pueden ser adsorbidas por el átomo de Ca con una energía de enlace promedio de  $\sim 0.2$  eV por molécula de  $H_2$ . Esta fisisorción conduce a 8.09 % en peso para la capacidad de almacenamiento gravimétrico.

3) Activación química del anillo  $C_{12}$  con cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) para incrementar su área superficial y mejorar la distribución de tamaño de poro (PSD). Los resultados muestran un incremento en el área superficial de 5.11 %, respecto al anillo puro. El anillo activado es decorado



con el átomo de Ca y puede adsorber hasta 7 moléculas de  $H_2$  con una energía de enlace promedio de  $\sim 0.39$  eV por molécula de  $H_2$ . Esta fisisorción conduce a 7.11 % en peso. Para la capacidad de almacenamiento gravimétrico con un solo átomo de Ca, sin embargo, hasta 3 átomos de calcio pueden unirse al anillo con la misma energía de enlace lo que conduce a un almacenamiento de 13.8 wt%. Esto representa un incremento del 124 % respecto al anillo  $C_{12}$  en forma pura.

De acuerdo con estos resultados, las estructuras  $C_{4N}$  y  $C_{4N+2}$  con  $N=3$  y  $N=2$  respectivamente, decoradas con átomos de Ca son excelentes candidatos para el almacenamiento de hidrógeno en condiciones ambientales para aplicaciones en celdas de combustible.

## ABSTRACT

Research into materials for hydrogen storage is very attractive, carbon-based materials are shown as the main candidates. In this work, we computationally investigate the hydrogen storage properties of carbyne  $C_{10}$ -ring (cumulene and polyynes) and  $C_{12}$ -ring (polyynes) structure on either  $D_{nh}$  or  $D_{(n/2)h}$  symmetry decorated with calcium (Ca) atoms adsorbed on its outer surface. The calculations are carried out on DFT-GGA-PW91 and DFT-GGA-PBE levels of theory as implemented in BIOVIA Materials Studio modeling and simulation software. To account for van der Waals interactions we also carried out calculations using DFT-D method of Grimme. Dmol<sup>3</sup> is used to calculate total energies, HOMO-LUMO electronic charge density, Mulliken population analysis, and electrostatic potential fitting charges (ESP). This research was divided in three stages:

1) Formation of carbyne  $C_{12}$ -ring (polyynes) with alternating single and triple bonds, which corresponds to  $C_{4N}$  structures with  $N=3$  at  $D_{(n/2)h}$  symmetry. The results show that up to six  $H_2$  molecules are physisorbed by the Ca atom with an average binding energy of 0.1890 eV (PW91) and 0.3204 eV (DFT-D) per  $H_2$  molecule. The hydrogen storage capacity obtained in this study is 6.16 wt. %.

2) Formation of  $C_{10}$ -ring which corresponds to  $C_{4N+2}$  structures with  $N=2$  and include three types of structures: i) cumulene molecule (A) with a full  $D_{nh}$  symmetry; and two distorted structures due to second-order Jahn-Teller distortion, it means ii) cumulene (B) and iii) polyynes (C) molecules with a  $D_{(n/2)h}$  symmetry respectively. The results show that up to seven  $H_2$  molecules per Ca atom can be physically adsorbed with an average binding energy of  $\sim 0.2$  eV per  $H_2$  molecule. This physisorption leads to 8.09 wt.% for the gravimetric storage capacity.

3) Chemical activation of  $C_{12}$ -ring with zinc chloride ( $ZnCl_2$ ) in order to increase the surface area and enhance pore size distribution (PSD). The results show an increase in surface area of 5.11 % respect to the pure ring carbyne. The activated ring is decorated with Ca atoms and can adsorb up to seven  $H_2$  molecules with an average binding energy of 0.39 eV per  $H_2$  molecule. This physisorption leads to 7.11 weight percent (wt.%) for the gravimetric storage capacity with a single

---



Ca atom, however until three Ca atoms can be bond with the same binding energy, therefore, it is expected to the hydrogen storage capacity increase until a 13.8 wt%, which represents an increase of 124 % respect to the pure C<sub>12</sub>-ring.

According to these results, the C<sub>4N</sub> and C<sub>4N+2</sub> with N=3 and 2 respectively, decorated with Ca atoms is an excellent candidate for hydrogen storage capacity at ambient conditions with applications to fuel cells.





---

# ÍNDICE

	Página
<b>RESUMEN</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	x
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	xiv
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1. FUNDAMENTOS</b> .....	5
1.1 Generalidades del carbón y carbón activado .....	5
1.1.1 Propiedades del carbón .....	5
1.1.2 Orbitales moleculares e hibridación del carbón.....	7
1.1.3 Carbón activado .....	11
1.2 Capacidad de adsorción .....	12
1.3 Clasificación de los tipos de poros.....	12
1.3.2 Clasificación de los poros según su tamaño .....	13
1.4 Proceso de activación.....	14
1.5 Almacenamiento de hidrógeno .....	15
1.6 Tipos de almacenamiento de hidrógeno .....	18
1.6.1 Almacenamiento gaseoso.....	19
1.6.2 Almacenamiento líquido.....	20
1.6.3 Almacenamiento en estado sólido .....	20
1.6.4 Fisisorción.....	21
1.6.5 Quimisorción.....	22
1.7 Interacciones del hidrógeno .....	23
1.8 Teoría de funcionales de la densidad (DFT).....	23
1.8.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.....	25
1.8.2 Aproximación de Born-Oppenheimer.....	26
1.8.3 Teoría de Hartree-Fock.....	27
1.8.4 Modelo de Thomas-Fermi.....	28
1.8.5 Teoremas de Hohenberg y Kohn .....	29



---

1.8.6	Modelo de Kohn y Sham .....	29
1.8.7	Funcional de intercambio y correlación.....	31
1.8.8	Aproximación de densidad local (LDA).....	31
1.8.9	Aproximación de gradiente generalizado (GGA).....	32
1.9	Superficie de energía de potencial .....	32
1.10	Curva de potencial .....	33
1.11	Optimización geométrica.....	34
1.12	Conjunto de bases .....	35
2.	<b>METODOLOGÍA</b> .....	36
2.1	Modelación molecular .....	36
2.2	Optimización geométrica para la obtención de carbinos .....	39
3.	<b>DISCUSIÓN Y RESULTADOS</b> .....	41
3.1	Construcción del anillo C <sub>12</sub> en la simetría D <sub>(n/2)h</sub> para su evaluación como material para almacenar hidrógeno .....	41
3.2	Construcción de los anillos C <sub>10</sub> en las simetrías D <sub>nh</sub> y D <sub>(n/2)h</sub> para su evaluación como material para almacenar hidrógeno .....	51
3.3	Activación química de carbino puro C <sub>12</sub> con cloruro de zinc (ZnCl <sub>2</sub> ) para su evaluación como material para almacenar hidrógeno .....	71
	<b>CONCLUSIONES</b> .....	83
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	88

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Estructura electrónica del carbón en estado basal.	8
Figura 1.2.	Estado excitado del carbón, tetravalente.	8
Figura 1.3.	Hibridación $sp^3$ . <sup>[55]</sup>	9
Figura 1.4.	Hibridación $sp^2$ . <sup>[55]</sup>	10
Figura 1.5.	Hibridación $sp$ . <sup>[56]</sup>	10
Figura 1.6.	Tipos de poros, a) rendija, b) cilindros, c) entre esferas. <sup>[55]</sup>	12
Figura 1.7.	Clasificación de los poros según su dimensión. <sup>[57]</sup>	14
Figura 1.8.	Diagrama de fases del hidrógeno. <sup>[61]</sup>	17
Figura 1.9.	Superficie de energía de potencial para una molécula diatómica. <sup>[49,69]</sup>	33
Figura 3.1.	a) (Entrada) Formación de dos cadenas lineales de átomos de carbono en zigzag separados a 1.54 Å. b) Optimización geométrica (salida) del anillo de carbino $C_{12}$ (polinileno) con enlaces simples ( $r_1=1.348$ Å) y triples ( $r_2=1.253$ Å) alternantes, y ángulos de enlace ( $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2/2$ ), que corresponde a la simetría $D_{(n/2)h}$ .	41
Figura 3.2.	Optimización geométrica del complejo dopado $CaC_{12}$ .	42
Figura 3.3.	Densidad de estados (DOS) de la molécula de carbino pura $C_{12}$ .	43
Figura 3.4.	Densidad parcial de estados (PDOS) de la molécula de carbino.	43
Figura 3.5.	Esquema de optimización geométrica para el sistema $CaC_{12}-nH_2$ , con $n=1-6$ moléculas de $H_2$ adsorbidas en el complejo dopado. a, b) Muestran los niveles de Teoría DFT-GGA-PW91, y c, d) Muestran la corrección empírica DFT-D de Grimme. Los átomos grises corresponden a los átomos de carbono, los átomos blancos corresponden a las moléculas de $H_2$ y el átomo verde corresponde al átomo de calcio.	45
Figura 3.6.	Resultados en los niveles de teoría GGA-PW91 Y DFT-D	47
Figura 3.7.	Análisis de distribución espacial HOMO-LUMO para el sistema $CaC_{12}$ y $CaC_{12}-6H_2$	48
Figura 3.8.	Optimización geométrica del anillo $C_{10}$ de carbino. a) molécula de cumuleno con una simetría $D_{nh}$ completa (todas las distancias de enlace	52

son iguales ( $r_1, r_2=1.29 \text{ \AA}$ ) y ángulos de enlace iguales ( $\alpha = 144^\circ$ ) alrededor del anillo; b) molécula de cumuleno con una simetría  $D_{(n/2)h}$  con alternancia de ángulos de enlace ( $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2/2$ ) y distancias de enlace iguales ( $1.29 \text{ \AA}$ ); c) molécula de polinileno (acetileno) con una simetría  $D_{(n/2)h}$ , con alternancia de enlaces ( $(r = r_1 + r_2/2)$ ) y ángulos de enlace iguales a  $\alpha = 144^\circ$ .

- Figura 3.9. Optimización geométrica del sistema  $\text{CaC}_{10}$ . Las primeras dos estructuras (a, b) corresponden a la molécula de cumuleno y la tercera (c) al tipo polinileno. Las tres estructuras tienden a alargar el enlace doble/simple de la molécula de carbino a una distancia de  $1.507 \text{ \AA}$ ,  $1.493 \text{ \AA}$ , y  $1.455 \text{ \AA}$  respectivamente. Los enlaces dobles  $\text{C}_1=\text{C}_2$  o  $\text{C}_6=\text{C}_7$  en la molécula de cumuleno y los enlaces simples  $\text{C}_1-\text{C}_2$  o  $\text{C}_6-\text{C}_7$  en la molécula de polinileno presentan la mayor distribución electrónica HOMO (lóbulos azules, valores positivos de la función de onda) 54
- Figura 3.10. a) Densidad de estados (DOS) de la molécula de carbino  $\text{C}_{10}$  en la simetría  $D_{nh}$ ; b) Complejo Ca-carbino, muestra la densidad parcial de estados PDOS representada por la línea roja. La densidad parcial de estados PDOS de los estados 4s, 4p y 3d es presentado por las líneas azul, naranja y verde respectivamente. 57
- Figura 3.11. Cálculos para la obtención de superficies de energía potencial de un solo punto donde el mínimo corresponde a la energía de disociación de  $\text{C}_{10}+\text{H}$  en tres orientaciones diferentes: i) frente a los átomos de carbono (línea verde con una fuerza de enlace  $1.26 \text{ eV}$ ), ii) frente al doble enlace (línea azul con una fuerza de enlace  $3.62 \text{ eV}$ ), y iii) centro de la molécula de carbino (línea roja con una fuerza de enlace  $0.0063 \text{ eV}$ ) 59
- Figura 3.12. Cálculos de curvas de energía potencial de un solo punto donde el mínimo corresponde a la energía de disociación. i)  $\text{CaC}_{10}$  con una fuerza de enlace  $3.29 \text{ eV}$ , ii)  $\text{CaC}_{10}+\text{H}_2$  (forma molecular  $\text{H}_2$  con fuerza de enlace  $0.26 \text{ eV}$ ), y tres orientaciones diferentes donde se atacó el átomo de Ca con  $\text{H}_2$  molecular, iii)  $\text{HCaC}_{10} + \text{H}$  (hidrógeno horizontal repulsivo) con un fuerza 60

- de enlace 3.72 eV, iv)  $\text{CaH}+\text{C}_{10}\text{H}$  (hidrógeno repulsivo vertical) con una fuerza de enlace 3.13 eV, y v)  $\text{CaH}+\text{C}_{10}\text{H}$  (hidrógeno repulsivo diagonal) con una fuerza de enlace 3.13 eV.
- Figura 3.13. Esquema de optimización geométrica para el sistema  $\text{CaC}_{10}-n\text{H}_2$ , con  $n=1-7$  moléculas de  $\text{H}_2$  adsorbidas en el complejo decorado. a, b) Muestra la adsorción de hidrógeno en los niveles de teoría DFT-GGA-PW91 en la simetría  $D_{nh}$  que corresponde a la molécula de cumuleno. c, d) Muestra la adsorción de hidrógeno en los niveles de teoría DFT-GGA-PBE con el esquema de corrección empírica de Grimme (DFT-D) con una simetría  $D_{nh}$ . La forma de colocación de las moléculas de  $\text{H}_2$  en el complejo dopado se observa como: color gris para los átomos de carbono, color blanco comprende moléculas de  $\text{H}_2$  y color verde corresponde al átomo de Ca. 62
- Figura 3.14. Resultados PW91 son tomados como límites inferiores y resultados DFT-D como límites superiores calculados a partir de la ecuación 2.2, 2.3. a) simetría  $D_{nh}$  para la molécula de cumuleno (A); b) simetría  $D_{(n/2)h}$  para la molécula de cumuleno (B); c) simetría  $D_{(n/2)h}$  para la molécula de polinileno (C). 66
- Figura 3.15. Curvas Isotérmicas a tres diferentes temperaturas (274 K, 298 K, 322 K) para el sistema  $\text{CaC}_{10}-7\text{H}_2$  en los niveles de teoría DFT-D. La presión de equilibrio de la curva de ajuste es cuando alcanza un 8.09 wt. % en todas las estructuras (A, B y C) 70
- Figura 3.16. Optimización geométrica de anillo puro de carbino  $\text{C}_{12}$ .<sup>[27]</sup> 71
- Figura 3.17. Fuerzas de enlace de  $\text{C}_{12}+\text{H}_2$ , donde la molécula de  $\text{H}_2$  es adsorbida en la superficie externa (enlace simple y triple) y superficie interna (átomo y centro del anillo). 72
- Figura 3.18. Entrada para la optimización geométrica del anillo  $\text{C}_{12}$  con  $\text{ZnCl}_2$ . 73
- Figura 3.19. Optimización geométrica de anillo  $\text{C}_{12}$ , que muestra un área de  $19.32 \text{ \AA}^2$  y diámetro de poro de  $4.69 \text{ \AA}$  que representa un incremento de 5.17 % y 2.69 % respecto al anillo puro. 74



---

Figura 3.20.	Adsorción de H <sub>2</sub> al interior de la molécula de carbino a 3.06 Å.	75
Figura 3.21.	Fuerzas de enlace del anillo C <sub>12</sub> activado+H <sub>2</sub> , donde la molécula H <sub>2</sub> se adsorbe en la superficie externa (enlaces simples / triples y frente al átomo de carbono) y en la superficie interna (centro del anillo).	75
Figura 3.22.	Optimización geométrica del sistema CaC <sub>12</sub> . a) Distribución espacial HOMO-LUMO del anillo activado C <sub>12</sub> , los lóbulos azules muestran los valores positivos y los lóbulos amarillos muestran los valores negativos de la función de onda con un diferencial de energía de 0.825 eV. Posición óptima del átomo de Ca en el anillo C <sub>12</sub> , b) frente a enlace simple, c) frente a enlace doble y d) dentro del anillo.	77
Figura 3.23.	Optimización geométrica del sistema CaC <sub>12</sub> -nH <sub>2</sub> con n=1-7 moléculas de H <sub>2</sub> adsorbidas en el complejo dopado. a-d) Muestra la adsorción de las moléculas de H <sub>2</sub> en los niveles de teoría DFT-GGA-PBE con la corrección empírica DFT-D Grimme, donde las primeras seis moléculas de H <sub>2</sub> son adsorbidas alrededor del átomo de Ca y la séptima sobre el átomo de Ca.	79
Figura 3.24.	Superficies de energía de potencial correspondientes al sistema CaC <sub>12</sub> -nH <sub>2</sub> con n=1-7 moléculas de H <sub>2</sub> adsorbidas en el complejo dopado.	80
Figura 3.25.	Curvas isotérmicas a tres temperaturas diferentes (274 K, 298 K y 322 K), cuando tenemos 7.11% en peso y 13.8% en peso, que corresponde a los sistemas CaC <sub>12</sub> -7H <sub>2</sub> y Ca <sub>3</sub> C <sub>12</sub> -21H <sub>2</sub> . La presión de equilibrio de la curva de ajuste cuando se tienen 7.11% en peso y 13.8% en peso está en el rango de 5 a 15 MPa.	

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Descripción química de un átomo de carbono. <sup>[52]</sup>	6
Tabla 1.2.	Resumen de las hibridaciones del carbón.	11
Tabla 1.3.	Categorización de las formas de almacenamiento de hidrógeno. <sup>[62]</sup>	18
Tabla 3.1.	Energías Totales de los sistemas DFT-GGA-PW91 y DFT-GGA.	44
Tabla 3.2.	Diferencial de energía o gap ( $\Delta$ ) de los sistemas $\text{CaC}_{12}$ y $\text{CaC}_{12}\text{-6H}_2$ .	49
Tabla 3.3.	Análisis de población de Mulliken.	50
Tabla 3.4.	Energía de enlace $E_b^{\text{Ca}}$ para los átomos de Ca añadidos a la molécula de carbino para distancias cortas ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ) y distancias largas alrededor de su superficie externa, y porcentaje de decremento para el segundo átomo de Ca.	55
Tabla 3.5.	Energía promedio ( $E_{\text{ave}}$ ) por molécula de $\text{H}_2$ (eV), Energía de adsorción ( $E_{\text{ad}}$ ) de la $n$ -ésima molécula de $\text{H}_2$ en el complejo $\text{CaC}_{10}\text{-nH}_2$ , Energía de enlace $E_b^{\text{Ca}}$ de carbino decorado con Ca con un solo átomo de calcio y porcentaje en peso (wt. %) del sistema $\text{CaC}_{10}\text{-nH}_2$ .	61
Tabla 3.6.	Capacidad de almacenamiento de hidrógeno en materiales a base de carbono, estudios experimentales y teóricos basados en DFT.	65
Tabla 3.7.	Diferencial de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) para el sistema $\text{CaC}_{10}$ y $\text{CaC}_{10}\text{-nH}_2$ , con $n=1-7$ moléculas de $\text{H}_2$ en eV (DFT-D).	67
Tabla 3.8.	Análisis de población de Mulliken y cargas ajustadas (ESP) para $\text{CaC}_{10}$ y $\text{CaC}_{10}\text{-nH}_2$ con $n= 1-7$ moléculas de $\text{H}_2$ .	68
Tabla 3.9.	Energía de enlace promedio ( $E_{\text{ave}}$ ) y energía de adsorción ( $E_{\text{ad}}$ ) para la $n$ -ésima molécula de $\text{H}_2$ adsorbida en el complejo decorado.	78

# Modelling carbyne C<sub>12</sub>-ring calcium decorated for hydrogen storage

L.A. Desales Guzmán<sup>a</sup>, J.H. Pacheco Sánchez<sup>b</sup>, G. García-Rosales<sup>c</sup>, and F.J. Isidro Ortega<sup>d</sup>

<sup>a–d</sup>*División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Toluca,*

*Meteppec, 52149, Edo. Mex., México, Av. Tecnológico S/N,*

*Col. Agrícola Bellavista Meteppec 52149, Estado de México, México,*

<sup>a</sup>*Tel: 527221128116,*

*e-mail: luis.aud.int@gmail.com*

<sup>b</sup>*Tel: 527222087200 ext. 3211;*

*e-mail: jpachecos@toluca.tecnm.mx*

<sup>c</sup>*Tel: 527222526552;*

*gegaromx@yahoo.com.mx*

<sup>d</sup>*Tel: 527224233048*

*fsidroo@toluca.tecnm.mx*

Received 7 March 2018; accepted 16 July 2018

We computationally investigate the hydrogen storage properties of C<sub>12</sub> carbyne structure decorated with calcium (Ca) atoms adsorbed on its outer surface. The calculations are carried out on DFT-GGA-PW91 and DFT-GGA-PBE levels of theory as implemented in the modeling and simulation Materials Studio program. To account for the dispersion (van der Waals) interactions we also carry out calculations using DFT-D method of Grimme. Dmol<sup>3</sup> is used to calculate, total energies, charge density HOMO-LUMO and Mulliken population analysis. Based on these results, up to six H<sub>2</sub> molecules per Ca atom can be physisorbed with an average energy of 0.1890 eV (PW91) and 0.3204 (DFT-D) per H<sub>2</sub> molecule. This physisorption leads to 6.16 weight percentage (wt %) for the gravimetric hydrogen storage capacity. According to these results, the calcium-decorated carbyne C<sub>12</sub> structure is a good candidate for hydrogen storage with application to fuel cells.

*Keywords:* Carbyne; hydrogen storage; calcium decorated; Dmol<sup>3</sup>; physisorption.

PACS: 88.30.R-; 88.20.fn.

## 1. Introduction

Hydrogen has attracted much attention as a promising clean energy source that could one day replace fossil fuels to combat global warming [1-5]. One of the biggest challenges to reach that goal is the high-density hydrogen storage, to perform reversible hydrogen charging cycles at ambient conditions for automotive onboard applications [2,4,5].

A desired storage system must have a high gravimetric density (4.5 to 6.5 wt %) at moderate pressure, and should operate at delivery temperatures between -40 to 85°C, goal suggested by US Department of Energy (DOE) for the year 2020 [3,6,7]. In the past few decades, the carbon-based nanostructure materials, including nanotubes [8-11], fullerenes [8,11-12] and graphenes [8,13] were expected to be the promising candidate materials for hydrogen storage because of their high surface/volume ratios and high degree of reactivity between carbon and hydrogen [14]. However, physical sorption in these systems generally requires cryogenic temperature because of the small binding energy of  $\sim 0.05$  eV, which makes it impractical for vehicular usage [15]. Desirable binding energy should lie in a range of 0.2 – 0.4 eV per H<sub>2</sub> for the ambient condition storage [2,5,14-19].

In recent years, several first theoretical studies have been made to improve the hydrogen storage capacity of these carbon-based nanostructure materials by decorating atoms that can be transition metals (TM), alkaline metals (AM) or alkaline earth metals (AEM) [2,3,14-25]. Each TM (Sc, Ti)

[18] or AEM (Ca) [2,15,21] atom can bind up to six hydrogen molecules per metal atom with a binding energy of  $\sim 0.2 - 0.6$  eV [14,15,17].

However, a disadvantage shown by TM over AEM is that they have adsorption energies much larger than required, so not all hydrogen molecules might be adsorbed with the same energy since the first hydrogen molecules are strongly chemisorbed in atomic form, and the subsequent are physisorbed in molecular form [2,3,14,15]. This means that the total storage capacity cannot be carried out at a single operating temperature. On the other hand, the clustering of metal atoms will surely occur, due to the relatively large cohesive energy of these transition metals ( $\geq 4$  eV per atom), which would further reduce the hydrogen storage capability [3,26,27]. Metal has a relatively small cohesive energy ( $\leq 2$  eV per atom), so Ca atoms have a lower tendency to cluster on the host material once they are deposited. For instance, Ca-decorated graphene [20] and carbon nanotubes [19], the maximum hydrogen storage capacity can be as high as 8 and 5wt%, respectively. However, the binding energies of Ca on graphene and carbon nanotubes are only 0.632 and 0.88 eVCa<sup>-1</sup>, respectively, which are much lower than the Ca-Ca cluster cohesive energy of 1.84 eV [14]. As a result, the Ca atoms prefer to form clusters on the carbon nanostructure, which may significantly reduce the hydrogen storage.

For this reason, the bonding energy of nanostructured decorated material must be greater than the cohesive energy

to ensure there is no clustering between metals. On the other hand, Ca atom is expected to bind all hydrogen molecules reversibly by physisorption as well as being an abundant and low-cost element compared to metals such as Sc or Ti [3].

In this work, DFT calculations are performed in the carbyne C<sub>12</sub>-ring structure decorated with Ca using Biovia Materials Studio Dmol<sup>3</sup> program to determine its capability for hydrogen storage. First, the carbyne type molecule used here is related to polyynes which is a single chain of carbon atoms with sp hybridization, formed with alternating single and triple bonds (–C≡C–), proposed by Tammann in 1921, the most common case is acetylene (H–C≡C–H) [28,29]. The C<sub>12</sub>-ring is a variation of the linear chains of carbyne, where a decrease in the dimensions of the host materials is expected to increase the gravimetric capacity as well as volumetric capacity of hydrogen following the density increase of Ca atoms per volume or per C atom [15]. From this point of view, this kind of carbon may be utilized as a host material because of its perfect one-dimensional geometry, and consequently greater surface area.

We found a good behavior of C<sub>12</sub>-ring as an adsorbent material of hydrogen through a dopant metal agent as calcium atom. The adsorption energy between C<sub>12</sub>-ring and the dopant agent corresponds to chemisorption; however, according to the process of gas adsorption on a solid surface, we clearly found a physisorption between the dopant-metal in carbyne and the hydrogen molecules. The results show that up to six hydrogen molecules are physisorbed by the calcium atom with a desired binding energy 0.2 eV for hydrogen storage at ambient conditions and the hydrogen storage capability of 6.16 wt%. The HOMO-LUMO and Mulliken analysis show the areas with the greatest presence of electronic charge in the molecule; information that is compared with literature, making this molecule a suitable candidate to meet the requirements established by DOE.

## 2. Calculation method

In this work, DFT calculations are performed in the carbyne C<sub>12</sub>-ring structure decorated with Ca using Biovia Materials Studio Dmol<sup>3</sup> program [30,31] to determine its capability of hydrogen storage. To calculate the adsorption energies, the generalized gradient approximation GGA-PW91 functional [32,33] for spin unrestricted was used. The interaction energies between the hydrogen molecules with a unit of C<sub>12</sub>-ring are calculated by means of a set of double numerical bases (dnd), which has the advantage of being equivalent to the analytical base Gaussian 6-31 G\*. All presented geometry optimizations are obtained until the maximum forces are lower than 0.004 Ha/Å. Here the effect of van der Waals (vdW) interactions is included explicitly by using the empirical correction scheme of Grimme (DFT-D) for periodic systems [34]. Standard values of the dispersion coefficients C<sub>6</sub> (0.14, 1.75, and 10.80 J nm<sup>6</sup> mol<sup>-1</sup>, for H, C, and Ca, respectively), vdW radii (1.001, 1.452, and 1.474 Å), cutoff radius for pair interactions (30.0 Å), PBE global scaling fac-

tor S<sub>6</sub> (0.75), and damping factor d (20.0) have been used. We report both GGA-PW91 functional results and Grimme empirical correction scheme DFT-D method. In addition, the total energies, HOMO-LUMO electronic charge density and Mulliken population analysis are calculated.

## 3. Results and discussion

We performed the analysis of Ca-carbyne complex and found the most stable configuration from C<sub>12</sub> carbyne molecule and Ca atoms adsorbed on its outer surface. First, carbyne molecule has been theoretically predicted to be a stable structure and it is possibly found in two phases: (i) energetically favorable polyynes phase (–C≡C–)<sub>n</sub> with alternation of triple (1.24 Å) and single (1.34 Å) bonds by Peierls distortion, called α-carbyne with an electronic configuration ((σ<sub>1s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>1s</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>(σ<sub>2s</sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2p<sub>x</sub></sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2p<sub>y</sub></sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>2p<sub>z</sub></sub>)<sup>2</sup>)<sub>n</sub>, and (ii) cumulene-type (=C=C=)<sub>n</sub> double bonds, as β-carbyne with an electronic configuration ((σ<sub>1s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>1s</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>(σ<sub>2s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>2s</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>(π<sub>2p<sub>x</sub></sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2p<sub>y</sub></sub>)<sup>2</sup>)<sub>n</sub> [35,36]. We also found that carbyne rings can be created using an even number of carbons (polyynes), while cumulene rings can be designed with an odd carbons number. Figure 1(a) schematically shows the geometry optimization of carbyne C<sub>12</sub>-ring, which corresponds to polyynes type used in this research. Second, we studied the case of a single Ca atom adsorbed to the carbyne surface separated at 2.48 Å and we analyze the stability of Ca-carbyne complex by evaluating the binding energy of Ca atom to the carbon ring from the following expression [6,15,16,23]:

$$E_b(\text{Ca C}_{12}) = E(\text{C}_{12}) + E(\text{Ca}) - E(\text{Ca C}_{12}) \quad (1)$$

where  $E(\text{CaC}_{12})$ ,  $E(\text{Ca})$  and  $E(\text{C}_{12})$ , are the total energies of the CaC<sub>12</sub> system of one Ca atom and one carbyne molecule, respectively.

The binding energy ( $E_b$ ) of CaC<sub>12</sub> system shows a value of 2.95 eV and 2.23 eV with a GGA-PW91 and GGA-PBE functionals respectively, indicating that the system is strongly chemisorbed. Therefore, Ca atom will not tend to cluster if more calcium atoms are added to the system since the bonding energy is greater than the cohesive energy of the Ca-Ca bond (1.84 eV) [3,14,26,27]. Literature shows that typical chemisorption values are above 155 kJ/mol (1.6 eV) [37], therefore the CaC<sub>12</sub> system can be considered as a single unit which we call decorated complex.

Figure 1(b), shows how the Ca atom tend to elongate the single bond of the carbyne molecule C<sub>12</sub> to 2.210 Å. We found that the optimal position of Ca atom is at a bridge site of the carbyne (C-C) bonds as at this position optimally binds to the adjacent carbon atoms. In another position, with the Ca near a single carbon atom, the Ca atom disturbs the π-system creating a high energy radical.

In addition, we analyze the binding mechanism of Ca atom to carbyne molecule in this configuration. Figure 2 shows Total Density of States (DOS) for pure carbyne molecule C<sub>12</sub>, and Fig. 3 shows the Partial Density of States

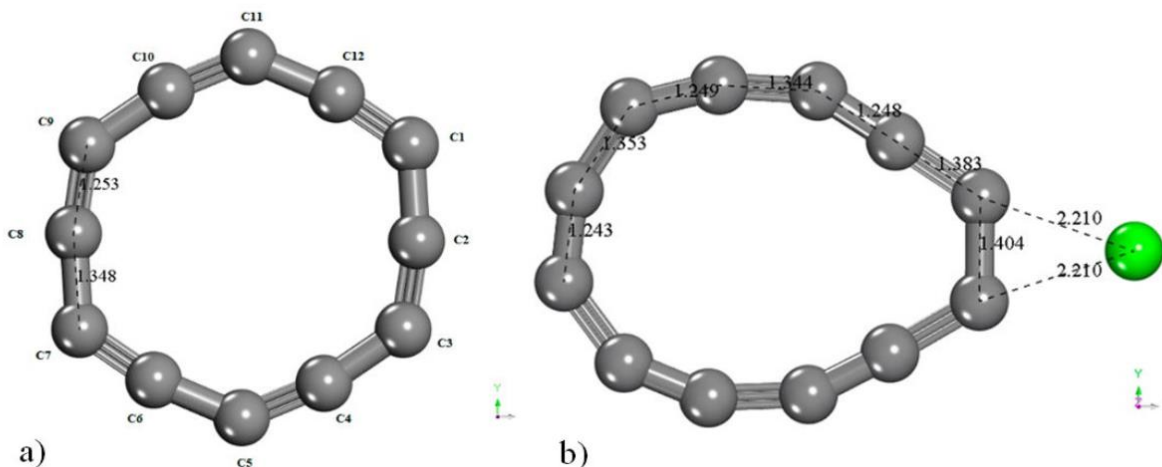


FIGURE 1. a) Carbyne C<sub>12</sub>-ring with alternation of triple (1.25 Å) and single (1.34 Å) bonds. b) Geometry optimization of CaC<sub>12</sub>, where the calcium atom tends to elongate the single bond at 2.210 Å.

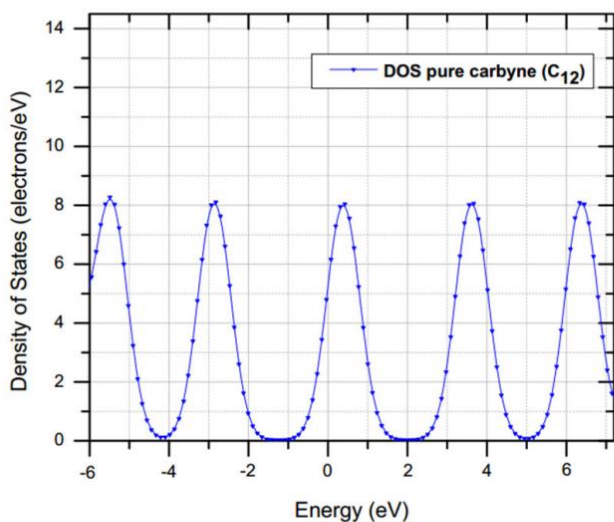


FIGURE 2. Density of States (DOS) of pure carbyne C<sub>12</sub>-ring.

for the CaC<sub>12</sub>. The 4s orbitals of the Ca atom play the main role in binding of Ca to C<sub>12</sub>. This makes Ca atom to donate the s electrons due to their relatively low ionization potentials which leads to delocalization of the orbitals (Fig. 3). Also, the 3d orbitals of Ca atom and a small fraction of the 4p orbitals participate in bonding. There is a clear indication of charge transfer from s orbitals of Ca atom to carbyne π-system, and from carbyne π-system to the d orbitals of the Ca atom forming the donor-acceptor bond. Electron transfer from Ca to carbyne results in a positive charge on Ca atom (Mulliken charge +0.956e).

Once obtained CaC<sub>12</sub> system in equilibrium, the next step is the adsorption analysis of H<sub>2</sub> molecules on the decorated complex. The H<sub>2</sub> molecules are added one by one over the Ca atom, reaching a maximum of six H<sub>2</sub> molecules adsorbed on it. We calculate the average energy of nH<sub>2</sub> molecules adsorbed on CaC<sub>12</sub> complex using the Eq. (2) [6,15,16,23]

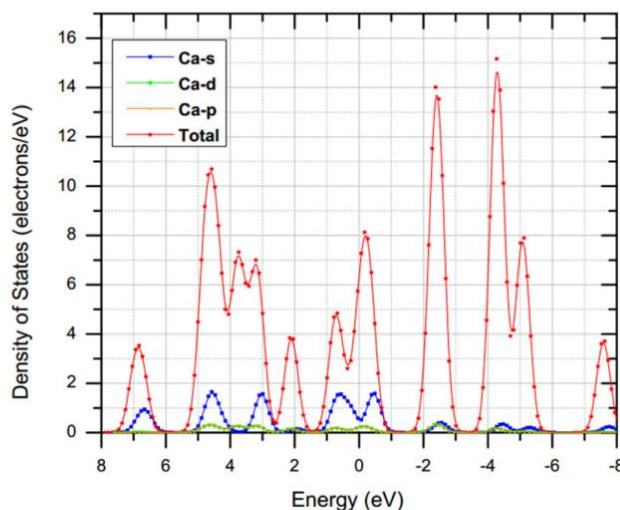


FIGURE 3. Ca-carbyne complex. The partial DOS of carbyne is presented by red line. The partial DOS of 4s, 4p and 3d Ca atom is presented by blue, orange and green lines respectively.

$$E_{ave} = \frac{[E(\text{Ca C}_{12}) + nE(\text{H}_2) - E(\text{Ca C}_{12} - n\text{H}_2)]}{n} \quad (2)$$

where  $E(\text{Ca C}_{12})$  and  $E(\text{H}_2)$  are the total energies of the complex CaC<sub>12</sub> and of an isolated H<sub>2</sub> molecule, respectively. The  $E(\text{Ca C}_{12} - n\text{H}_2)$  is the total energy of the system with  $n$  molecules adsorbed on the doped complex.

The adsorption energy of the  $n$ -th of H<sub>2</sub> molecule is calculated using Eq. 3 [6,15,16,23].

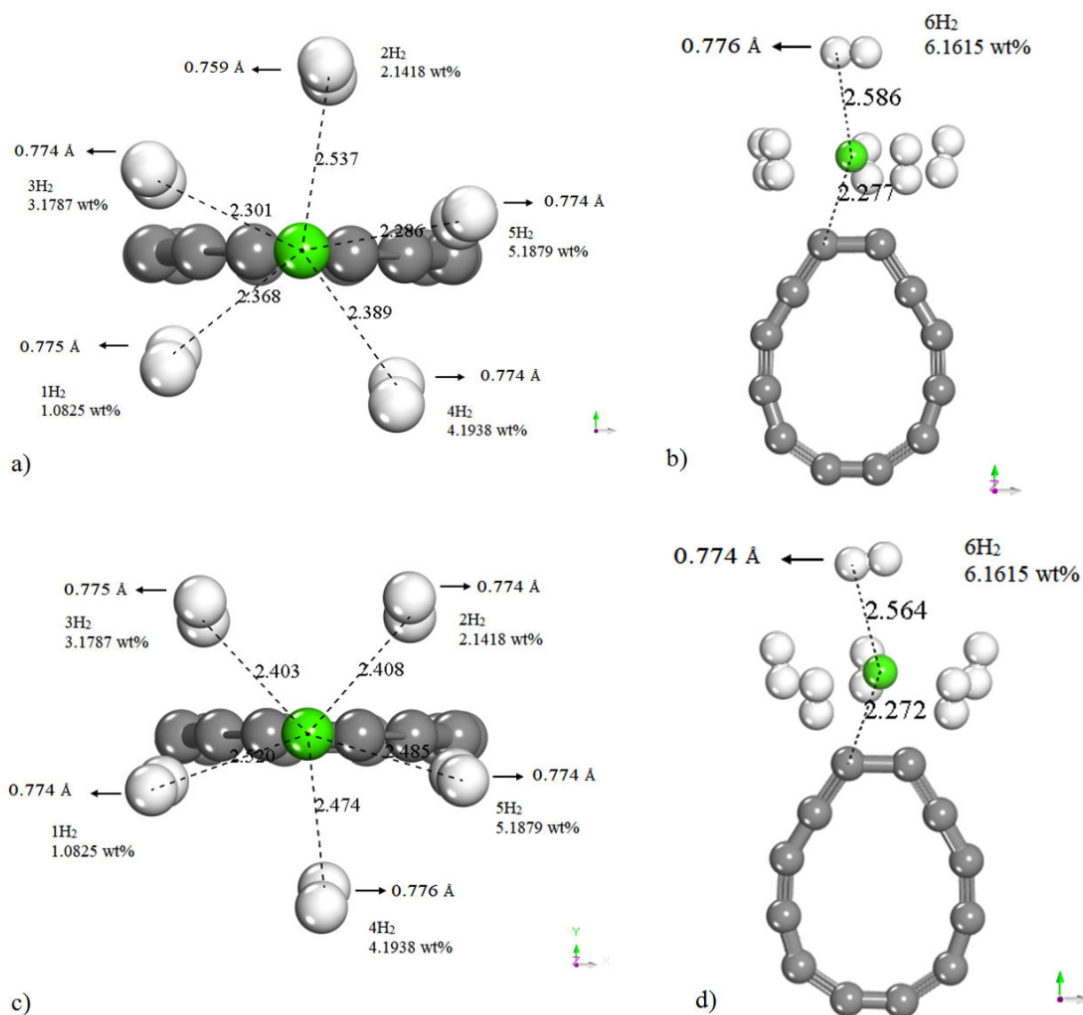
$$E_{ad} = E(\text{Ca C}_{12} + (n-1)\text{H}_2) + E(\text{H}_2) - E(\text{Ca C}_{12}) + nE(\text{H}_2) \quad (3)$$

where  $E(\text{Ca C}_{12} + (n-1)\text{H}_2)$  is the total energy of the CaC<sub>12</sub> system with  $(n-1)$ H<sub>2</sub> molecules adsorbed on the decorated



TABLE I. Total energy DFT-GGA-PW91 and DFT-GGA-PBE (Grimme) (Ha), Average Energy ( $E_{ave}$ ) per H<sub>2</sub> molecule (eV) and Adsorption Energy ( $E_{ad}$ ) of the  $n$ th H<sub>2</sub> molecule in a CaC<sub>12</sub> -  $n$ H<sub>2</sub> system (eV), and weight percent (%wt) of CaC<sub>12</sub> -  $n$ H<sub>2</sub> system.

System	Total Energy (Ha)	Total Energy (Ha)	$E_{ave}$ and $E_{ad}$ per H <sub>2</sub>		%wt
	GGA-PW91	GGA-PBE (Grimme)	GGA-PW91	GGA-PBE-Grimme	
			(eV)		
H <sub>2</sub>	-1.170096	-1.166029	—	—	—
Ca	-677.562931	-677.355188	—	—	—
CaC <sub>12</sub>	-1134.496685	-1133.868382	—	—	—
CaC <sub>12</sub> -H <sub>2</sub>	-1135.67364	-1135.050485	(0.186)-(0.186)	(0.437)-(0.437)	1.0825
CaC <sub>12</sub> -2H <sub>2</sub>	-1136.850879	-1136.224976	(0.190)-(0.194)	(0.333)-(0.230)	2.1418
CaC <sub>12</sub> -3H <sub>2</sub>	-1138.02861	-1137.399998	(0.196)-(0.207)	(0.304)-(0.244)	3.1787
CaC <sub>12</sub> -4H <sub>2</sub>	-1139.204782	-1138.575493	(0.188)-(0.165)	(0.292)-(0.257)	4.1938
CaC <sub>12</sub> -5H <sub>2</sub>	-1140.381165	-1139.750244	(0.185)-(0.171)	(0.281)-(0.237)	5.1879
CaC <sub>12</sub> -6H <sub>2</sub>	-1141.558532	-1140.924903	(0.187)-(0.197)	(0.273)-(0.234)	6.1615


 FIGURE 4. Geometry optimization scheme for the CaC<sub>12</sub> -  $n$ H<sub>2</sub>, with  $n = 1 - 6$  H<sub>2</sub> molecules adsorbed onto the doped complex CaC<sub>12</sub>. a, b) It shows the hydrogen adsorption on DFT-GGA-PW91 levels of theory. c, d) It shows the hydrogen adsorption on DFT-GGA-PBE levels of theory. The form of placement of the H<sub>2</sub> molecules in the doped complex is observed, the gray atoms are equal to the carbon atoms, the white atoms comprise the H<sub>2</sub> molecules and the green atom corresponds to the decoration Ca atom.

complex. The information of the optimized structures of  $\text{CaC}_{12} - n\text{H}_2$ , for  $n = 1 - 6$   $\text{H}_2$  molecules, is shown in Table I.

To examine the hydrogen adsorption on the doped complex, more than 10 different configurations were simulated in the formation of  $\text{H}_2$  molecules (linear and circular), thereby obtaining a formation at the time of reaching the six  $\text{H}_2$  molecules. It was observed that the  $\text{H}_2$  molecules tend to stay around the Ca atom, thereby obtaining a stable system ( $\text{CaC}_{12}-6\text{H}_2$ ). In Fig. 4, it is clearly illustrated how the process of adding molecules to the doped complex is performed by placing one by one up to a maximum of six  $\text{H}_2$  molecules; we show the first five  $\text{H}_2$  molecules tend to be adsorbed around the Ca atom and the sixth  $\text{H}_2$  molecule is adsorbed on top of the Ca atom.

The first  $\text{H}_2$  molecule is adsorbed with an energy of  $E_{ave} = 0.1866$  eV/ $\text{H}_2$  and  $E_{ad} = 0.1867$  eV/ $\text{H}_2$  (PW91) on the doped complex, the average distance between  $\text{H}_2$  molecules to Ca atom is 2.4101 Å and the bond distance among hydrogen molecules changes from 0.774 Å to 0.776 Å, which is due to the interactions between positively charged Ca atom and  $\text{H}_2$  molecules. When the third  $\text{H}_2$  molecule is adsorbed on decorated complex, the adsorption energy is 0.1962 eV/ $\text{H}_2$ , this value shows an increase of 5.14 % respect to the first  $\text{H}_2$  molecule that is adsorbed on the doped complex. The additional  $\text{H}_2$  molecules are maintained with an energy of 0.18 eV/ $\text{H}_2$ . The hydrogen storage capacity obtained in this study is 6.1615 wt% as seen in Table I, with an average energy of 0.1890 eV/ $\text{H}_2$  and adsorption energy of 0.1871 eV/ $\text{H}_2$  for the calculations with GGA-PW91 functional.

To account for the dispersion (van der Waals) interactions which are not included in GGA-PW91 functional used, we also carry out calculations using the DFT-D method of Grimme [34] with its default force-field parameters as implemented in Dmol<sup>3</sup>, where Grimme's empirical correction scheme for common density functionals has been applied successfully to many chemical problems including molecular hydrogen [2,3,15,14]. It can be seen that the first  $\text{H}_2$  molecule is adsorbed with an energy of  $E_{ave} = 0.4373$  eV/ $\text{H}_2$  and  $E_{ad} = 0.4374$  eV/ $\text{H}_2$  on the doped complex calculated from Eqs. 2 and 3. The average distance between  $\text{H}_2$  molecules to Ca atom is 2.4756 Å and the bond distance among hydrogen molecules changes from 0.774 Å to 0.776 Å.

When the second  $\text{H}_2$  molecule is adsorbed on the doped complex, it presents a decrease of 31% with respect to the first  $\text{H}_2$  molecule resulting in an energy of 0.3338 eV/ $\text{H}_2$ . The following added molecules to doped complex presents an average decrease of 5.49% respect to the second molecule. Having thus an average energy of 0.3204 eV/ $\text{H}_2$ , and an average adsorption of 0.2736 eV/ $\text{H}_2$ , higher energies than the calculations with GGA-PW91. The hydrogen storage capacity obtained in this study is the same as for the results with PW91 (1.0825 to 6.1515) %wt (Table I). Thus, PW91 results can be taken as lower bounds for hydrogen storage energies whereas DFT-D results can be taken as higher bounds since

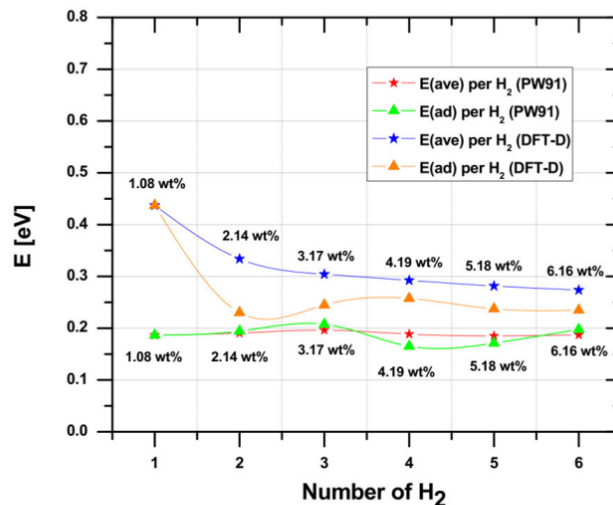


FIGURE 5. PW91 results taken as lower bounds and DFT-D results as higher bounds for hydrogen energies calculated from Eqs. 2 and 3 and weight percentage for all  $\text{H}_2$  molecules adsorbed to the complex doped.

TABLE II. HOMO-LUMO energy difference or gap ( $\Delta$ ) of  $\text{CaC}_{12}$  and  $\text{CaC}_{12} - n\text{H}_2$ ,  $n = 1 - 6$  system in eV.

System	HOMO (eV)	LUMO (eV)	( $\Delta$ )
$\text{CaC}_{12}$	-4.360	-4.124	0.236
$\text{CaC}_{12}-\text{H}_2$	-4.248	-3.705	0.543
$\text{CaC}_{12}-2\text{H}_2$	-4.249	-3.714	0.535
$\text{CaC}_{12}-3\text{H}_2$	-4.258	-3.740	0.518
$\text{CaC}_{12}-4\text{H}_2$	-4.265	-3.758	0.507
$\text{CaC}_{12}-5\text{H}_2$	-4.273	-3.786	0.487
$\text{CaC}_{12}-6\text{H}_2$	-4.279	-3.807	0.472

they present better energies in the desirable range of 0.2 to 0.6 eV [14,15,17] for the hydrogen storage at ambient conditions as can be seen in Fig. 5.

Compared with results in the literature, some researches [15,18] obtain 0.24 to 0.07 eV as the range of binding energies for carbyne chains and 0.113 to 0.161 eV for the case of  $\text{B}_{80}$  decorated with calcium atoms, being in a range  $< 0.25$  eV, making this system ( $\text{CaC}_{12}-6\text{H}_2$ ) a good candidate for hydrogen storage since it has energies greater than 0.25 eV per  $\text{H}_2$  only for calculations with DFT-D Grimme.

We performed the HOMO-LUMO spatial distribution analysis for the  $\text{CaC}_{12}$  and  $\text{CaC}_{12}-6\text{H}_2$  systems shown in Fig. 6a,b, respectively. Blue lobes display positive values and yellow lobes negative values of the wave function. For  $\text{CaC}_{12}$  system (Fig. 6a) the distribution of electron density HOMO is on the single carbon bonds, the Ca atom is placed in front of the positive lobe since in this region there is an electron pair that can more easily yield or lose the carbyne molecule. The LUMO distribution can be seen to be located on the triple bonds, place of lower energy orbitals that are empty.

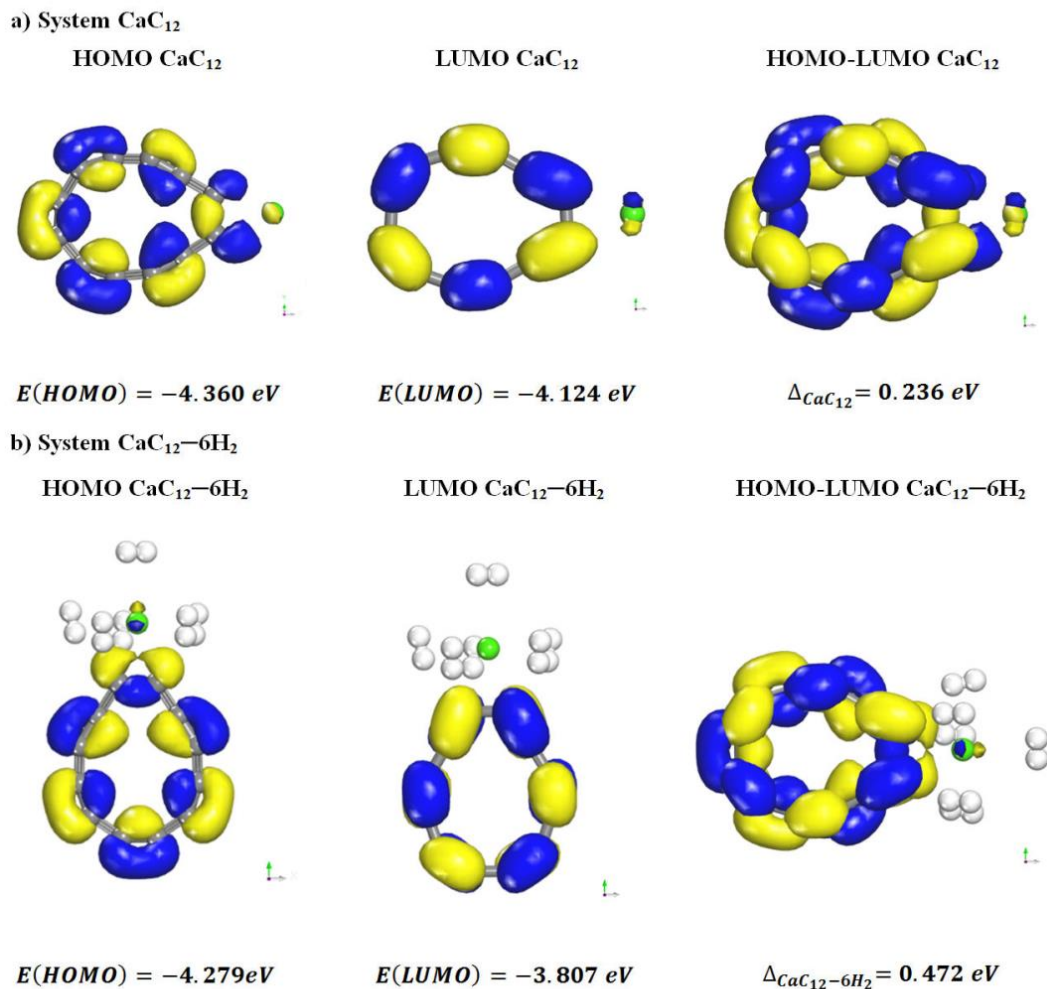


FIGURE 6. HOMO-LUMO spatial distribution analysis for CaC<sub>12</sub> and CaC<sub>12</sub>-6H<sub>2</sub> systems, blue lobes display positive values and yellow lobes negative values of the wave function. a) CaC<sub>12</sub> system with an energy difference  $\Delta_{\text{CaC}_{12}} = 0.236 \text{ eV}$ . b) CaC<sub>12</sub>-6H<sub>2</sub> system with an energy difference of  $\Delta_{\text{CaC}_{12}} - 6\text{H}_2 = 0.472 \text{ eV}$ .

TABLE III. Mulliken population analysis of CaC<sub>12</sub> and CaC<sub>12</sub> - nH<sub>2</sub> with n = (1 - 6) system.

System	Mulliken charge (e)		
	C (atom)	Ca (atom)	H (atom average)
CaC <sub>12</sub>	C1-0.399 C2 -0.399	0.956	—
CaC <sub>12</sub> -H <sub>2</sub>	C1- -0.405 C2 0.042	1.072	-0.078
CaC <sub>12</sub> -2H <sub>2</sub>	C1-0.403 C2 0.044	1.124	-0.078
CaC <sub>12</sub> -3H <sub>2</sub>	C1-0.409 C2 0.041	1.113	-0.091
CaC <sub>12</sub> -4H <sub>2</sub>	C1-0.416 C2 0.044	1.158	-0.090
CaC <sub>12</sub> -5H <sub>2</sub>	C1-0.406 C2 0.043	1.172	-0.090
CaC <sub>12</sub> -6H <sub>2</sub>	C1-0.408 C1-0.040	1.106	-0.081

Calculations of energy difference HOMO-LUMO or gap ( $\Delta$ ) for the CaC<sub>12</sub> - nH<sub>2</sub> system, are summarized in Table II. It is observed that values of energy difference for the doped complex with 1 to 3 H<sub>2</sub> molecules give an average of 0.532 eV. Therefore, a higher than the latter is required to adsorb on the doped complex. Otherwise, for the doped complex with 4 to 6 hydrogen molecules, the average energy difference is 0.488 eV. This indicates that for the latter systems is relatively easier for adsorbing molecules to the doped complex. Likewise, the average energy difference HOMO-LUMO for CaC<sub>12</sub>-nH<sub>2</sub> system is 0.5103 eV. Comparing this value with the binding energies of Table I, we have that the energy difference HOMO-LUMO is greater than adsorption energy for the doped complex with one to six H<sub>2</sub> molecules. This confirms the stability of the CaC<sub>12</sub> system, providing a good physisorption alternative for hydrogen storage.

Mulliken population analysis is summarized in Table III, where we clearly observe the atomic charge +0.956e of Ca atom for CaC<sub>12</sub> system, coming out from electrons donation of 4s orbitals plus a very small fraction of 4p and 3d orbitals



of Ca atom, according to the graph PDOS vs Energy. This means that there is a charge transfer of the very high Ca atom to the nearest carbon atoms in the system. This calculation is in agreement with results obtained by Cruz-Torres *et al.* [23] where it can be observed that the atomic charge transfer of Ca atom into  $C_{12}$  system is  $+0.933e$ , having an overestimation of 2.46%, due to a lower number of carbon atoms in our system.

The whole  $CaC_{12} - nH_2$  system values with  $n \leq 6$   $H_2$  molecules are shown in Table III, where the average charge for Ca atom reaches a maximum value of  $+1.106e$  for six  $H_2$  molecules, while the average charge for hydrogen atoms is  $-0.081e$ , increasing 15.69% with respect to the doped complex without hydrogen molecules. This physisorption process for a maximum number of hydrogen molecules on carbyne doped with calcium atom is stable as previously found [15], and easy for charge transfer in a mobile application system.

Likewise, it can be observed that the atomic charge on carbon atoms 1 and 2 (Fig. 1b) is maintained at an average  $-0.4078e$  on C1 atom, and  $0.0423$  on C2 atom. Reaching a maximum value when 5  $H_2$  molecules are adsorbed in the  $CaC_{12}$  system, with a charge transfer value on Ca atom of  $+1.172e$ , with an increment of 81% with respect to the  $+1.085e$  of  $CaC_{120}-5H_2$  system [23], then the charge transfer decreases as the number of hydrogens increases. We also observe a decrease of 6.79% among  $CaC_{120}-5H_2$  and  $CaC_{120}-6H_2$  reported previously [23], in agreement with our study 5.96% among  $CaC_{120}-5H_2$  and  $CaC_{120}-6H_2$  reported by us. Then the addition of the sixth hydrogen molecule in a doped system proves a strong conservation charge transfer in the system.

Therefore, with the previous studies presented in this work, we can state that  $C_{12}$  carbyne molecule decorated with Ca atom can satisfactorily adsorb six  $H_2$  molecules by physisorption with an average energy of  $0.1903$  eV (PW91) and

$0.3204$  (DFT-D) corresponding to 6.16 %wt, this storage capacity meets the requirements established by US Department of Energy by the end of the year 2020.

## 4. Conclusions

In summary, we performed the analysis of Ca-carbyne complex and found the most stable configuration from  $C_{12}$  carbyne molecule and Ca atom adsorbed on its outer surface, using Materials Studio Dmol<sup>3</sup> program. First, the carbyne molecule used in this work correspond to polyyne type with alternation of triple ( $1.34 \text{ \AA}$ ) and single ( $1.24 \text{ \AA}$ ) bonds. Second, we studied the case of a single Ca atom adsorbed to the carbyne surface, and we calculate the binding energy of the  $CaC_{12}$  system, showing a value of  $2.95$  eV (PW91) and  $2.23$  eV(PBE) indicating that the system is strongly chemisorbed.

The results show that up to six  $H_2$  molecules are physisorbed by the Ca atom with an average energy of  $0.1890$  eV per  $H_2$  (PW91). The first five  $H_2$  molecules tend to adsorb around the Ca atom and the sixth  $H_2$  molecule is adsorbed on top of the Ca atom.

To account for the dispersion (van der Waals) interactions which are not included in GGA-PW91 functional used, we also carry out calculations using the DFT-D method of Grimme, obtaining an average energy of  $0.3204$  eV per  $H_2$ . Thus, PW91 results are taken as lower limits and DFT-D results are taken as higher bounds since they present better energies in the desirable range of  $0.2$  to  $0.6$  eV for hydrogen storage at ambient conditions.

The hydrogen storage capacity obtained in this study 6.16 wt% agrees with objectives established by the US Department of Energy (DOE), and satisfactorily meets the target set for the year 2020.

1. M. Kayanuma, U. Nagashima, H. Nishihara, T. Kyotani and H. Ogawa, *Chem. Phys. Lett.* **495** (2010) 251-255.
2. C. Li, J. Li, F. Wu, S. Li, J. Xia and L. Wang, *J. Phys. Chem* **115** (2011) 23221-23225.
3. S. Er, G. A. de Wijs and G. Brocks, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 7710-7714
4. P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 206-211.
5. S. Niaz, T. Manzoor and A. H. Pandith, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **50** (2015) 457-469.
6. F. J. Isidro-Ortega, J. H. Pacheco-Sánchez and L. A. Desales-Guzmán, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42** (2017) 30704-30717.
7. Hydrogen storage — department of energy, Energy.gov. 2018 [Online]. Available, <https://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> [Accessed 22 February 2018].
8. R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen and G. Wolf, *J. Power Sources* **159** (2006) 781-801.
9. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben, *Nature* **386** (1997) 377-379.
10. C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng and M. S. Dresselhaus, *Science* **286** (1999) 1127.
11. D. V. Schur *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* **27** (2002) 1063-1069.
12. Y. S. Nechaev, *J. Nano Res.* **12** (2010) 1-44.
13. S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine and G. Seifert, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** (2005) 10439-10444.
14. F. Li, C. Zhang, W. X. Ji and M. Zhao, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **252** (2015) 2072-2078.
15. P. B. Sorokin, H. Lee, L. Y. Antipina, A. K. Singh and B. I. Yakobson, *Nano Lett.* **11** (2011) 2660-2665.
16. J. Wang, Y. Du and L. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy* **41** (2016) 5276-5283.

17. H. Lee, J. Ihm, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Nano Lett.* **10** (2010) 793-798.
18. G. Wu, J. Wang, X. Zhang and L. Zhu, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 7052-7057.
19. H. Lee, J. Ihm, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Nano Lett.* **10** (2010) 793-798.
20. K. Gopalsamy and V. Subramanian, *Int. J. Hydrogen Energy* **39** (2014) 2549-2559.
21. A. K. Singh and B. I. Yakobson, *J. Mater. Sci.* **47** (2012) 7356-7366.
22. C. Ataca, E. Aktürk and S. Ciraci, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **79** (2009) 1-4.
23. A. Cruz-Torres, F. D. Castillo-Alvarado, J. Ortiz-López and J. S. Arellano, *Rev. Mex. Fis.* **59** (2013) 126-134.
24. X. L. Lei, G. Liu, M. S. Wu, B. Xu, C. Y. Ouyang and B. C. Pan, *Int. J. Hydrogen Energy* **39** (2014) 2142-2148.
25. M. Yoon, S. Yang, C. Hicke, E. Wang, D. Geohegan and Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 1-4.
26. Q. Sun, Q. Wang, P. Jena and Y. Kawazoe, *Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 14582-14583.
27. M. J. López, I. Cabria and J. A. Alonso, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 5081-5090.
28. Y. H. Hu, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **373** (2009) 3554-3557.
29. M. Liu, V. I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu and B. I. Yakobson, *ACS Nano* **7** (2013) 10075-10082.
30. B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 508-517.
31. B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 7756-7764.
32. J. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B* **45** (1992) 13244-13249.
33. J. Perdew and W. Yue, *Physical Review B* **33** (1986) 8800-8802.
34. B. R. Brooks *et al.*, *J. Comput. Chem.* **30** (2009) 1545-1614.
35. A. M. Sladkov, V. I. Kasatochkin, Y. P. Kudryavtsev and V. V. Korshak, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **17** (1968) 2560-2565.
36. R. B. Heimann, J. Kleiman and N. M. Salansky, *Nature* **306** (1983) 164-167.
37. P. Atkins, J. De Paula and R. Friedman, *Physical chemistry*, Oxford University Press, (Oxford, 1st edn. 2014).



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

# Hydrogen storage in Ca-decorated carbyne C<sub>10</sub>-ring on either D<sub>nh</sub> or D<sub>(n/2)h</sub> symmetry. DFT study

Luis A. Desales-Guzmán<sup>\*</sup>, Juan H. Pacheco-Sánchez, Frank J. Isidro-Ortega, Karen De la Mora-Zarco

División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec, 52149, Edo. Mex., Mexico

## HIGHLIGHTS

- Hydrogen storage on C<sub>10</sub>-ring (cumulene/polyene) decorated with Ca atoms, has been evaluated using DFT calculations.
- The binding energy of adsorbed Ca atoms (~2.3 eV (PW91) and ~2.1 eV (PBE)) avoids metal clustering.
- CaC<sub>10</sub> complex stores 8.09 wt% H<sub>2</sub> with an average binding energy of ~0.2 eV/H<sub>2</sub>.
- Equilibrium pressure for CaC<sub>10</sub>-7H<sub>2</sub> system (18–37 MPa), by means of adsorption isothermal calculations.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 3 September 2019

Received in revised form

6 November 2019

Accepted 20 December 2019

Available online 10 January 2020

### Keywords:

Carbyne

Hydrogen storage

Calcium-decorated

Binding energy

Physisorption

## ABSTRACT

We computationally investigate the hydrogen storage properties of carbyne C<sub>10</sub>-ring structure on either D<sub>nh</sub> or D<sub>(n/2)h</sub> symmetry decorated with calcium (Ca) atoms adsorbed on its outer surface. The calculations are carried out on DFT-GGA-PW91 and DFT-GGA-PBE levels of theory as implemented in Biovia Materials Studio modeling and simulation software. To account for van der Waals interactions we also carried out calculations using DFT-D method of Grimme. Dmol<sup>3</sup> is used to calculate total energies, HOMO-LUMO electronic charge density, Mulliken population analysis, and electrostatic potential fitting charges (ESP). Based on these results: i) the average binding energy of Ca atom doping to C<sub>10</sub>-ring is ~2.3 eV (PW91) and ~2.1 eV (PBE). ii) Up to seven H<sub>2</sub> molecules per Ca atom can be physically adsorbed with an average energy of ~0.2 eV per H<sub>2</sub> molecule. iii) This physisorption leads to 8.09 wt percentage (wt. %) for the gravimetric storage capacity. According to these results, calcium-decorated carbyne C<sub>10</sub>-ring structure is excellent candidate for hydrogen storage at ambient conditions with application to fuel cells.

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

## Introduction

Our goal here is to study the hydrogen storage properties in carbyne C<sub>10</sub>-ring structure at either D<sub>nh</sub> or D<sub>(n/2)h</sub> symmetry, decorated with Ca atoms, by DFT calculations. Many theoretical studies about interactions between carbon-based

nanomaterials and hydrogen molecules provide information regarding storage capacity of certain materials. This paper mainly deals with adsorption energies for hydrogen interaction with CaC<sub>10</sub> system for assessing its use as hydrogen storage material.

As known, hydrogen is a clean energy fuel that promises in decreasing our dependence on fossil fuels and combat to

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail address: [ldesales@toluca.tecnm.mx](mailto:ldesales@toluca.tecnm.mx) (L.A. Desales-Guzmán).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.151>

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

global warming [1]. Nevertheless, production, storage, and transport limit the applications of hydrogen as fuel for mobile applications. Therefore, several attempts have been made to design and develop new materials for hydrogen storage [2]. Among various hydrogen storage materials, the family of carbon-based nanomaterials such as activated carbons [3,4], fullerenes [5–7], graphene [5], and nanotubes [5,6,8–10] are regarded as one of the most promising materials for hydrogen storage because of their large surface area, low density and high structural stability [5,11,12]. However, the H<sub>2</sub> binding energy with these pure nanomaterials is very weak (~0.05 eV per H<sub>2</sub> molecule), leading it to be only captured at liquid nitrogen temperature (i.e., below –196 °C), and the adsorbed molecules cannot remain attached at ambient temperature [11]. Based on previous findings, the US Department of Energy (DOE) has established a target for an ideal hydrogen storage material. The target value for gravimetric density of hydrogen molecule is 4.5–6.5 wt% for the year 2020 [13], and the optimal adsorption energy ( $E_{ad}$ ) per hydrogen molecule should be in the range of 0.2–0.4 eV for that purpose [11,12]. To achieve this target, metal adsorption has been intensively proposed to enhance the hydrogen storage capacity of carbon-based nanomaterials. The decorating atoms can be transition metals (TM) [14–18], alkaline metals (AM) [15,16,19–21], or alkaline earth metals (AEM) [22–28]. Each TM (Sc, Ti) or AEM (Ca, Sr) atom can bind up to six hydrogen molecules with an adsorption energy of ~0.2–0.6 [14–16,23–25]. Two disadvantages shown by TM over AEM are that they have: i) adsorption energies larger than required, then causing that not all hydrogen molecules are equally bonded, the first hydrogen molecules are in atomic form strongly chemisorbed, and the others are physisorbed in molecular form, (ii) tendency to aggregate on the surface of carbon-based materials due to high cohesive energy ( $\geq 4$ eV per atom). This means that the storage capacity cannot be carried out at a single operating temperature, and drastically reduce the hydrogen storage capacity. Therefore, metals with relatively small cohesive energy ( $\leq 2$ eV per atom) have a lower tendency to aggregate on the host material once they are deposited, and can retain hydrogen content after doping. Thus, Ca atom is expected to exhibit the most favorable hydrogen adsorption characteristic in terms of binding energy, and uptake capacity due to moderate cohesive energy 1.84 eV/atom [1,11,25,29].

In this work, we carried out DFT calculations on carbyne C<sub>10</sub>-ring structure decorated with Ca atoms to determine its capability for hydrogen storage. Carbyne is a carbon allotrope composed of *sp*-hybridized carbon atoms constituting the building unit of a possible third strong solid carbon allotrope, besides graphite and diamond [30–33]. The material has been proposed as a nanoelectronic material, as well as having a possible use for hydrogen storage [23,24,33]. Two carbyne structures can be defined with a finite length, which possess an equalized geometry (all double bonds, i.e., cumulene) or an alternative geometry (single/triple bonds, i.e., polyyne) [30–35]. The two structures display either metallic or semi-conducting character [35]. The C<sub>10</sub>-ring is a variation of linear carbon chains of carbyne, that might be obtained experimentally by laser vaporization of graphite [35–38]. Among carbon clusters resulting from this technique (linear chains, rings, bowls, plates, and cages) in which carbyne has been

found the ring structures are relatively more stable compared to other configurations, and found among the primary precursors in the formation process of fullerenes and nanotubes [39,40]. The properties and stabilization of these ring C<sub>n</sub> vary: i) with the number of carbon atoms, depending on whether *n* is odd,  $n = 4N$  or  $n = 4N + 2$ , where *N* is a natural number and can be explained in terms of aromaticity, ii) with second-order Jahn-Teller distortions, and iii) with Peierls instability effects [30,31,37,39]. The structures reported by Torelli and Mitas [33] for the molecules with  $4N + 2$  carbon atoms with  $N = 2$  are evaluated to determine its capability for hydrogen storage and include three types of structures: i) cumulenic rings with all bond lengths and bond angles equal (D<sub>nh</sub> symmetry); or two distorted structures due to second-order Jahn-Teller distortion, ii) cumulenic rings with alternating bond angles, and bond lengths equal (D<sub>(n/2)h</sub> symmetry) and iii) acetylenic rings with alternating bond lengths, and bond angles equal (D<sub>(n/2)h</sub> symmetry) [37,39].

We found a good behavior of C<sub>10</sub>-rings at D<sub>nh</sub> and D<sub>(n/2)h</sub> symmetries as an adsorbent material of hydrogen through a dopant metal agent as calcium atom. The adsorption energy between C<sub>10</sub>-rings and dopant agents corresponds to chemisorption; however, according to the process of gas adsorption on a solid surface, we clearly found physisorption between dopant-metal in carbyne and hydrogen molecules. The results show that up to seven hydrogen molecules are physisorbed by calcium atom with an average adsorption energy of 0.2 eV per H<sub>2</sub> for hydrogen storage at ambient conditions, and hydrogen storage capability of 8.09 wt%, making this molecule a suitable candidate to meet requirements established by DOE.

## Calculation method

In this work, DFT calculations are carried out in the carbyne C<sub>10</sub>-ring structure at either D<sub>nh</sub> or D<sub>(n/2)h</sub> symmetry [37,39] decorated with Ca atom using Biovia Materials Studio Dmol<sup>3</sup> software [41,42] to determine its capability of hydrogen storage. To calculate the adsorption energies, the generalized gradient approximations GGA-PW91 [43,44] and GGA-PBE [45] functionals for spin unrestricted were used. The interaction energies between hydrogen molecules with one C<sub>10</sub>-ring are calculated by means of a set of double numerical plus polarization basis (DNP). For occupied orbital, we consider two atomic orbitals in the basis set. For C and H atoms polarization functions are used: *d*-function and *p*-function, respectively. The employed basis set has the advantage to be equivalent to the analytical basis set 6-31G\*\*. All presented geometry optimizations are obtained until the maximum forces are lower than 0.002 Ha/Å. Here the effect of van der Waals (vdW) interactions is included explicitly by using the empirical correction scheme of Grimme (DFT-D) for periodic systems [46]. Standard values of the dispersion coefficients C<sub>6</sub> (0.14, 1.75, and 10.80 J nm<sup>6</sup> mol<sup>-1</sup>, for H, C, and Ca, respectively), vdW radii (1.001, 1.452, and 1.474 Å), cutoff radius for pair interactions (30.0 Å), PBE global scaling factor S<sub>6</sub> (0.75), and damping factor *d* (20.0) have been used. We report both GGA-PW91 functional results and GGA-PBE with Grimme empirical correction scheme DFT-D method. In addition, the total energies, HOMO-LUMO electronic charge density, Mulliken

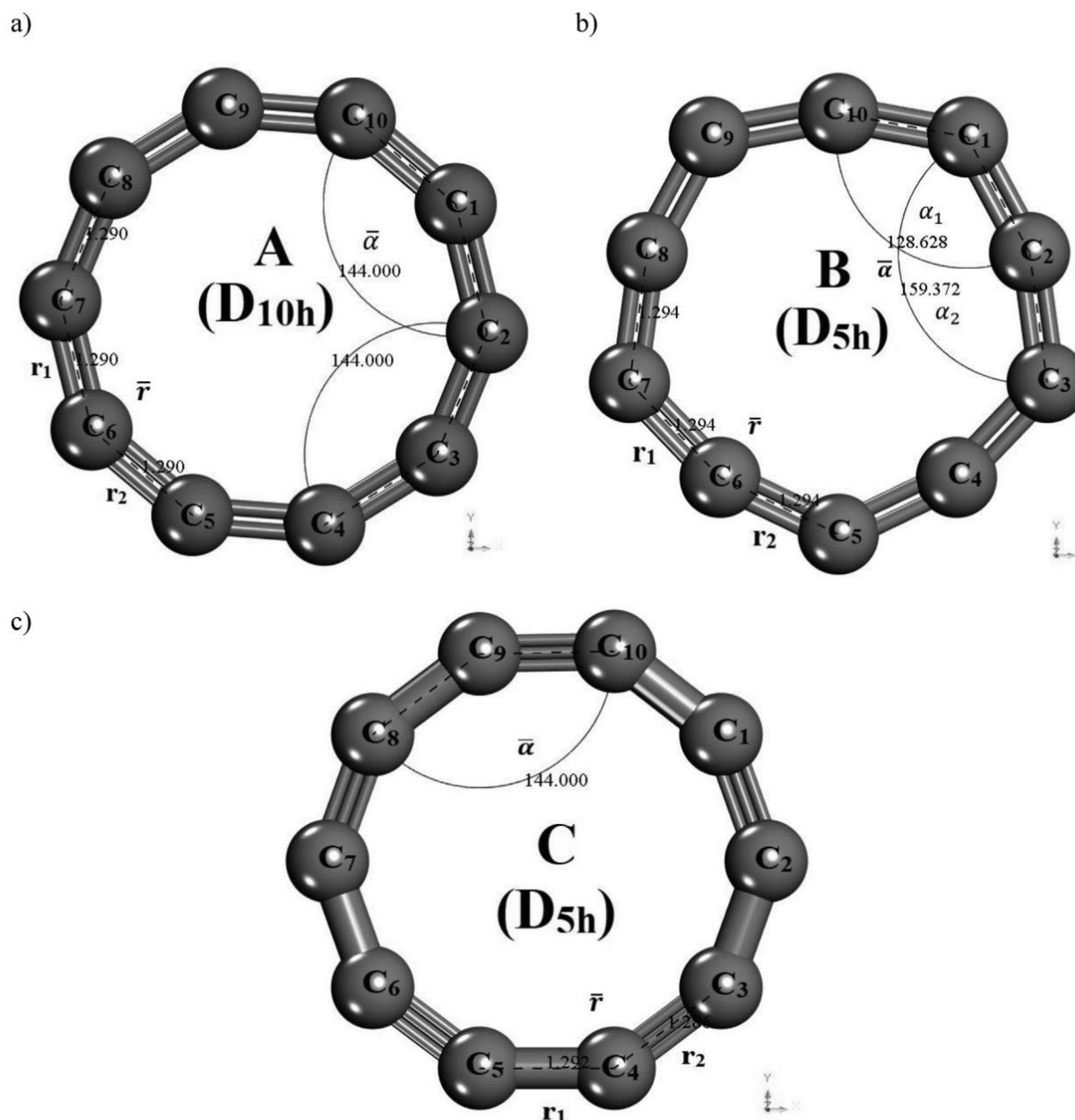


population analysis and electrostatic potential fitting charges (ESP) are calculated. Sorption Monte Carlo simulation of BIOVIA Materials Studio using Compass Forcefield and Metropolis method has been applied on a cell (15 Å per side and 90° per angle) containing our molecular hydrogen adsorbed on cumulene doped with calcium with the aim to build logarithmic adsorption isotherms.

## Results and discussion

We performed the analysis of Ca-carbyne complex and found the most stable configuration from C<sub>10</sub> carbyne

molecule and Ca atoms adsorbed on its outer surface. First, carbyne molecule has been theoretically predicted to be a stable structure, and it is possibly found in two phases: i) energetically favorable polyynic phase (–C≡C–)<sub>n</sub> with alternation of triple (1.24 Å) and single (1.34 Å) bonds by Peierls distortion, called α-carbyne, the most common case is acetylene (H–C≡C–H) [30,32,34] with an electronic configuration ((σ<sub>1s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>1s</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>(σ<sub>2s</sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2p<sub>x</sub></sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2p<sub>y</sub></sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>2p<sub>z</sub></sub>)<sup>2</sup>)<sub>n</sub> [24], and ii) cumulene-type (=C=C=)<sub>n</sub>, where all double bonds are equal (1.29 Å), as β-carbyne, the most common case is butatriene (CH<sub>2</sub>=C=C=CH<sub>2</sub>) [36] with an electronic configuration ((σ<sub>1s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>1s</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>(σ<sub>2s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>2s</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>(π<sub>2p<sub>x</sub></sub>)<sup>2</sup>(π<sub>2p<sub>y</sub></sub>)<sup>2</sup>)<sub>n</sub> [24]. Fig. 1 schematically shows the geometry optimization of



**Fig. 1** – Geometry optimization of carbyne C<sub>10</sub>-ring structure. a) Cumulene molecule with a full D<sub>nh</sub> symmetry (all bond lengths ( $r_1, r_2 = 1.29$  Å) and average bond angles equal ( $\alpha = 144^\circ$ ) around the ring); b) Cumulene molecule with a D<sub>(n/2)h</sub> symmetry (alternating bond angles ( $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$ ) and bond lengths equal (1.29 Å)); c) Polyynic (acetylenic) molecule with a D<sub>(n/2)h</sub> symmetry (alternating bond lengths ( $r = (r_1 + r_2)/2$ )) and bond angles equal ( $\alpha$ )).

carbyne  $C_{10}$ -ring, which corresponds to  $C_{4N+2}$  structures with  $N = 2$ ; the structure (a) corresponds to a structural transition state of cumulene molecule (A) with a full  $D_{nh}$  symmetry and the later distorted structures result in

Fig. 1(b and c) cumulenic (B) and acetylenic (C) molecules with a  $D_{(n/2)h}$  symmetry respectively, due to a second-order Jahn-Teller distortion with an overall energy gain [39]. The formation energies for the  $C_{10}$ -ring show values

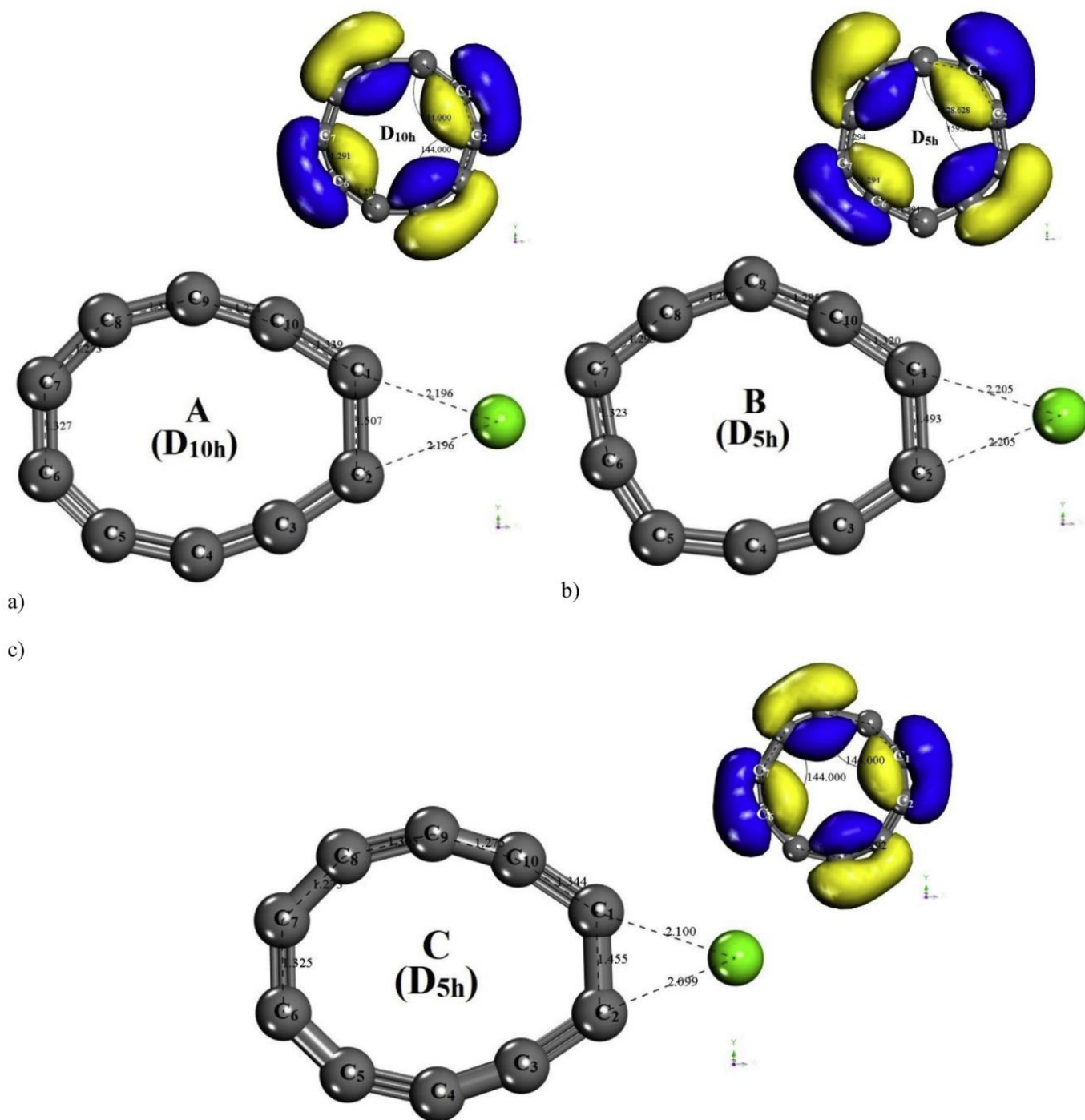


Fig. 2 – Geometry optimization of  $CaC_{10}$  system. The first two structures (a, b) correspond to cumulene molecule and the third to (c) polyyne molecule and tend to elongate the double and single bond to 1.507 Å, 1.493 Å, and 1.455 Å respectively. The double bonds  $C_1=C_2$  or  $C_6=C_7$  on cumulene and the single bond  $C_1-C_2$  or  $C_6-C_7$  on polyyne presents the major distribution of electron density HOMO (blue lobes as positive values of the wave function). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

**Table 1 – Binding energy  $E_b^{Ca}$  of Ca atoms added to the  $C_{10}$ -ring in small ( $\sim 3$  Å) and long ( $\sim 8$  Å) Ca–Ca distances around the outer surface of the carbyne molecule (eV) and the percentage decrease for the second Ca atom in the decorated complex.**

Symmetry	Functional	$E_b^{Ca}$ small distances ( $\sim 3$ Å) (eV)		$E_b^{Ca}$ long-distances ( $\sim 8$ Å) (eV)	
		1Ca	2Ca	1Ca	2Ca
A ( $D_{10h}$ )	GGA-PW91	2.58	2.33	2.58	1.95
	(%)	10.72%		32.30%	
	GGA-PBE	2.33	1.99	2.33	1.86
	(%)	17.08%		25.26%	
B ( $D_{5h}$ )	GGA-PW91	2.2	2.28	2.2	1.89
	(%)	>3.63%		16.40%	
	GGA-PBE	1.96	1.86	1.96	1.46
	(%)	5.37%		34.25%	
C ( $D_{5h}$ )	GGA-PW91	2.25	2.16	2.25	1.86
	(%)	4.16%		20.96%	
	GGA-PBE	2.02	1.96	2.02	1.79
	(%)	3.06%		12.84%	

for the structures A ( $-380.683252$  Ha and  $-380.348976$  Ha), B ( $-380.698723$  Ha and  $-380.362153$  Ha) and C ( $-380.683680$  Ha and  $-380.358490$  Ha) with GGA-PW91 and GGA-PBE functionals, respectively. The cumulenic B structure is the most stable.

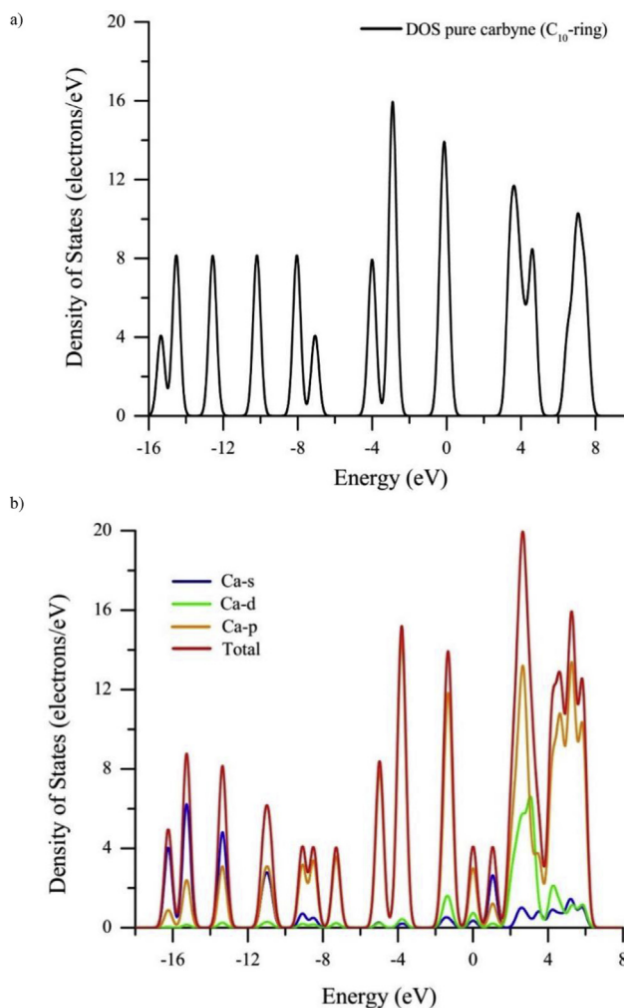
Second, we studied the case of a single Ca atom adsorbed to the carbyne surface separated at  $2.48$  Å and we analyze the stability of Ca-carbyne complex by evaluating the binding energy  $E_b^{Ca}$  of Ca atom with carbon ring from the following expression [1,15,19].

$$E_b^{Ca} = \frac{1}{x} [E_{C_{10}} + xE_{Ca} - E_{Ca_xC_{10}}] \quad (1)$$

where  $E_{C_{10}}$  is the total energy of carbyne molecule,  $E_{Ca}$  is the total energy per calcium atom and  $E_{Ca_xC_{10}}$  is the total energy of one carbyne molecule decorated with  $x$  Ca atoms.

The binding energy of  $CaC_{10}$  system shows values for the structures: A (2.58 eV and 2.33 eV), B (2.20 eV and 1.96 eV) and C (2.25 eV and 2.02 eV) with GGA-PW91 and GGA-PBE functionals, respectively; indicating that the system is strongly chemisorbed. The positive value of  $E_b^{Ca}$  means Ca-decorated carbyne molecule is thermodynamically stable. Moreover, our calculated  $E_b^{Ca}$  values are higher than those of fullerenes [1,26], graphene [27], carbon nanotubes [25], carbyne chains [23,24] and heterofullerenes ( $C_{48}B_{12}$ ) [1]. This indicates the potential of carbyne rings (cumulene and polyene) as a promising material for hydrogen storage. Therefore, the binding energy is much larger than the cohesive energy of Ca–Ca bond (1.84 eV), indicating that Ca atoms will be dispersed evenly on carbyne, instead of forming metal clusters [1,22–24]. As a note, the clustering or aggregation of dopants on substrate may result in dissociation of  $H_2$  molecules and reduction of hydrogen capacity [11]. Typical chemisorption values are above 155 kJ/mol (1.6 eV) [47], therefore the  $CaC_{10}$  system can be considered as a single unit to which we call decorated complex.

We found the optimal position of the Ca atom to be located in front of either double or single bonds for cumulene (A, B) and polyene (C) molecules respectively, which are zones with major electron density distribution HOMO. In another position (center of the cumulene/polyene molecule or in front of the carbon atoms), the Ca atom is less stable, besides disturbs the



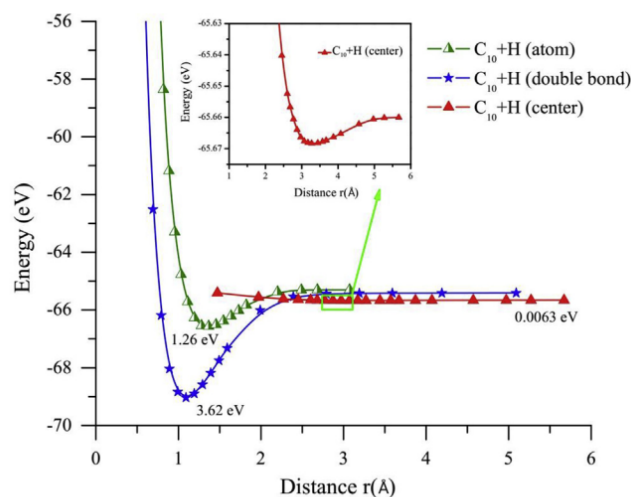
**Fig. 3 – a) Density of States (DOS) of pure carbyne  $C_{10}$ -ring at full  $D_{nh}$  symmetry. b) Ca-carbyne complex. The partial DOS of carbyne is presented by red line. The partial DOS of 4s, 4p, and 3d Ca atom is presented by blue, orange and green lines respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)**



$\pi$ -system creating high energy radical. As a note, only the double bonds in atoms  $C_1=C_2$  or  $C_6=C_7$  in the cumulene molecule (A, B) and the single bonds in atoms  $C_1-C_2$  or  $C_6-C_7$  presents the blue lobes (positive values of the wave function) are preferred zones for Ca atom since in this region there is an electron pair that can more easily yield or lose the carbyne molecule. Fig. 2 shows the geometry optimization of  $CaC_{10}$  complex, and how the Ca atom tend to elongate the double or single bond of the carbyne molecule to 1.507 Å (A), 1.493 Å (B) and 1.455 Å (C).

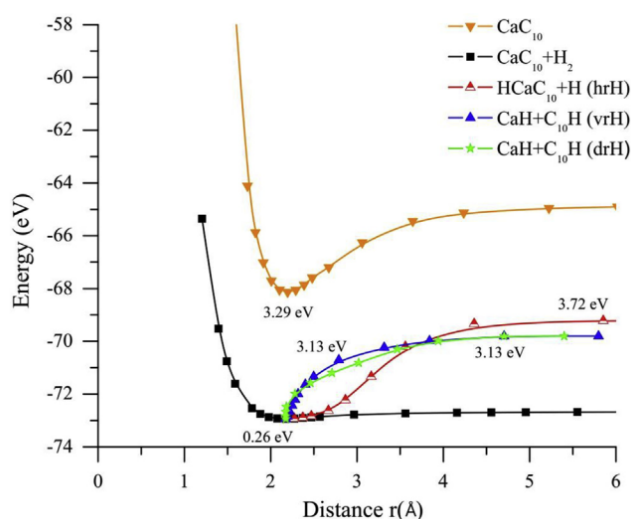
In case of a second Ca atom added to the  $C_{10}$ -ring, we tested two possibilities: small ( $\sim 3$  Å) and long ( $\sim 8$  Å) Ca–Ca distances around the outer surface of carbyne molecule. The binding energy decrease around 10.72% and 32.3% respect to the previous Ca atom added on this  $C_{10}$ -ring for short and long-distance, respectively in the cumulene molecule (A) for GGA-PW91 calculations. The results of Ca atoms added to  $C_{10}$ -ring are summarized in Table 1 for all structures (A–C). The binding energy values mean that the Ca atoms do not cluster on carbyne molecule. Literature shows that metals with small cohesive energy ( $\leq 2$  eV per atom) have a lower tendency to cluster on host material once they are deposited. For instance, Ca-decorated graphene [2], and carbon nanotubes [25] have lower binding energies 0.632 and 0.88 eV per Ca respectively, which are much lower than the Ca–Ca cluster cohesive energy of 1.84 eV [1,11,25,29]. As a result, the Ca atoms prefer to form clusters on the carbon nanostructure, which may significantly reduce the hydrogen storage. This is an important result as the most carbon-based materials with metal atoms suffer from clustering, detrimental for hydrogen storage capacity [11,15,22] (see Table 1). For the second Ca atom, after geometry optimization in small distances ( $\sim 3$  Å) the binding energy of the second Ca atom is larger than 1.86 eV and the bond lengths are in 4.5 Å; which in accordance with literature for the formation  $Ca_2$  and  $Ca_3$  show bond lengths of 4.2 Å and 3.93 Å respectively, causing the not formation of calcium clusters [29]. Nevertheless, the distortion in host material makes to be possible that a single Ca atom can be adsorbed on carbyne.

In addition, we analyze the binding mechanism of Ca atom on carbyne molecule (A) which corresponds to a structural transition state of cumulene molecule at full  $D_{nh}$  symmetry in this configuration. Fig. 3(a) shows the total density of states (DOS) for pure carbyne molecule  $C_{10}$ , and Fig. 3(b) shows the partial density of states (PDOS) for the  $CaC_{10}$ , aiming to further understanding the charge transfer, which indicates the existing numbers of states for each energy interval in the carbyne molecule at the moment of placing the Ca atom. The 4s orbitals of the Ca atom play the main role in bonding Ca to  $C_{10}$ . This makes Ca atom to donate the s electrons due to their relatively low ionization potentials which leads to delocalization of the orbitals (Fig. 3(b)). The strength of a metallic Ca-carbyne complex arises with the appearance of 3d and 4p orbitals of Ca atom also participating in bonding. There is a clear indication of charge transfer from s orbitals of Ca atom to carbyne  $\pi$ -system and from d orbitals of the carbyne  $\pi$ -system with Ca atom forming the donor-acceptor bond along with the shift of the Fermi level of the pure carbyne DOS. Electron transfer from Ca to cumulene or polyynes molecule results in a positive charge on Ca atom, A (+0.841e and +1.085e), B



**Fig. 4** – Potential energy curve calculations of a single point where the minimum corresponds to the dissociation energy of  $C_{10}+H$  in three different orientations: i) in front of the carbon atoms (green line with a bond strength 1.26 eV), ii) in front of double bonds (blue line with a bond strength 3.62 eV), and iii) center of the carbyne molecule (red line with a bond strength 0.0063 eV). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

(+0.876e and +1.055e), and C (+0.884e and +1.062e) for Mulliken population analysis and (ESP)-fitted charges respectively, as a net result of the electron donation from C to the



**Fig. 5** – Potential energy curve calculations of a single point where the minimum corresponds to the dissociation energy. i)  $CaC_{10}$  with a bond strength 3.29 eV, ii)  $CaC_{10}+H_2$  ( $H_2$  molecular form with bond strength 0.26 eV), and three different orientations where Ca atom with  $H_2$  molecular was attacked iii)  $HCaC_{10}+H$  (horizontal repulsive hydrogen) with a bond strength 3.72 eV, iv)  $CaH+C_{10}H$  (vertical repulsive hydrogen) with a bond strength 3.13 eV, and v)  $CaH+C_{10}H$  (diagonal repulsive hydrogen) with a bond strength 3.13 eV.

empty d orbitals of Ca and the back-donation from Ca s orbitals to C. This results are in agreement with literature, at carbyne chains (+0.64e) [23] and carbyne rings (+0.95e) [24] to estimate the effective charges on the Ca atoms.

Once obtained the carbyne molecules (A-C), we investigate a single H atom attached to C<sub>10</sub>-ring with an orientation in front of a carbon atom, double bond, and center of the carbyne molecule. Fig. 4 shows potential energy surfaces (PES) that provide the minimum (r, E) which corresponds to the equilibrium point after geometry optimization. The bond strength 1.26 eV indicates that dissociation energy for the formation of C<sub>10</sub>+H on the atom corresponds to physisorption. Then, there is a possibility of H attached to carbon atoms; however, there is no possibility of H<sub>2</sub> dissociation according to our new calculations (see Fig. 5) because this corresponds to chemisorption. The bond strength 3.62 eV corresponds to chemisorption; however, it is very difficult to attach H to the carbon atom because the velocity of H atom should be extremely high. The bond strength 0.0063 eV corresponds to very weak physisorption leading it to be only captured at liquid nitrogen temperature in accordance with literature [11]. This means that pure C<sub>10</sub>-ring is not a good candidate for hydrogen atoms to storage directly.

Fig. 5 shows that Ca atom does not dissociate single hydrogen molecules because the necessary energy is larger than 3eV. Only the H<sub>2</sub> molecular form might be adsorbed with desirable energy (0.2–0.4 eV) as we obtained in this paper. To build these PES we attacked the Ca atom with H<sub>2</sub> molecular hydrogen in three different orientations: i) horizontal repulsive hydrogen (hrH), ii) vertical repulsive hydrogen (vrH), and diagonal repulsive hydrogen (drH). The minimum energy in all of these PES is greater than 3 eV, then these values correspond to very high dissociation energy.

Once obtained CaC<sub>10</sub> system in equilibrium, we study the adsorption of H<sub>2</sub> molecules on the decorated complex. The H<sub>2</sub> molecules are added one by one over the Ca atom, reaching a maximum of seven H<sub>2</sub> molecules adsorbed on it. We calculate the average energy of nH<sub>2</sub> molecules adsorbed by CaC<sub>10</sub> complex using Eq. (2) [1,22–24].

$$E_{ave} = \frac{E_{(CaC_{10})} + nE_{(H_2)} - E_{(CaC_{10}-nH_2)}}{n} \quad (2)$$

where  $E_{(CaC_{10})}$  and  $E_{(H_2)}$  are the total energies of CaC<sub>10</sub> complex and an isolated H<sub>2</sub> molecule, respectively. The  $E_{(CaC_{10}-nH_2)}$  is the total energy of Ca<sub>x</sub>C<sub>10</sub> system with nH<sub>2</sub> molecules adsorbed on decorated complex.

The adsorption energy of the nth H<sub>2</sub> molecule is calculated using Eq. (3) [1,22–24].

$$E_{ad} = E_{(CaC_{10}+(n-1)H_2)} + E_{(H_2)} - E_{(CaC_{10}-nH_2)} \quad (3)$$

where  $E_{(CaC_{10}+(n-1)H_2)}$  is the total energy of the CaC<sub>10</sub> system with (n–1) H<sub>2</sub> molecules adsorbed on the decorated complex. The results of H<sub>2</sub> average energy and adsorption energy on the Ca-cumulene complex are summarized in Table 2.

To examine the hydrogen adsorption on the doped complex, more than 5 different configurations were simulated in the formation of H<sub>2</sub> molecules. It was observed that the H<sub>2</sub> molecules tend to stay around Ca atom, thereby obtaining a stable system (CaC<sub>10</sub>–7H<sub>2</sub>). In Fig. 6, it is clearly illustrated how the process of adding molecules to the doped complex is performed by placing one by one up to a maximum of seven H<sub>2</sub> molecules; we show the first six H<sub>2</sub> molecules tending to be adsorbed around Ca atom, and the seventh H<sub>2</sub> molecule is adsorbed on top of the Ca atom. The optimized structures of CaC<sub>10</sub>–nH<sub>2</sub>, for n = 1–7, at D<sub>nh</sub> and D<sub>(n/2)h</sub> symmetries is rather similar. Therefore, we only take the full D<sub>nh</sub> symmetry (A) structure as an example and present the seven H<sub>2</sub> molecules adsorbed on the doped complex. The first H<sub>2</sub> molecules are adsorbed on the doped complex with an average energy of  $E_{ave}$ =(0.2471 eV, 0.2232 eV and 0.2486 eV) per H<sub>2</sub> and adsorption energy of  $E_{ad}$ =(0.2471 eV, 0.2232 eV and 0.2486 eV) per H<sub>2</sub> (PW91); for cumulene (A, B) and polyynes (C) molecules respectively. To determine the relationship between the Ca–H<sub>2</sub> distance and the H<sub>2</sub> adsorption energy, it is known that when Ca–H<sub>2</sub> distances are less than 2.5 Å the adsorption energies are greater than 0.1 eV per H<sub>2</sub> [15,24]. Therefore, all the Ca–H<sub>2</sub> distances are in the range of 2.2–2.5 Å, and the H–H average bond lengths are 0.773 Å for all symmetries. The

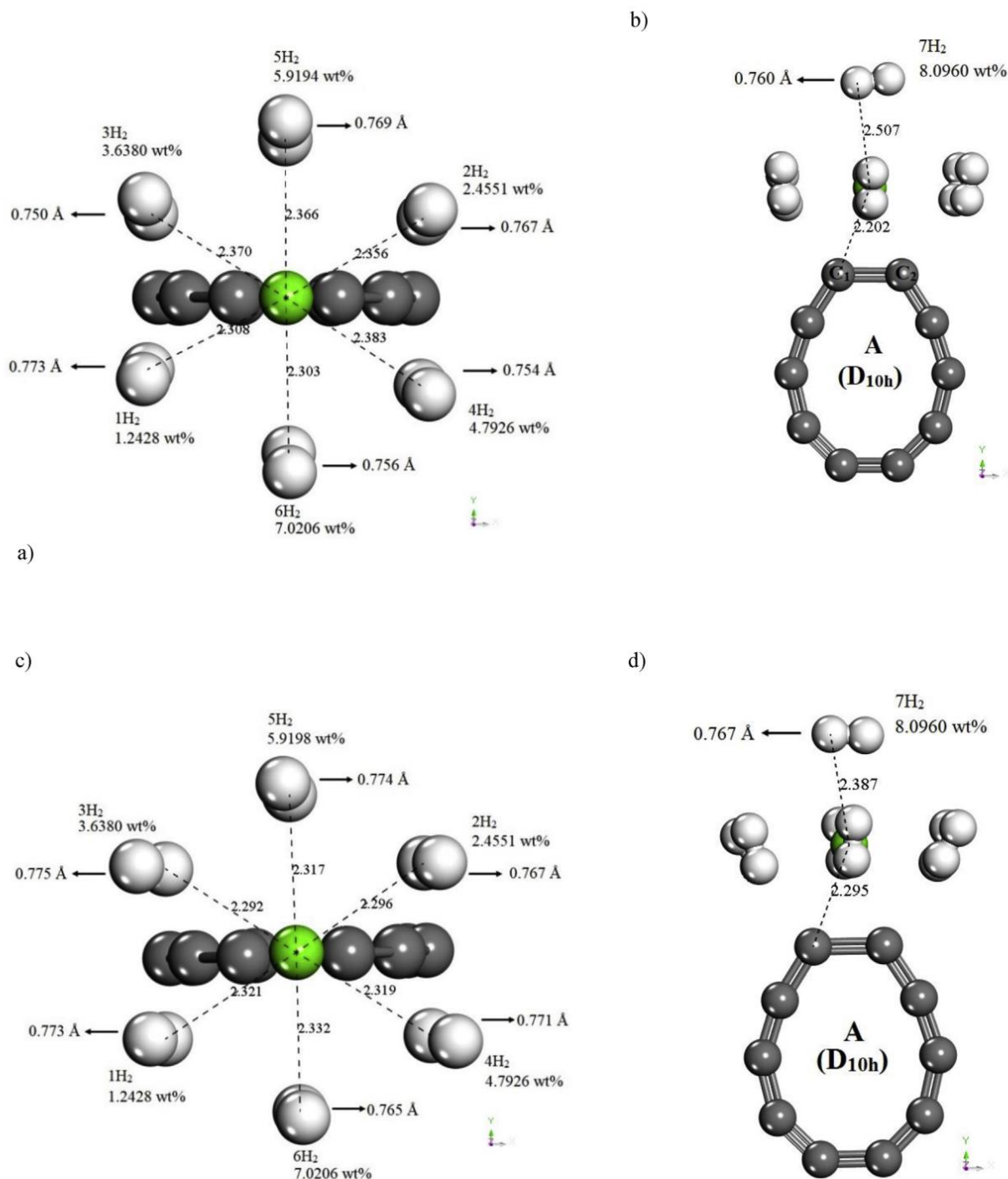
**Table 2 – Average Energy ( $E_{ave}$ ) per H<sub>2</sub> molecule (eV), Adsorption Energy ( $E_{ad}$ ) of the nth H<sub>2</sub> molecule in a CaC<sub>10</sub>–nH<sub>2</sub> system (eV), Binding Energy  $E_b^{Ca}$  of Ca-decorated carbyne with a single Ca atom and weight percent (wt. %) of CaC<sub>10</sub>–nH<sub>2</sub> system.**

Symmetry	Functional	Energy (eV)	$E_b^{Ca}$ (eV)	CaC <sub>10</sub> –nH <sub>2</sub> (eV)						
				1H <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub>	3H <sub>2</sub>	4H <sub>2</sub>	5H <sub>2</sub>	6H <sub>2</sub>	7H <sub>2</sub>
A (D <sub>10h</sub> )	GGA-PW91	$E_{ave}$	2.58	0.2471	0.2295	0.2307	0.2162	0.1996	0.1955	0.1732
		$E_{ad}$		0.2471	0.2119	0.2333	0.1724	0.1332	0.1754	0.039
	DFT-D	$E_{ave}$	2.33	0.2353	0.2518	0.2452	0.2411	0.2355	0.2320	0.2338
		$E_{ad}$		0.2353	0.2411	0.2319	0.2291	0.2131	0.2142	0.2447
B (D <sub>5h</sub> )	GGA-PW91	$E_{ave}$	2.20	0.2232	0.2143	0.2126	0.2047	0.2011	0.1941	0.1681
		$E_{ad}$		0.2232	0.2055	0.2091	0.1810	0.1867	0.1592	0.012
	DFT-D	$E_{ave}$	1.96	0.2671	0.2710	0.2648	0.2623	0.2585	0.2547	0.2491
		$E_{ad}$		0.2671	0.2748	0.2523	0.2548	0.2433	0.2356	0.2158
C (D <sub>5h</sub> )	GGA-PW91	$E_{ave}$	2.25	0.2486	0.2312	0.2176	0.2156	0.2128	0.2118	0.2106
		$E_{ad}$		0.2486	0.2137	0.1906	0.2096	0.2018	0.2063	0.2434
	DFT-D	$E_{ave}$	2.02	0.2644	0.2696	0.2639	0.2616	0.2579	0.2542	0.2487
		$E_{ad}$		0.2644	0.2748	0.2523	0.2548	0.2433	0.2356	0.2158
	wt. %	–	–	1.2428	2.4551	3.6380	4.7926	5.9194	7.0206	8.0960



hydrogen molecules bind to Ca atom via the Kubas interaction [48] which lies in between the strong chemical and weak physical binding. When the fifth and sixth  $H_2$  molecules are adsorbed on the doped complex, the average energy for the

cumulene molecule (A) are 0.1996 eV per  $H_2$  and 0.1995 eV per  $H_2$  and the binding energy are 0.1332 eV per  $H_2$  and 0.1754 eV per  $H_2$ , these values show an average decrease of 25.09% and 63.19% respect to the first  $H_2$  molecule adsorbed on the doped



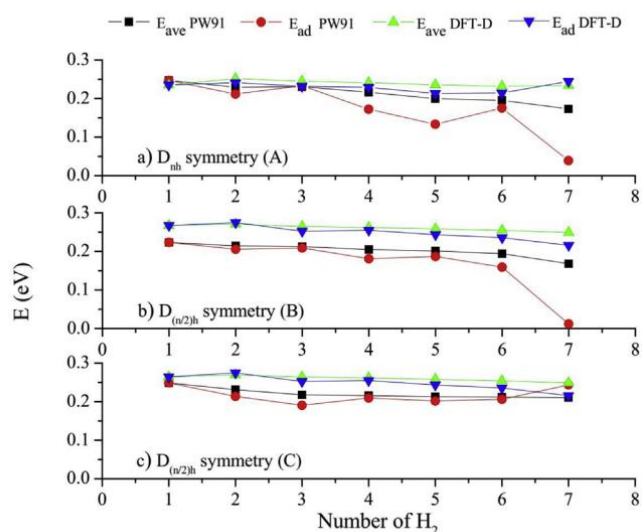
**Fig. 6** – Geometry optimization scheme for the  $CaC_{10-n}H_2$ , with  $n = 1-7H_2$  molecules adsorbed onto the doped complex. a, b) It shows the hydrogen adsorption on DFT-GGA-PW91 levels of theory at  $D_{nh}$  symmetry that corresponds to cumulene molecule. c, d) It shows the hydrogen adsorption on DFT-GGA-PBE with empirical correction scheme of Grimme (DFT-D) at  $D_{nh}$  symmetry. The form of placement of the  $H_2$  molecules in the doped complex is observed as: gray color for carbon atoms, white color comprises  $H_2$  molecules and green color corresponds to the decoration Ca atom. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

**Table 3 – Hydrogen storage capacity in several carbon materials at theoretical (DFT) and experimental calculations.**

System	Type of study	Dopants	Storage condition	(wt. %)	Ref.
Activated–NF–KOH	Experimental	–	298 K/20 MPa	0.1	[3]
Activated-MWCNT-KOH				0.2	
KUA1				0.5	
KUA5				3.2	
Activated–CNF–KOH				0.42	[4]
Graphene	Experimental	Pd	Ambient conditions/50 MPa	6.7	[18]
Heterofullerene (C <sub>48</sub> B <sub>12</sub> )	Theoretical (DFT)	Ca	5H <sub>2</sub> molecules are adsorbed at T < 150 K. 6H <sub>2</sub> molecules are desorbed at T ≥ 300 K.	7.1	[1]
α-B sheet	Theoretical (DFT)	Ca	300 K/10 MPa	8.72	[11]
Zigzag silicene nanoribbons (ZSiNRs)	Theoretical (DFT)	Ca	7H <sub>2</sub> molecules are adsorbed with an average energy of 0.265 eV H <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	6.17	[12]
Graphene with pyridinic-N defects	Theoretical (DFT)	Sc	4H <sub>2</sub> molecules are adsorbed at T < 300 K/5 MPa	2.8	[14]
B <sub>28</sub>	Theoretical (DFT)	Na	Average desorption temperature ~300 K/	7.99	[16]
		Ca	0.1 MPa	6.67	
		K		6.30	
		Mg		6.05	
		Y		5.99	
		Li		6.96	
		Li		6.78	[19]
Zeolite templated carbon (ZTC)	Theoretical (DFT)	Li	298 K/35 to 50 MPa	6.78	[19]
B-graphdiyne nanosheets (BGDY)	Theoretical (DFT)	Li	16H <sub>2</sub> molecules are adsorbed with an average energy of 0.17–0.40 eV H <sub>2</sub> <sup>-1</sup> at ambient temperature and 10 MPa.	14.29	[21]
		Na		11.11	
		K		9.10	
		Ca		8.99	
		Ca		9.6	[22]
Graphyne	Theoretical (DFT)	Ca	4H <sub>2</sub> molecules are adsorbed at 298 K/3 MPa	9.6	[22]
Carbyne	Theoretical (DFT)	Ca	4H <sub>2</sub> molecules are adsorbed at 300 K/5 MPa	8	[23]
Carbyne C <sub>12</sub> -ring	Theoretical (DFT)	Ca	6H <sub>2</sub> molecules are adsorbed with an average energy of 0.32 eV H <sub>2</sub> <sup>-1</sup> at room temperature and ambient pressure.	6.16	[24]
CNT	Theoretical (DFT)	Ca	6H <sub>2</sub> molecules are adsorbed with a binding energy of ~0.2 eV H <sub>2</sub> <sup>-1</sup> at room temperature and ambient pressure.	5	[25]
Fullerene C <sub>60</sub>	Theoretical (DFT)	Ca	5H <sub>2</sub> molecules are adsorbed with an average energy of ~0.2 eV. However, the binding energy of CaC <sub>60</sub> is 1.3 eV causing clustering.	8.4	[26]
B-graphene	Theoretical (DFT)	Ca	4H <sub>2</sub> molecules are adsorbed with an average energy of ~0.4 eV H <sub>2</sub> <sup>-1</sup> at ambient conditions.	8.38	[28]

complex. For the seventh H<sub>2</sub> molecule the binding energy drop to 0.039 eV per H<sub>2</sub> due to a repulsive interaction between the H<sub>2</sub> molecules, which makes possible that only six H<sub>2</sub> molecules are adsorbed on the doped complex. For the cumulene molecule (B) the average energy for the sixth H<sub>2</sub> molecule is 0.1941 eV per H<sub>2</sub> and the binding energy is 0.1592 eV per H<sub>2</sub>, these values show a decrease of 14.99% and 40.20% respect to the first H<sub>2</sub> molecule, making possible that until six H<sub>2</sub> molecules can be adsorbed on the doped complex, since the seventh H<sub>2</sub> molecule presents decrease on binding energy of 0.012 eV per H<sub>2</sub>. For the polyene molecule (C), the average energy for the seventh H<sub>2</sub> molecule is 0.2106 eV per H<sub>2</sub>, and the binding energy is 0.2434 eV per H<sub>2</sub>. These values show decrease of 18.04% and 2.13% respect to the first H<sub>2</sub> molecule, adsorbed on the doped complex which makes possible the adsorption of all seven H<sub>2</sub> molecules. The hydrogen storage capacity obtained in this study is 7.02 wt% for cumulene molecules (A, B) and 8.09 wt% for the polyene molecule (C) for calculations with GGA-PW91 functional (see Table 2).

To account for van der Waals interactions which are not included in GGA-PW91 functional, we also carry out



**Fig. 7 – PW91 results taken as lower bounds and DFT-D results as higher bounds for hydrogen energies calculated from Eqs. (2) and (3). a) D<sub>nh</sub> symmetry (A) cumulene molecule, b) D<sub>(n/2)h</sub> symmetry (B) cumulene molecule, and c) D<sub>(n/2)h</sub> symmetry (C) polyene molecule.**



**Table 4 – HOMO-LUMO energy difference or gap ( $\Delta$ ) of  $\text{CaC}_{10}$  and  $\text{CaC}_{10-n}\text{H}_2$ ,  $n = 1-7\text{H}_2$  molecules in eV with DFT-D calculations.**

System	$D_{nh}$ symmetry (A)			$D_{(n/2)h}$ symmetry (B)			$D_{(n/2)h}$ symmetry (C)		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	( $\Delta$ )	HOMO (eV)	LUMO (eV)	( $\Delta$ )	HOMO (eV)	LUMO (eV)	( $\Delta$ )
$\text{CaC}_{10}$	-3.948	-2.862	1.086	-4.041	-3.188	0.853	-4.036	-3.218	0.818
$\text{CaC}_{10}-\text{H}_2$	-4.011	-2.957	1.054	-4.031	-2.995	1.345	-4.093	-3.127	0.966
$\text{CaC}_{10}-2\text{H}_2$	-4.003	-2.821	1.182	-4.035	-2.830	1.205	-4.084	-2.996	1.088
$\text{CaC}_{10}-3\text{H}_2$	-4.002	-2.709	1.293	-4.063	-2.730	1.333	-4.112	-2.844	1.268
$\text{CaC}_{10}-4\text{H}_2$	-3.989	-2.628	1.361	-4.052	-2.680	1.372	-4.149	-2.805	1.344
$\text{CaC}_{10}-5\text{H}_2$	-4.036	-2.611	1.425	-4.110	-2.656	1.454	-4.130	-2.775	1.355
$\text{CaC}_{10}-6\text{H}_2$	-4.097	-2.681	1.416	-4.123	-2.340	1.783	-4.184	-2.761	1.423
$\text{CaC}_{10}-7\text{H}_2$	-4.138	-2.245	1.893	-4.142	-2.239	1.903	-4.201	-2.773	1.428

calculations using the DFT-D method of Grimme [46] with its default force-field parameters as implemented in Dmol<sup>3</sup>, where Grimme empirical correction scheme for common density functionals has been applied successfully to many chemical problems including molecular hydrogen [1,12,22,24]. It can be seen that the first H<sub>2</sub> molecules are adsorbed with an energy  $E_{ave}=(0.2353$  eV, 0.2671 eV and 0.2644 eV) per H<sub>2</sub> and  $E_{ad}=(0.2353$  eV, 0.2671 eV and 0.2644 eV) per H<sub>2</sub> on the doped complex; for cumulene (A, B) and polyynes (C) molecules, respectively.

The average distance between H<sub>2</sub> molecules and Ca atom is 2.32 Å, and the molecular hydrogen remains with 0.77 Å as bond length. When the second H<sub>2</sub> molecule is adsorbed on the doped complex, all present an increase up to 7% respect to the first H<sub>2</sub> molecule. The following added molecules to doped complex are maintained with an average energy  $E_{ave}=(0.2399$  eV, 0.26 eV and 0.2595 eV) per H<sub>2</sub> and adsorption energy  $E_{ad}=(0.2290$  eV, 0.2461 eV and 0.2461 eV) per H<sub>2</sub>, for cumulene molecule (A, B) and polyynes molecule (C) respectively. Therefore, in this study using DFT-D Grimme calculations we obtained better energies than GGA-PW91 calculations in two cases, and we conclude that Ca-carbyne complex can adsorb up to seven H<sub>2</sub> molecules (per Ca) with enough energy and amount of hydrogen for using it as a storage material. The hydrogen storage capacity obtained in this study is 8.09 wt % (Table 2).

This maximum hydrogen capacity is greater than the capacity ~6 wt % of the Ca-decorated carbyne (polyynes) [23,24], 7 wt % Ca-decorated boron heterofullerenes [1], ~5 wt % Ca-decorated carbon nanotubes [25] and other carbon or boron based-materials as shown in Table 3. Thus, PW91 results can be taken as lower bounds for hydrogen storage energies whereas DFT-D results can be taken as higher bounds since they present better energies in the desirable range 0.2–0.4 eV [11,12] for hydrogen storage at ambient conditions as seen in Fig. 7.

We performed calculations of energy difference HOMO-LUMO or gap ( $\Delta$ ) for the  $\text{CaC}_{10-n}\text{H}_2$  system with  $n = 1-7\text{H}_2$  molecules. These are summarized in Table 4. It is observed that values of energy difference for the doped complex are about 1.054–1.893 eV for cumulene molecule (A) at  $D_{nh}$  symmetry, 1.345–1.903 eV for cumulene molecule (B) at  $D_{(n/2)h}$  symmetry, and 0.966–1.428 eV for polyynes molecule (C) at  $D_{(n/2)h}$

symmetry, indicating that the doped complex are rather stable, providing a good physisorption alternative for hydrogen storage.

Mulliken population analysis and (ESP)-fitted charges for  $\text{CaC}_{10}$  and  $\text{CaC}_{10-n}\text{H}_2$  with  $n = 1-7\text{H}_2$  molecules are summarized in Table 5, where we clearly observe the positive charges on Ca atom. The values are in the range of +0.841e to +1.251e (Mulliken) and +1.085e to +1.136e (ESP) for cumulene molecule at  $D_{nh}$  symmetry, +0.876e to +1.578e (Mulliken), +1.055e to +1.147e (ESP) for cumulene molecule at  $D_{(n/2)h}$  symmetry and +0.884e to 1.106e (Mulliken), and +1.062e to +1.116e (ESP) for polyynes molecule at  $D_{(n/2)h}$  symmetry as a net result of electron donation from C<sub>10</sub> to the empty *d* orbitals of Ca, and the back-donation from Ca *s* orbitals to Ca (Fig. 3(b)). Average charges on H atoms for all symmetries are -0.090e for Mulliken charge analysis and -0.078e from (ESP)-fitted charge, indicating charge transfer from one H atom to another, which eventually induces a dipole moment on the H<sub>2</sub> molecules (Table 5).

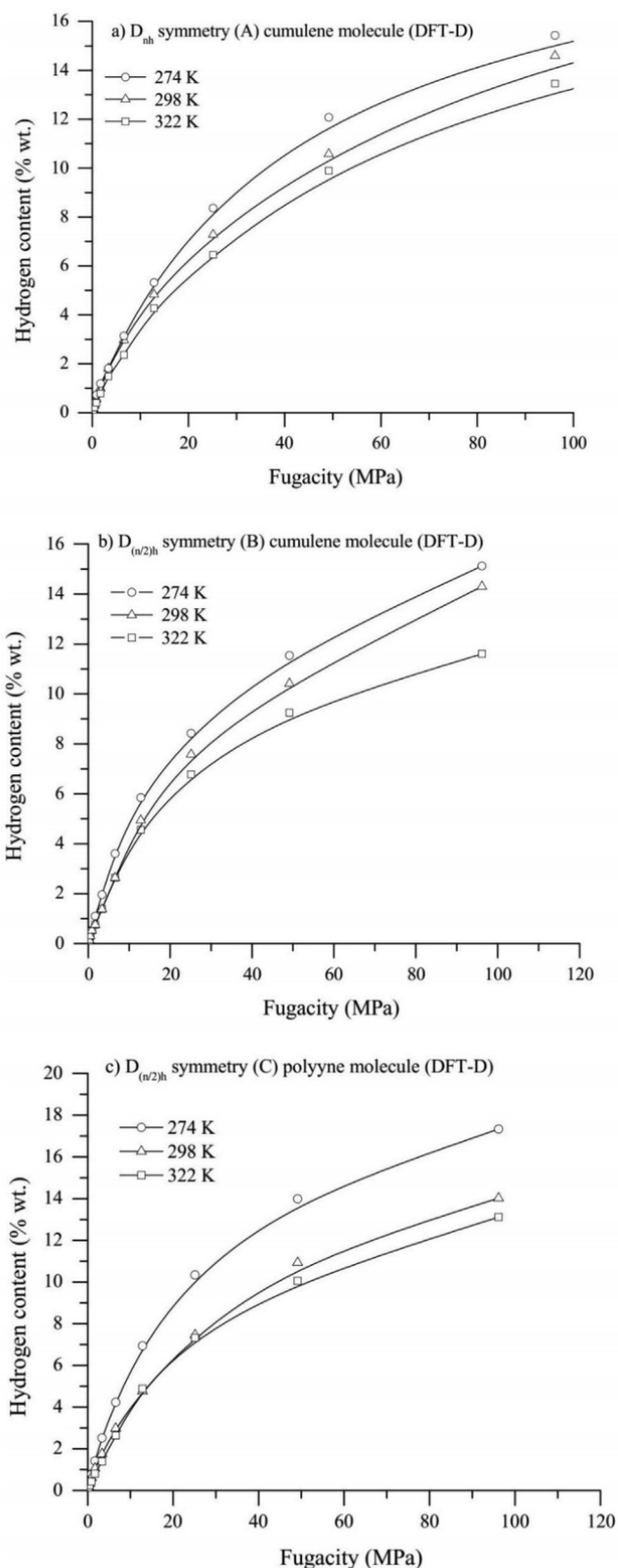
We calculated the isothermal curves at three different temperatures (274 K, 298 K, and 322 K) for the  $\text{CaC}_{10}-7\text{H}_2$  systems using Sorption program as described in the calculation method. We obtained the equilibrium pressure from fitting curve when we have 8.09 wt% in all structures (A, B) cumulene, and (C) polyynes molecule for DFT-D calculations since they present energies in the desirable range of 0.2–0.4 eV [11,12] and can adsorb until a seven H<sub>2</sub> molecules at ambient conditions. Therefore, the equilibrium pressure is in 18 MPa–37 MPa range as shown in Fig. 8. It is important to stress that at low pressures, the fugacity is indistinguishable from the pressure. The fugacity of a real gas is an effective partial pressure which replaces the mechanical partial pressure in an accurate computation of the chemical equilibrium constant. It is equal to the pressure of an ideal gas which has the same chemical potential as the real gas [49]. Our results agree with literature measurements [19,49].

Therefore, along with the previous studies presented in this work, we can state that carbyne C<sub>10</sub>-ring structure at  $D_{nh}$  and  $D_{(n/2)h}$  symmetry decorated with Ca atoms can satisfactorily adsorb seven H<sub>2</sub> molecules by physisorption, with an average energy of (0.2392 eV, 0.2630 eV and 0.2601 eV) per H<sub>2</sub>, and binding energy of (0.2299 eV, 0.2491 eV and 0.2487 eV) per H<sub>2</sub> for cumulene (A, B) and polyynes (C)

**Table 5 – Mulliken population analysis and (ESP)-fitted charges for  $\text{CaC}_{10}$  and  $\text{CaC}_{10-n}\text{H}_2$  with  $n = 1-7$   $\text{H}_2$  molecules at  $D_{nh}$  and  $D_{(n/2)h}$  symmetry. C, Ca and H correspond to average charge of carbon, calcium and hydrogen atoms respectively.**

System	Mulliken charges			ESP-fitted charges		
	C	Ca	H	C	Ca	H
<b><math>D_{nh}</math> symmetry (A) cumulene molecule</b>						
$\text{CaC}_{10}$	$\text{C}_1$ -0.206	0.841	–	$\text{C}_1$ -0.518	1.085	–
	$\text{C}_2$ -0.211			$\text{C}_2$ -0.536		
$\text{CaC}_{10}-\text{H}_2$	$\text{C}_1$ -0.150	0.965	-0.094	$\text{C}_1$ -0.848	1.115	-0.078
	$\text{C}_2$ -0.094			$\text{C}_2$ -0.099		
$\text{CaC}_{10}-2\text{H}_2$	$\text{C}_1$ -0.108	1.154	-0.094	$\text{C}_1$ -0.474	1.083	-0.078
	$\text{C}_2$ -0.124			$\text{C}_2$ -0.443		
$\text{CaC}_{10}-3\text{H}_2$	$\text{C}_1$ 0.104	1.289	-0.090	$\text{C}_1$ -0.447	1.054	-0.061
	$\text{C}_2$ 0.005			$\text{C}_2$ -0.447		
$\text{CaC}_{10}-4\text{H}_2$	$\text{C}_1$ -0.090	1.586	-0.094	$\text{C}_1$ -0.394	1.102	-0.061
	$\text{C}_2$ -0.090			$\text{C}_2$ -0.394		
$\text{CaC}_{10}-5\text{H}_2$	$\text{C}_1$ 0.104	1.226	-0.092	$\text{C}_1$ -0.601	1.113	-0.078
	$\text{C}_2$ 0.087			$\text{C}_2$ 0.184		
$\text{CaC}_{10}-6\text{H}_2$	$\text{C}_1$ 0.101	1.201	-0.091	$\text{C}_1$ -0.480	1.121	-0.090
	$\text{C}_2$ -0.227			$\text{C}_2$ 0.317		
$\text{CaC}_{10}-7\text{H}_2$	$\text{C}_1$ -0.401	1.251	-0.094	$\text{C}_1$ 0.137	1.136	-0.078
	$\text{C}_2$ 0.444			$\text{C}_2$ 0.088		
<b><math>D_{(n/2)h}</math> symmetry (B) cumulene molecule</b>						
$\text{CaC}_{10}$	$\text{C}_1$ -0.133	0.876	–	$\text{C}_1$ -0.394	1.055	–
	$\text{C}_2$ -0.184			$\text{C}_2$ -0.464		
$\text{CaC}_{10}-\text{H}_2$	$\text{C}_1$ -0.069	0.947	-0.083	$\text{C}_1$ -0.397	1.087	-0.079
	$\text{C}_2$ -0.198			$\text{C}_2$ -0.464		
$\text{CaC}_{10}-2\text{H}_2$	$\text{C}_1$ -0.107	1.146	-0.091	$\text{C}_1$ -0.715	1.069	-0.088
	$\text{C}_2$ -0.169			$\text{C}_2$ -0.127		
$\text{CaC}_{10}-3\text{H}_2$	$\text{C}_1$ 0.028	1.166	-0.091	$\text{C}_1$ -0.776	1.043	-0.080
	$\text{C}_2$ -0.094			$\text{C}_2$ -0.269		
$\text{CaC}_{10}-4\text{H}_2$	$\text{C}_1$ 0.027	1.520	-0.090	$\text{C}_1$ -0.618	1.083	-0.080
	$\text{C}_2$ -0.063			$\text{C}_2$ -0.017		
$\text{CaC}_{10}-5\text{H}_2$	$\text{C}_1$ 0.095	1.335	-0.092	$\text{C}_1$ -0.854	1.121	-0.080
	$\text{C}_2$ -0.040			$\text{C}_2$ 0.407		
$\text{CaC}_{10}-6\text{H}_2$	$\text{C}_1$ 0.036	1.573	-0.090	$\text{C}_1$ -0.744	1.128	-0.079
	$\text{C}_2$ -0.046			$\text{C}_2$ 0.476		
$\text{CaC}_{10}-7\text{H}_2$	$\text{C}_1$ 0.169	1.578	-0.091	$\text{C}_1$ -0.391	1.147	-0.080
	$\text{C}_2$ 0.106			$\text{C}_2$ 0.394		
<b><math>D_{(n/2)h}</math> symmetry (C) polyynes molecule</b>						
$\text{CaC}_{10}$	$\text{C}_1$ -0.105	0.884	–	$\text{C}_1$ -0.499	1.062	–
	$\text{C}_2$ -0.106			$\text{C}_2$ -0.497		
$\text{CaC}_{10}-\text{H}_2$	$\text{C}_1$ -0.062	0.965	-0.087	$\text{C}_1$ -0.053	1.114	-0.079
	$\text{C}_2$ -0.140			$\text{C}_2$ -0.859		
$\text{CaC}_{10}-2\text{H}_2$	$\text{C}_1$ -0.115	1.109	-0.080	$\text{C}_1$ -0.358	1.079	-0.080
	$\text{C}_2$ -0.091			$\text{C}_2$ -0.523		
$\text{CaC}_{10}-3\text{H}_2$	$\text{C}_1$ -0.081	1.090	-0.080	$\text{C}_1$ 0.052	1.023	-0.078
	$\text{C}_2$ 0.016			$\text{C}_2$ -0.782		
$\text{CaC}_{10}-4\text{H}_2$	$\text{C}_1$ -0.048	1.225	-0.090	$\text{C}_1$ 0.022	1.112	-0.080
	$\text{C}_2$ 0.033			$\text{C}_2$ -0.626		
$\text{CaC}_{10}-5\text{H}_2$	$\text{C}_1$ -0.003	1.231	-0.090	$\text{C}_1$ 0.123	1.147	-0.078
	$\text{C}_2$ 0.080			$\text{C}_2$ -0.598		
$\text{CaC}_{10}-6\text{H}_2$	$\text{C}_1$ 0.004	1.172	-0.094	$\text{C}_1$ 0.244	1.083	-0.080
	$\text{C}_2$ 0.067			$\text{C}_2$ -0.579		
$\text{CaC}_{10}-7\text{H}_2$	$\text{C}_1$ 0.006	1.106	-0.094	$\text{C}_1$ 0.416	1.116	-0.080
	$\text{C}_2$ 0.076			$\text{C}_2$ -0.614		

molecules respectively, by DFT-D calculations corresponding to 8.09 wt%. This storage capacity meets the requirements established by the US Department of Energy by the end of the year 2020.



**Fig. 8 – Isothermal curves at three different temperatures (274 K, 298 K, and 322 K) for the  $\text{CaC}_{10}-7\text{H}_2$  system with DFT-D correction of Grimme. The equilibrium pressure from the fitting curve when we have 8.09 wt% in all structures is in the range of 18 MPa–37 MPa for a, b) cumulene molecules (A, B), and c) polyynes molecule (C).**



## Conclusions

In summary, we performed the analysis of Ca-decorated carbyne  $C_{10}$ -ring on either  $D_{nh}$  or  $D_{(n/2)h}$  symmetry by DFT calculations to determine its capability of hydrogen storage. The  $C_{10}$ -ring used in this work corresponds to  $C_{4N+2}$  structures with  $N = 2$  and include three types of structures: i) cumulene molecule (A) with a full  $D_{nh}$  symmetry; and two distorted structures due to second-order Jahn-Teller distortion, it means ii) cumulene (B) and iii) polyyne (C) molecules with a  $D_{(n/2)h}$  symmetry respectively. Our simulations reveal that  $C_{10}$ -ring binds light metal dopant such as Ca, showing binding energy values for the structures A (2.58 eV and 2.33 eV), B (2.20 eV and 1.96 eV) and C (2.25 eV and 2.02 eV) with a GGA-PW91 and GGA-PBE functionals respectively, indicating that the system is strongly chemisorbed and thermodynamically stable. Mulliken population analysis and (ESP)-fitted charges reveal that an average of +0.841e to +0.876e and +1.055e to +1.085e have been transferred from Ca atom respectively to the  $C_{10}$ -ring, which means the dopant carries a significant positive charge.

We find that  $C_{10}$ -ring (A-C) structure can bind a single Ca atom, and the results show that up to six or seven  $H_2$  molecules are physisorbed by Ca atom for cumulene (A, B) and polyyne (C) molecules, respectively. The first six  $H_2$  molecules tend to adsorb around the Ca atom and the seventh  $H_2$  molecule is adsorbed on the top of Ca atom with an average energy of 0.2198 eV per  $H_2$  (A), 0.2083 eV per  $H_2$  (B) and 0.2212 eV per  $H_2$  (C) for GGA-PW91 calculations. To account for van der Waals interactions which are not included in GGA-PW91 functional used, we also carried out calculations using the DFT-D method of Grimme, obtaining an average energy of 0.2401 eV per  $H_2$  (A), 0.2630 eV per  $H_2$  (B) and 0.2601 eV per  $H_2$  (C) and a total of seven  $H_2$  molecules adsorbed on the doped complex. Thus, PW91 results are taken as lower limits, and DFT-D results are taken as higher bounds given that they present better energies in the desirable range of 0.2–0.4 eV for hydrogen storage at ambient conditions.

The hydrogen storage capacity 7.02 to 8.09 wt% obtained in this study, for which the lowest value corresponds to PW91 in structures (A, B), and the greatest value to DFT-D in all structures (A-C), respectively, agrees with objectives established by the US Department of Energy (DOE), and satisfactorily meets the target set for the year 2020.

We also determine the equilibrium pressure for  $CaC_{10}-7H_2$  system (18–37 MPa), by means of adsorption isotherms calculations. Thus, using just one Ca atom in Ca-decorated carbyne  $C_{10}$ -ring attains  $H_2$  storage capacities which are much higher than other carbon and boron based-materials reported in literature such as carbon nanotubes, heterofullerenes, carbyne chains, B-graphene, and fullerenes (see Table 3). It must be stressed that the other investigations saturate the system with more than one dopant atom until reaching the goal of DOE requirements.

## Acknowledgements

The authors would like to express their sincere gratitude to Instituto Tecnológico de Toluca (ITTOL) for facilities to

develop the research. And finally, we thank the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) for the grant awarded with a number CVU 630999, thanks to all those mentioned because without their support it would not have been possible to carry out this work.

## REFERENCES

- [1] Er S, De Wijs GA, Brocks G. *J Mater Chem A* 2015;3:7710–4.
- [2] Gopalsamy K, Subramanian V. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:2549–59.
- [3] Jordá-Beneyto M, Suárez-García F, Lozano-Castelló D, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. *Carbon N Y* 2007;45:293–303.
- [4] Blackman JM, Patrick JW, Arenillas A, Shi W, Snape CE. *Carbon N Y* 2006;44:1376–85.
- [5] Ströbel R, Garche J, Moseley PT, Jörissen L, Wolf G. *J Power Sources* 2006;159:781–801.
- [6] Schur DV, Tarasov BP, Zaginaichenko S Yu, Pishuk VK, Veziroglu TN, Shul'ga YM, Dubovoi AG, Anikina NS, Pomytkin AP, Zolotareno AD. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27:1063–9.
- [7] Nechaev YS. *J Nano Res* 2010;12:1–44.
- [8] Dillon AC, Jones KM, Bekkedahl TA, Kiang CH, Bethune DS, Heben MJ. *Nature* 1997;386:377–9.
- [9] Liu C, Fan YY, Liu M, Cong HT, Cheng HM, Dresselhaus MS. *Science* 1999;286:1127–9 (80- ).
- [10] Liu C, Chen Y, Wu CZ, Xu ST, Cheng HM. *Carbon N Y* 2010;48:452–5.
- [11] Wang J, Du Y, Sun L. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:5276–83.
- [12] Li F, Zhang C, Ji WX, Zhao M. *Phys Status Solidi Basic Res* 2015;252:2072–8.
- [13] DOE technical targets for onboard hydrogen storage for light-duty vehicles | Department of Energy. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>. [Accessed 23 September 2019].
- [14] Luo Z, Fan X, Pan R, An Y. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:3106–13.
- [15] Wu G, Wang J, Zhang X, Zhu L. *J Phys Chem C* 2009;113:7052–7.
- [16] Si L, Tang C. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:16611–9.
- [17] Nachimuthu S, Lai PJ, Jiang JC. *Carbon N Y* 2014;73:132–40.
- [18] Zhou C, Szpunar JA. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8:25933–40.
- [19] Isidro-Ortega FJ, Pacheco-Sánchez JH, Desales-Guzmán LA. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:30704–17.
- [20] Gaboardi M, Sarzi Amadé N, Aramini M, Milanese C, Magnani G, Sanna S, Riccò M, Pontiroli D. *Carbon N Y* 2017;120:77–82.
- [21] Hussain T, Mortazavi B, Bae H, Rabczuk T, Lee H, Karton A. *Carbon N Y* 2019;147:199–205.
- [22] Li C, Li J, Wu F, Li S-S, Xia J-B, Wang L-W. *J Phys Chem C* 2011;115:23221–5.
- [23] Sorokin PB, Lee H, Antipina LY, Singh AK, Yakobson BI. *Nano Lett* 2011;11:2660–5.
- [24] Desales-Guzmán LA, Pacheco-Sánchez JH, García-Rosales G, Isidro-Ortega FJ. *Rev Mex Fis* 2018;64:634–41.
- [25] Lee H, Ihm J, Cohen ML, Louie SG. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2009;80:1–5.
- [26] Yoon M, Yang S, Hicke C, Wang E, Geohegan D, Zhang Z. *Phys Rev Lett* 2008;100:1–4.
- [27] Ataca C, Aktürk E, Ciraci S. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2009;79:1–4.
- [28] Beheshti E, Nojeh A, Servati P. *Carbon N Y* 2011;49:1561–7.
- [29] Mirick JW, Chien CH, Blaisten-Barojas E. *Phys Rev A: At, Mol, Opt Phys* 2001;63:1–10.

- [30] Casari CS, Milani A. *MRS Commun* 2018;1–13.
- [31] Banhart F. *Beilstein J Nanotechnol* 2015;6:559–69.
- [32] Eisler S, Slepko AD, Elliott E, Luu T, McDonald R, Hegmann FA, Tykwinski RR. *J Am Chem Soc* 2005;127:2666–76.
- [33] Liu M, Yakobson BI, Lee H, Artyukhov VI, Xu F. *ACS Nano* 2017;11: 5186–5186.
- [34] Hu YH. *Phys Lett Sect A Gen At Solid State Phys* 2009;373:3554–7.
- [35] Tommasini M, Milani A, Fazzi D, Lucotti A, Castiglioni C, Januszewski JA, Wendinger D, Tykwinski RR. *J Phys Chem C* 2014;118:26415–25.
- [36] Januszewski JA, Tykwinski RR. *Chem Soc Rev* 2014;43:3184–203.
- [37] Remya K, Suresh CH. *RSC Adv* 2016;6:44261–71.
- [38] Belau L, Wheeler SE, Ticknor BW, Ahmed M, Leone SR, Allen WD, Schaefer HF, Duncan MA. *J Am Chem Soc* 2007;129:10229–43.
- [39] Torelli T, Mitas L. *Phys Rev Lett* 2000;85:1–4.
- [40] Pacheco-Sánchez JH, Zaragoza Rivera IP, Bravo Ortega A. *Rev Mex Fis* 2017;63:97–110.
- [41] Delley B. *J Chem Phys* 1990;92:508–17.
- [42] Delley B. *J Chem Phys* 2000;113:7756–64.
- [43] Perdew JP, Yue W. *Phys Rev B* 1986;33:8800–2.
- [44] Perdew JP, Wang Y. *Phys Rev B* 1992;45:13244–9.
- [45] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett* 1996;3865–8.
- [46] Grimme S. *J Comput Chem* 2006;27:1787–99.
- [47] Atkins P, De Paula J. *Physical chemistry*. 8th ed. W. H. Freeman and Company; 2006.
- [48] Kubas GJ. *J Organomet Chem* 2001;635:37–68.
- [49] Voskuilen TG, Pourpoint TL, Dailly AM. *Adsorption* 2012;18:239–49.

## INTRODUCCIÓN

Durante el siglo XX, el paradigma energético dominante se centró en la producción de energía, en grandes cantidades y de buena calidad. El efecto de su producción a gran escala no fue motivo de preocupación ambiental sino hasta fines de la década de los ochenta. Sin embargo, sin fuentes energéticas abundantes no hubiera sido posible sostener el ritmo de crecimiento económico mundial y alcanzar el grado de calidad de vida actual. Sin duda ese paradigma fue, en su momento acertado, ya que gran parte de los avances logrados internacionalmente en el cuidado de la salud, medicina, comunicaciones, producción de alimentos, entre otros, se deben al uso extensivo de las fuentes energéticas basadas principalmente en el uso de los llamados recursos fósiles: carbón, gas natural, petróleo y sus derivados<sup>[1,2]</sup>. En la actualidad estos recursos tienden a ser obsoletos. Ya que son los principales responsables de las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>); este gas contribuye a aumentar el efecto invernadero y una amenaza a la estabilidad del clima del planeta<sup>[2-4]</sup>.

En ese contexto el hidrógeno está considerado como una de las mejores alternativas, al ser un recurso energético ideal, gracias a la gran disponibilidad y a que es un combustible totalmente inocuo para el medio ambiente. Sin embargo, su uso generalizado, pasa antes por resolver numerosos problemas relacionados con su obtención, manejo y almacenamiento, siendo los problemas relacionados con este último, los más difíciles de resolver<sup>[1,4-7]</sup>. En lo relacionado con el almacenamiento se tiene que, debido a la baja densidad energética en base volumétrica del hidrógeno, se necesitan enormes volúmenes de este gas para alimentar procesos con alta demanda de energía, por lo que en la actualidad se investiga el desarrollo de tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos<sup>[1-3]</sup>. Además de que el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés), sugiere que para el año 2025, un sistema exitoso de almacenamiento de hidrógeno a bordo de vehículos ligeros debe tener una capacidad de almacenamiento de 1.5 a 2.2 kWh kg<sup>-1</sup> que representa el 4.5 a 6.5 % en peso (% wt.) a una presión moderada y debe operar a temperaturas en el orden de -40 a 85 °C<sup>[8]</sup>. Un material adsorbente debe estar en capacidad de retener cantidades de hidrógeno superiores a esta meta establecida.

En particular, la mayoría de los estudios se ha centrado en materiales a base de carbono puro como carbones activados<sup>[9,10]</sup>, fullerenos<sup>[11-13]</sup>, grafeno<sup>[11]</sup>, y nanotubos<sup>[11,12,14-17]</sup>, debido a su gran área

---



superficial, baja densidad y alta estabilidad estructural, sin embargo, se ha determinado que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno disminuye considerablemente a presión y temperatura ambiente. Esto se atribuye a las interacciones débiles entre las moléculas de hidrógeno y los materiales a base de carbono por fisisorción ( $\sim 0.05$  eV por molécula de  $H_2$ ) provocando que las moléculas de  $H_2$  solo sean adsorbidas a temperaturas por debajo de  $-196$  °C [18].

El dopaje de metales es uno de los métodos efectivos para mejorar la energía de enlace entre las moléculas de  $H_2$  y materiales a base de carbono. Los átomos de decoración pueden ser metales de transición (TM)<sup>[5,19–22]</sup>, metales alcalinos (AM)<sup>[5,22–25]</sup>, o metales alcalinotérreos (AEM)<sup>[6,7,26–30]</sup>. Cada átomo de TM (Sc, Ti) o AEM (Ca, Sr) puede enlazar hasta seis moléculas de hidrógeno con una energía de adsorción de  $\sim 0.2$ – $0.4$  eV para tal propósito. Sin embargo, dos desventajas mostradas por los TM sobre los AEM es que tienen: *i*) energías de adsorción más grandes que las requeridas, lo que hace que no todas las moléculas de hidrógeno se unan con la misma energía de enlace ya que las primeras moléculas de hidrógeno estarían fuertemente quimisorbidas en forma atómica y las siguientes fisisorbidas en forma molecular; *ii*) tendencia a agregarse en la superficie de los materiales a base de carbono (huésped) debido a una alta energía cohesiva ( $\geq 4$  eV por átomo). Esto significa que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno no puede llevarse a una sola temperatura de funcionamiento, lo que reduciría drásticamente la capacidad de almacenamiento. Por lo tanto, metales con energía cohesiva relativamente pequeña ( $\leq 2$  eV por átomo) tienen una menor tendencia a agruparse sobre el material huésped una vez que se depositan, y pueden retener el contenido de hidrógeno después del dopaje. El átomo de calcio (Ca) se espera que exhiba características de adsorción de hidrógeno más favorables en términos de energía de enlace y capacidad de adsorción debido a su menor energía cohesiva 1.84 eV por átomo de decoración<sup>[28,31–33]</sup>.

En este trabajo, a partir de cálculos DFT se determinó la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en los anillos de carbino  $C_{10}$  y  $C_{12}$  decorados con átomos de Ca absorbidos a su superficie externa. El material carbino es un alótropo de carbono compuesto de átomos de carbono hibridados *sp* que constituyen la unidad de construcción de un posible tercer alótropo de carbono sólido fuerte, además de grafito y diamante<sup>[34–38]</sup>. El material ha sido propuesto como material nanoelectrónico, además de tener un posible uso para el almacenamiento de hidrógeno<sup>[26,27,38]</sup>. Se

---

pueden definir dos estructuras de carbino con una longitud finita, que posee una geometría ecualizada (todos los enlaces dobles, es decir, cumuleno) o una geometría alternativa (enlaces simples / triples, es decir, poliino)<sup>[34-40]</sup>. Las dos estructuras muestran carácter metálico o semiconductor respectivamente<sup>[40]</sup>. Los anillo  $C_{10}$  y  $C_{12}$  son una variación de las cadenas lineales de carbino, que pueden obtenerse experimentalmente mediante la vaporización laser del grafito<sup>[41-43]</sup>. Entre los grupos de carbono resultantes de esta técnica (cadenas lineales, anillos, cuencas, placas y jaulas) en los que se ha encontrado carbino, las estructuras de anillo son relativamente más estables en comparación con otras configuraciones, y se encuentran entre los precursores primarios en el proceso de formación de fullerenos y nanotubos<sup>[44,45]</sup>. Las propiedades y la estabilización de estos anillos  $C_n$  varían: *i*) con el número de átomos de carbono, dependiendo de si  $n$  es impar,  $n = 4N$  o  $n = 4N + 2$ , donde  $N$  es un número natural y puede explicarse en términos de aromaticidad, *ii*) distorsiones de segundo orden Jahn-Teller, y *iii*) efectos de inestabilidad de Peierls<sup>[34,35,41,42,44]</sup>.

Se encontró un buen comportamiento de los anillos  $C_{10}$  y  $C_{12}$  en las simetrías  $D_{nh}$  y  $D_{(n/2)h}$  como material adsorbente de hidrógeno a través de un agente metálico dopante como el átomo de calcio. La energía de adsorción entre los anillos  $C_{10}$ ,  $C_{12}$  y los agentes dopantes corresponde a una quimisorción; sin embargo, de acuerdo con el proceso de adsorción de gas en una superficie sólida, se encontró claramente la fisisorción entre el metal dopante en las moléculas de carbino e hidrógeno. Los resultados muestran que hasta seis y siete moléculas de hidrógeno son fisisorbidas por un átomo de calcio con una energía de adsorción promedio de  $\sim 0.2$  eV por molécula de  $H_2$  para el almacenamiento de hidrógeno en condiciones ambientales, con una capacidad total de almacenamiento de hidrógeno de 8.09 y 6.11 % peso para las moléculas  $C_{10}$  y  $C_{12}$ , respectivamente, lo que hace de estas moléculas candidatos adecuados para cumplir con los requerimientos establecidos por Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) para finales del año 2025.

Para aumentar las propiedades de almacenamiento de hidrógeno en la molécula de carbino  $C_{12}$ , activamos el anillo de carbino a través de la activación química con cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) para aumentar el área de superficie y mejorar la distribución del tamaño de poro (PSD). La activación química con KOH, NaOH,  $H_3PO_4$  o  $ZnCl_2$  es un proceso en el que se incorpora un agente activador en el precursor de carbono antes de la pirólisis a una temperatura normalmente en el rango de 450-



900°C<sup>[4,45-47]</sup>. Los agentes químicos ayudan a desarrollar la porosidad por medio de la deshidratación ( $\text{ZnCl}_2$  o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y la degradación de la estructura de la biomasa, especialmente cuando el agente de activación es altamente alcalino ( $\text{KOH}$ )<sup>[47]</sup>. Entre los diversos agentes de activación, el  $\text{ZnCl}_2$  reacciona con el precursor lignocelulósico a  $T < 500^\circ\text{C}$ , produciendo un efecto molde e induce una formación uniforme de microporos. Las áreas de superficie están normalmente entre 1500 y 2000  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  con volúmenes de poro  $< 1.5\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , y una distribución amplia del tamaño de poro que aumenta con la concentración de  $\text{ZnCl}_2$  <sup>[4,46,47]</sup>.

Se encontró un buen comportamiento del anillo  $\text{C}_{12}$  a través de la activación química con cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) como material adsorbente de hidrógeno, a través de un agente metálico dopante por ejemplo el átomo de Ca mediante cálculos DFT. La energía de adsorción entre el anillo  $\text{C}_{12}$  y el agente dopante corresponde a una quimisorción; sin embargo, de acuerdo con el proceso de adsorción de gas en una superficie sólida, se observó claramente la fisorción entre el metal dopante en las moléculas de carbino e hidrógeno. Los resultados muestran hasta siete moléculas de  $\text{H}_2$  son fisorbidas por un átomo de calcio, con una energía de adsorción promedio de  $\sim 0.39$  eV por  $\text{H}_2$  para el almacenamiento de hidrógeno en condiciones ambientales, y una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 7.11% en peso con un solo átomo de Ca. Además, se espera que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno aumente a medida que se agreguen más átomos de Ca al sistema hasta el 13.8% en peso con tres átomos de Ca, lo que hace de esta molécula un candidato adecuado para cumplir con los requisitos establecidos por el DOE.

# 1. FUNDAMENTOS

## 1.1 Generalidades del carbón y carbón activado

### 1.1.1 Propiedades del carbón

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; encontrándose tres tipos básicos de carbón:

- **Lignito:** Se forma una vez comprimida la turba. Es el carbón de menor valor calórico, porque se formó en épocas más recientes y contiene menos carbón (30%) y más agua. Es una sustancia parda y desmenuzable en la que se pueden reconocer algunas estructuras vegetales.
- **Hulla:** Se origina por la compresión del lignito. Tiene un importante poder calorífico por lo que se utiliza en las plantas de producción de energía. Es dura y quebradiza, de color negro. La concentración de carbono está entre el 75 y 80 %.
- **Antracita:** Procede de la transformación de la hulla. Es el mejor de los carbones, muy poco contaminante y de alto poder calorífico. Arde con dificultad, pero desprende mucho calor y es poco húmedo. Es negro, brillante y muy duro. Tiene una concentración de hasta el 95% de carbono<sup>[48,49]</sup>.

Dentro del análisis de compuestos orgánicos se ha demostrado que el carbono forma la mayor parte de dichos compuestos, a partir de este hecho Friedrich A. Kekulé sugirió en 1861 que sería mejor designar a la química orgánica como la química de los compuestos de carbón<sup>[50]</sup>. Entre algunas características que presentan los compuestos orgánicos podemos mencionar algunas como<sup>[50]</sup>:

- **Solubilidad:** Los compuestos orgánicos se disuelven generalmente en otros compuestos orgánicos, como éter, cloroformo o benceno.
- **Estabilidad:** Los compuestos orgánicos suelen descomponerse a temperaturas relativamente bajas y suelen tener puntos de fusión y ebullición bajos.
- **Reactividad:** Las reacciones de los compuestos orgánicos suelen ser en general lentas y complicadas, a diferencia de las reacciones de los compuestos iónicos.

El gran número y diversidad de los compuestos de carbón, como una consecuencia de las características especiales que muestran al átomo de carbono con las siguientes características:

- a) La electronegatividad que presenta el átomo de carbono, es una medida de la capacidad de un átomo para atraer a los electrones, esta característica permite al átomo de carbono combinarse con facilidad con elementos y formar enlaces covalentes tanto con metales como con no metales, así como con moléculas en las que se enlaza con otros átomos de carbono en una serie infinita de formaciones<sup>[51]</sup>.
- b) El carbono tiene número atómico 6 y número de masa 12; en su núcleo tiene 6 protones y 6 neutrones y está rodeado por 6 electrones, distribuidos de la siguiente manera: dos en el nivel  $1s$ , dos en el nivel  $2s$  y dos en el nivel  $2p$ , su estructura electrónica (Tabla 1.1) se representa en:  $(1s^2 2s^2 2p^2)$ . Su configuración electrónica en su estado natural o basal es:  $1s^2 2s^2 2px^1 2py^1 2pz$  y estado excitado:  $1s^2 2s^1 2px^1 2py^1 2pz^1$ <sup>[52]</sup>.
- c) La tetravalencia del átomo de carbono debida a la promoción electrónica desde el orbital  $2s$  al orbital  $2p_z$ , obteniéndose 4 electrones desapareados en la última capa o nivel, así como el elevado valor de la energía del enlace simple C-C,  $347 \text{ KJ mol}^{-1}$ , permite explicar la tendencia del átomo de carbón para formar enlaces covalentes con otros átomos de carbón en largas cadenas y ciclos, este valor es el más alto de todas las energías de enlace homonucleares, exceptuando la del enlace hidrógeno-hidrógeno de  $435 \text{ KJ mol}^{-1}$ <sup>[50]</sup>.
- d) El reducido volumen del átomo hace que los electrones de valencia estén fuertemente atraídos por el núcleo y posibilita la formación de enlaces dobles y triples, ya que es posible que los átomos se aproximen lo suficiente para formar enlaces " $\pi$ ".

Tabla 1.1. Descripción química de un átomo de carbono<sup>[52]</sup>

Nombre	Carbono	Nombre	Carbono
Número atómico (Z)	6	Radio covalente (Å)	0.77
Masa atómica (g/mol)	12.01115	Configuración electrónica	$1s^2 2s^2 2p^2$
Número de masa (A)	12	Densidad (g/ml)	2.26
Número de oxidación	+ 4	Punto de ebullición (°C)	4830
Electronegatividad	2.5	Punto de fusión (°C)	3727

### 1.1.2 Orbitales moleculares e hibridación del carbón

El par de electrones compartidos en el enlace covalente no se mantienen estacionados entre los átomos, sino que ocupan orbitales similares a los orbitales atómicos, llamados moleculares. Estos orbitales que tienen pares de electrones están dispuestos en el espacio en torno a uno o más centros atómicos o dos o más núcleos, en lugar de estar alrededor de uno como es el caso de los orbitales atómicos. Los orbitales moleculares están formados por el solapamiento de orbitales atómicos puros o híbridos de los átomos que intervienen en el enlace. Hay dos tipos generales de orbitales: orbitales sigma ( $\sigma$ ) y orbitales pi ( $\pi$ )<sup>[53]</sup>:

- **Orbital molecular sigma ( $\sigma$ ):** El orbital sigma es uniformemente simétrico entorno al eje internuclear, la línea que pasa por los centros de los átomos enlazados. El enlace sencillo es un orbital sigma ocupado por dos electrones que forman un enlace sigma. El orbital sigma se forma por el solapamiento o cubrimiento de cualesquiera dos de los siguientes tipos de orbitales atómicos híbridos o sin hibridar: s, p (longitudinal), sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup><sup>[53]</sup>.
- **Orbital molecular pi ( $\pi$ ):** El orbital molecular (pi) no es simétrico en torno del eje internuclear, pero es simétrico a un plano que contiene ese eje, es decir, tiene dos mitades idénticas, una por encima y otra por debajo del eje internuclear. El segundo trazo del enlace doble ( $-C = C -$ ), y los trazos segundo y tercero del enlace triple ( $-C \equiv C -$ ), en la fórmula representan cada uno un orbital (pi) ocupado. Los orbitales moleculares (pi) se forman por el solapamiento de los orbitales atómicos puros p paralelos de dos, tres y cuatro átomos

El carbono tiene  $Z=6$ , por lo tanto, su distribución electrónica es:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Teniendo en cuenta la regla de Hund<sup>[53]</sup>, los electrones se distribuyen en estado basal como se muestra en la Figura 1.1, esto nos llevaría a deducir que el átomo de carbono tiene dos electrones de valencia, los correspondientes a los orbitales atómicos  $2p_x$ , y  $2p_y$  que tienen un solo electrón cada uno<sup>[50,51,53,54]</sup>. Cuando el átomo de carbono recibe una excitación externa, un electrón del orbital atómico puro  $2s^2$  se excita, adquiere energía del medio y salta pasando al orbital atómico puro  $2p_z$ , como se muestra en la Figura 1.2.

	↑↓	↑↓	↑	↑	
	$1s^2$	$2s^2$	$2p^1_x$	$2p^1_y$	$2p_z$

Figura 1.1. Estructura electrónica del carbón en estado basal

	↑↓	↑	↑	↑	↑
	$1s^2$	$2s^2$	$2p^1_x$	$2p^1_y$	$2p^1_z$

Figura 1.2. Estado excitado del carbón, tetravalente

Ahora el átomo de carbono presenta cuatro electrones impares, disponibles para el enlace, que representa las cuatro valencias que posee, dado lo anterior tiene la capacidad de originar tres tipos de hibridación según la clase de enlace covalente entre carbonos que presente  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ . La hibridación del carbono consiste en un reacomodo de electrones del mismo nivel de energía al orbital del último nivel de energía. Los orbitales híbridos explican la forma en que se disponen los electrones en la formación de los enlaces, dentro de la teoría del enlace de valencia. La hibridación del átomo de carbono fue estudiada por mucho tiempo por el químico Chester Pinker<sup>[53]</sup>. La hibridación  $sp^3$  existe cuando hay promoción de un electrón del orbital  $2s$  al orbital  $2p_z$  y la posterior hibridación del orbital  $2s$  y los tres orbitales  $2p$  da lugar a la formación de 4 orbitales híbridos isoenergéticos, denominados  $sp^3$ , albergando cada uno de ellos un electrón, con sus espines desapareados, están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro, con un ángulo de  $109.5^\circ$  y distancias C-H iguales (Figura 1.3), y cada uno de ellos está ocupado con un electrón, dando lugar por solapamiento frontal con orbitales de otros átomos, híbridos o no, a la formación de orbitales moleculares tipo  $\sigma$ , y orbitales sencillos C-C. Donde además el orbital molecular  $\sigma$  enlazante,



que alberga dos electrones, y rebaja la energía del sistema, también se formará un orbital molecular  $\sigma^*$ , antienlazante, vacío [50-54].

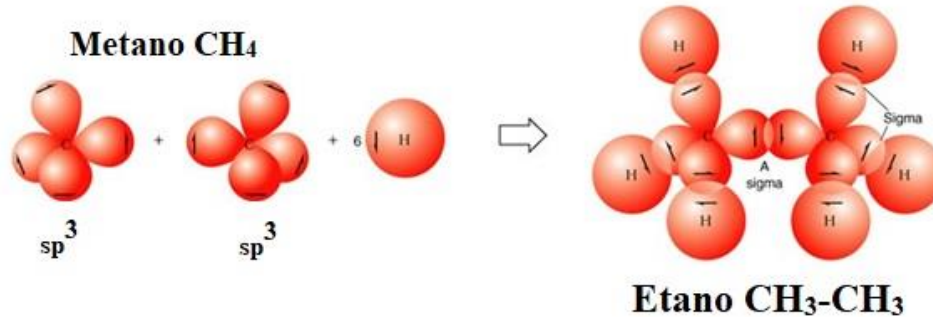
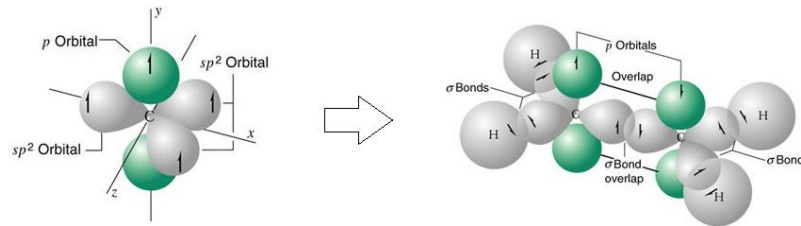


Figura 1.3. Hibridación  $sp^3$  [55]

La hibridación  $sp^2$  consiste en la promoción de un electrón del orbital  $2s$  al orbital  $2p_z$  y la posterior hibridación del orbital  $2s$  y dos de los tres orbitales  $2p$  da lugar a la formación de 3 orbitales híbridos isoenergéticos, denominados  $sp^2$ , albergando un electrón cada uno de ellos, con sus espines desapareados, el cuarto electrón ocupa el orbital  $p_z$  sin hibridar. Los 3 orbitales híbridos están dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero, con ángulos de  $120^\circ$  y distancias C-H iguales, dando lugar a la formación de orbitales moleculares tipo  $\sigma$ , C-C. El solapamiento lateral del orbital atómico  $p$  sin hibridar con otro de la misma naturaleza de otro átomo da lugar a la formación de un orbital molecular del tipo  $\pi$ , que también rebaja la energía del sistema, aunque menos que el orbital molecular tipo  $\sigma$ , se dice que el orbital molecular tipo  $\pi$  es lábil y será fácilmente atacable<sup>[53]</sup>. Por tanto, cuando un átomo de carbono tiene hibridación  $sp^2$  compartirá dos pares de electrones con otro átomo. Por último, cabe señalar que la distancia de enlace en el enlace doble es menor que en el enlace simple y que un enlace doble es más fuerte que el enlace simple porque se ha rebajado la energía del sistema por la formación de los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  (Figura 1.4).


 Figura 1.4. Hibridación  $sp^2$  [55]

La hibridación  $sp$  consiste en la promoción de un electrón del orbital  $2s$  al orbital  $2p_z$  y la posterior hibridación del orbital  $2s$  y uno de los tres orbitales  $2p$  da lugar a la formación de 2 orbitales híbridos isoenergéticos, denominados  $sp$ , albergando un electrón cada uno de ellos, con sus espines desapareados, los otros dos electrones ocupan orbitales  $p_y$ ,  $p_z$  sin hibridar. Los dos orbitales híbridos están dirigidos hacia las bases de un cilindro, con ángulos de  $180^\circ$  y distancias C-H iguales, y cada uno de ellos está ocupado con un electrón, dando lugar, por solapamiento frontal, a la formación de orbitales moleculares tipo  $\sigma$ , C-C [55]. El solapamiento lateral de los orbitales atómicos  $p$  sin hibridar con otros de la misma naturaleza de otro átomo u átomos da lugar a la formación de orbitales moleculares del tipo  $\pi$ , que también rebajan la energía del sistema, aunque menos que el orbital molecular tipo  $\sigma$ . Por tanto, cuando un átomo de carbono tiene hibridación  $sp$  compartirá tres pares de electrones, enlace triple, con otro átomo adyacente que también emplea hibridación  $sp$  (Figura 1.5). En la siguiente Tabla 1.2 se muestra un resumen de cada una de las hibridaciones del carbón, como distancia de enlace, energía de enlace y ángulo de enlace.

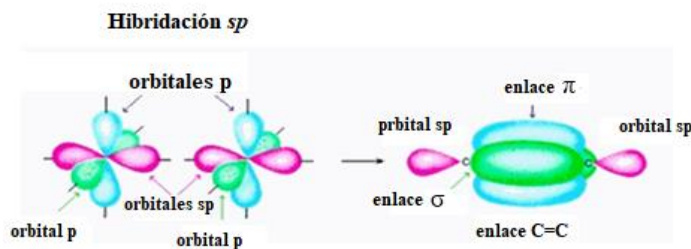

 Figura 1.5. Hibridación  $sp$  [56]

Tabla 1.2. Resumen de las hibridaciones del carbón

Enlace	Distancia de enlace	Energía de enlace	Orbital	Ángulo de enlace
<b>Simple</b> C – C	1.54 Å	347 KJ/mol	sp <sup>3</sup> Tetraédrica	109.5°
<b>Doble</b> C = C	1.35 Å	598 KJ/mol	sp <sup>2</sup> Triangular	120°
<b>Triple</b> C≡C	1.20 Å	812 KJ/mol	sp Lineal	180°

### 1.1.3 Carbón activado

Una de las maneras más sencillas de diferenciar los carbones que se encuentran en la naturaleza de aquellos que son fabricados por el hombre, es de acuerdo al grado de ordenamiento de sus átomos. En el extremo de mayor orden se encuentra el diamante y poco antes de éste el grafito. De acuerdo con esto un carbón estará más ordenado mientras su proceso de formación se haya llevado a cabo a mayor temperatura y a mayor tiempo. En el caso del carbón activado, estos se encuentran combinados en forma de placas graníticas. Las placas están separadas y tienen distintas orientaciones, por lo que existen espacios entre ellas, a los que se les denominan poros, que brindan al carbón activado su principal característica: una gran área superficial y, por lo tanto, una alta capacidad adsorbente. El área de la mayoría de los carbones activados comerciales se encuentra entre 500 a 1500 m<sup>2</sup>/g [48,49]. El carbón activado es un material de carbón que se prepara en la industria para que tenga una elevada superficie interna y así poder adsorber (retener sobre su superficie) una gran cantidad de compuestos muy diversos, tanto en fase gaseosa como en disolución. Estas son las dos características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado: elevada capacidad de eliminación de sustancias y baja selectividad de retención. La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee, si bien la porosidad y distribución del tamaño de poros juegan un papel importante. En general, los microporos le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los mesoporos y macroporos son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides, y favorecen el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido. La activación química con ácidos generalmente inorgánicos, bases o sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición e hidróxidos alcalinos, son reconocidos como uno de los métodos más útiles para la obtención de carbones activados con elevada área superficial. Algunos estudios muestran que el hidróxido de potasio (KOH), cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) y sulfuro

de potasio ( $K_2SO_4$ ) son los agentes activantes con los que se obtienen carbones activados con mayor porosidad y con mayor rendimiento<sup>[48,49,57]</sup>.

## 1.2 Capacidad de adsorción

La capacidad de un carbón activado para retener una sustancia determinada, está dada por un área superficial, por la proporción de poros cuyo tamaño sea el adecuado, es decir, de una a cinco veces el diámetro de la molécula de dicha sustancia. Si se cumple esta condición, la capacidad de un carbón activado varía entre el 40 y 60 % de su propio peso. No solo la forma y el tamaño de la porosidad es importante, sino también la química de superficies de porosidad (funcionalidad). La importancia de la porosidad es que, a pesar de que son espacios con densidad electrónica cero, estos poros poseen fuerzas de Van der Waals y estas son responsables del proceso de adsorción<sup>[58]</sup>.

## 1.3 Clasificación de los tipos de poros

La porosidad de un material se podría definir como la medida de sus espacios vacíos, esto es, los poros que lo constituyen. La palabra “poro” proviene del término latino *pórus*, y éste a su vez del griego *πόρος* (poros), el cual significa paso-pasado-pasaje. Esta definición claramente permite imaginar el papel de un poro como un pasadizo o camino entre la superficie externa e interna de un sólido, permitiendo el paso de gases o vapores, dentro, a través o fuera del propio sistema poroso<sup>[59]</sup>. Las formas más frecuentes de los poros son: poros cilíndricos, en forma de rendija o hendidura, espacios o huecos entre esferas de sólidos conectados como se muestra en la Figura 1.6.

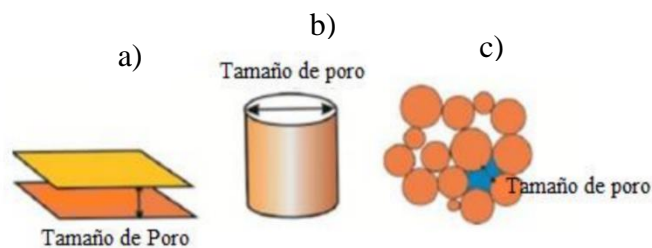


Figura 1.6. Tipos de poros, a) rendija, b) cilindros, c) entre esferas<sup>[55]</sup>.

### 1.3.1 Clasificación de los poros según su función

Los poros de adsorción son la primera clasificación, son las únicas regiones de una partícula de carbón activado con suficiente fuerza de adsorción para adsorber impurezas. Son los poros más pequeños de la partícula. El segundo tipo de poro del carbón activado son los poros de transporte. Estos son los más grandes de la partícula, son demasiado grandes para adsorber y por tanto funcionan, simplemente, como difusores que transportan el adsorbato hacia los puntos de adsorción, es decir, están relacionados con la cinética de adsorción o ritmo de difusión de la partícula de carbón activado. El tamaño de los poros de transporte se mide directamente mediante una porosimetría de intrusión de mercurio, pero puede calcularse restando el área vacía <sup>[57]</sup>.

### 1.3.2 Clasificación de los poros según su tamaño

Los sistemas porosos pueden ser de naturaleza muy diferente, lo que da lugar a que sus poros presenten una variedad de formas y tamaños. La importancia de conocer el tamaño de los poros radica en que las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro están fuertemente influenciadas por su tamaño.

De las diferentes dimensiones que caracterizan a un determinado poro, es de interés el diámetro de un poro o la distancia entre las placas en el caso de poros formados por planos paralelos. Una clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión, fue propuesta originalmente por Dubinin y posteriormente adoptada oficialmente por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). La IUPAC clasifica los poros por su dimensión, los tamaños de los poros van desde los más pequeños llamados microporo ( $< 2.0$  nm), mesoporos (2.0 a 5.0 nm) y macroporos ( $> 5.0$  nm), como se puede observar en la Figura 1.7 <sup>[49,57,59]</sup>.

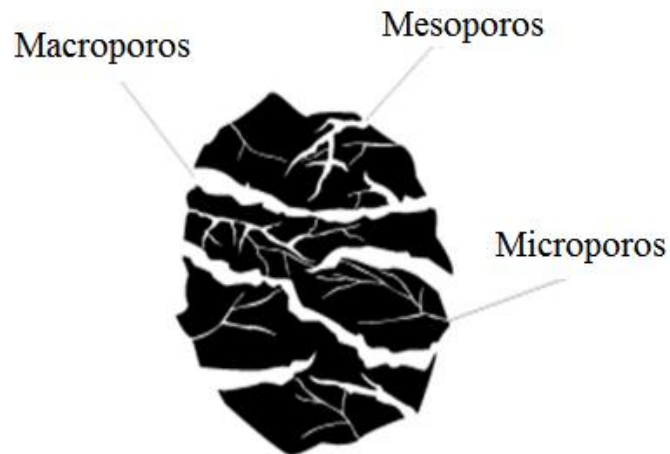


Figura 1.7. Clasificación de los poros según su dimensión <sup>[57]</sup>.

En general, los microporos contribuyen a la mayor parte del área de superficie interna. Los macroporos y mesoporos son la entrada a la partícula de carbono, y son básicos para la cinética<sup>[48]</sup>. La mayoría de los poros, sin embargo, tienen formas irregulares para las cuales no hay una descripción geométrica simple.

#### 1.4 Proceso de activación

El proceso de activación consiste en hacer reaccionar al agente activante con los átomos de carbono, de forma que se produce un “quemado selectivo”, generando poros y aumentando la porosidad hasta transformarlo en carbón activado<sup>[49]</sup>. Existen dos formas de activación del carbón la física y química.

- Activación física: El proceso se inicia con la etapa de carbonización, de modo que se logre la deshidratación y la desvolatilización de forma controlada, obteniéndose un carbonizado con elevado porcentaje de carbono fijo y una estructura porosa inicial. Durante la carbonización los elementos no carbonosos, como el hidrógeno y oxígeno, presentes en la materia prima, son eliminados en parte por la pirolisis del material y los átomos de carbono se organizan en estructuras microcristalinas conocidas como "cristalitas gráficas elementales". Entre estos microcristales hay espacios libres, debido a que su ordenamiento es irregular. Estos espacios



son bloqueados por carbono amorfo, alquitrans y otros residuos de la descomposición pirolítica del material celulósico. Como resultado de ello los carbones producto de la carbonización sólo presentan una pequeña capacidad de adsorción aumentándose esta capacidad a través del proceso de activación. La activación se realiza en una segunda etapa a temperaturas entre 800 y 1100 °C en presencia de un oxidante como agente activante que puede ser CO<sub>2</sub> y vapor de agua. La oxidación del carbón amorfo y la gasificación no uniforme de los microcristales conduce, en la primera fase de activación, a la formación de nuevos poros, o sea, al desarrollo de una estructura microporosa<sup>[49,58,59]</sup>.

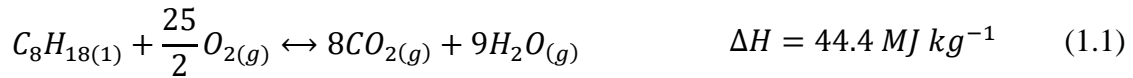
- Activación química: Este proceso consiste en la impregnación de la materia prima con ácidos generalmente inorgánicos, bases o sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición: ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sulfuro de potasio (K<sub>2</sub>S<sub>0</sub><sub>4</sub>), hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH), por mencionar algunos. Posteriormente son sometidas a un tratamiento térmico a una temperatura de trabajo entre 400 y 800 °C. El tiempo de reacción oscila entre una y dos horas, generalmente bajo atmósfera de nitrógeno. Finalmente se hace un lavado del sólido resultante para retirar los residuos del activante utilizado<sup>[49-54,58,59]</sup>.

## 1.5 Almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno es considerado como sustituto a los derivados de los combustibles fósiles como vector energético, aun cuando existen varios retos que afrontar en cuanto a su producción, almacenamiento y utilización. La ventaja principal es que el hidrógeno es un recurso sumamente abundante en la Tierra, aunque en forma de agua o materia orgánica resultado del proceso de fotosíntesis natural. Esto lo hace útil para contrarrestar la crisis del petróleo, la cual ha sido causada por la utilización excesiva de los combustibles fósiles. Además, su principal fortaleza como combustible en los motores de combustión interna es el nivel de emisiones cero que se pueden lograr teniendo en cuenta que el único producto de la combustión, o de la reacción química del hidrógeno con oxígeno, es vapor de agua; esto es mucho más limpio que lo producido por el motor de gasolina (CO<sub>2</sub> y una mezcla de contaminantes). Aunado a esto, se propone al hidrógeno como

combustible debido a su mayor densidad energética (por peso) con respecto a los combustibles fósiles<sup>[60]</sup> como se puede apreciar con las siguientes reacciones:

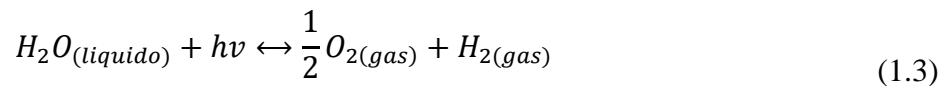
- Combustión de los combustibles fósiles a partir de la siguiente reacción:



- Combustión del hidrógeno con una densidad energética 3 veces mayor que la de los combustibles fósiles:



Por otro lado, el hidrógeno utilizado como combustible tiene una serie de desventajas. En primer lugar, el hidrógeno es una fuente secundaria de energía (un vector energético, no una fuente primaria como sí lo son los combustibles fósiles, aunque estos tengan origen solar), es decir, tiene que ser producido a partir de otras fuentes que contengan hidrógeno. El hidrógeno se puede obtener a partir de los siguientes combustibles fósiles: gas natural, carbón, petróleo y biomasa. Sin embargo, la producción a partir de estas fuentes, además del hidrógeno, puede generar gases contaminantes como CO<sub>2</sub>. La forma ideal de producir hidrógeno es a través de la ruptura de la molécula de agua utilizando radiación solar como fuente primaria<sup>[60]</sup>.



Aunado a esto, el hidrógeno exhibe algunas propiedades físicas que dificultan su almacenamiento. En la Figura 1.8 se muestra el diagrama de fases del hidrógeno, se muestran los estrechos rangos de temperatura que posee el hidrógeno para cambiar de un estado a otro. Por lo tanto, 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, valores muy cercanos a su temperatura crítica (33.19 K a una presión de 100 bar). Mientras la fase gas se encuentra en condiciones supercríticas, sólo una pequeña parte se encuentra como líquido, es decir, por encima de su temperatura crítica. 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<sup>[57,61]</sup>.

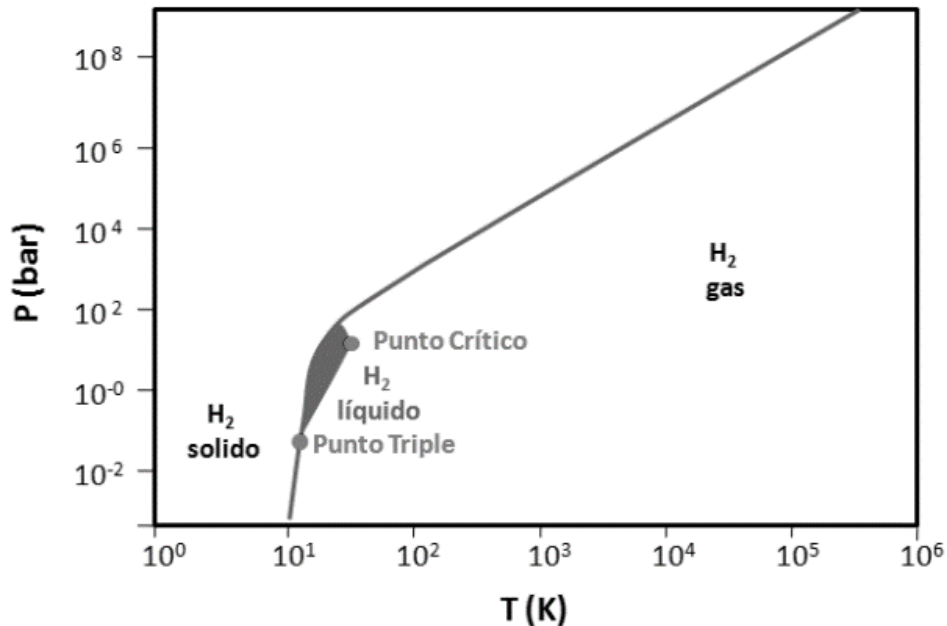


Figura 1.8. Diagrama de fases del hidrógeno<sup>[61]</sup>.

Además, el hidrógeno es el elemento químico más ligero de la tabla periódica. Esto se refleja en su baja densidad energética en términos volumétricos ( $2.37 \text{ kWh dm}^{-3}$ ) en comparación con los hidrocarburos ( $9.5 \text{ kWh dm}^{-3}$ ), por ejemplo. A temperatura ambiente y a presión atmosférica, 1 kg de hidrógeno ocupa un volumen de  $11 \text{ m}^3$ , como consecuencia, el volumen del sistema de almacenamiento de hidrógeno tendría que ser mucho más grande, dificultando su efectividad en las aplicaciones móviles. También, el hidrógeno tiene un límite de inflamabilidad superior al de la gasolina, esto significa que es difícil manipularlo como un combustible líquido debido a que se requieren condiciones severas de temperatura y presión para almacenarlo<sup>[62]</sup>. Pero quizás el principal inconveniente para su uso masivo es que aún no existe un método de almacenamiento adecuado que garantice la reversibilidad necesaria en el proceso de adsorción/desorción, que pueda cumplir con los requisitos planteados por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (U.S. DOE), institución que ha establecido los criterios de referencia que deben cumplir los sistemas de almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones móviles<sup>[8]</sup>.

## 1.6 Tipos de almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno se puede dividir en tres categorías: almacenamiento gaseoso, almacenamiento líquido y almacenamiento sólido. Este último tipo de almacenamiento se puede separar en dos categorías según el mecanismo físico de captura del hidrógeno: almacenamiento superficial por fisisorción o almacenamiento volumétrico por quimisorción. En el primer caso los átomos de hidrógeno quedan ligados a la superficie de un material sólido por fuerzas de tipo van der Waals, lo cual se denomina adsorción. Esto es lo que ocurre en materiales nanoestructurados de carbono, zeolitas y materiales porosos como los MOFs (del inglés metal-organic frameworks). En el segundo caso el hidrógeno está incorporado al volumen del material mediante una ligadura (enlace) de tipo químico. Se dice entonces que se trata de absorción. La mayoría de los elementos de la tabla periódica y muchos compuestos intermetálicos reaccionan con el hidrógeno, incorporándolo a la red cristalina mediante formación de diferentes tipos de hidruros. En la Tabla 1.3 se presentan las características de los principales modos de almacenamiento de interés en aplicaciones prácticas, es decir: densidad volumétrica, densidad gravimétrica (expresada como porcentaje en peso), presión y temperatura de operación<sup>[60,61]</sup>.

Tabla 1.3. Categorización de las formas de almacenamiento de hidrógeno<sup>[62]</sup>.

Categoría	Subcategoría	Densidad volumétrica ( $kg_{H_2} \cdot m^{-3}$ )	Densidad gravimétrica (% peso)	Presión (bar)	Temperatura (°C)
<b>Gas</b>	Cilindro a presión	33	13	800	25
<b>Líquido</b>	Termo tipo Dewar	71	100	1	-252
<b>Líquido</b>	Hidruros metálicos	150 max.	2	1	25
	Fisisorción	20	4	70	-208
	Hidruros complejos	150	18	1	25
	Reacción química con agua	>100	14	1	25



### 1.6.1 Almacenamiento gaseoso

En condiciones normales de presión y temperatura (CNPT) el hidrógeno se presenta en estado gaseoso, con una densidad de  $8.99 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$ . Esto significa que 1 kg de hidrógeno ocupará del orden de  $11 \text{ m}^3$  en condiciones ambientales. Esta baja densidad implica un problema desde el punto de vista tecnológico ya que requiere de altas presiones para conseguir densidades energéticas significativas. A los fines comparativos, se observa que si bien la relación energética entre el hidrógeno y el gas natural es de aproximadamente 3 a 1 (33.3 kWh  $\text{kg}^{-1}$  para el hidrógeno y 13.8 kWh  $\text{kg}^{-1}$  para el metano a 170 bar), la relación de densidades es aproximadamente 1 a 9 (0.090  $\text{kgm}^{-3}$  para el hidrógeno y 0.717  $\text{kgm}^{-3}$  para el metano en CNPT)<sup>[62,63]</sup>, por lo que en igualdad de condiciones termodinámicas (V, P y T), la cantidad de energía disponible usando hidrógeno será unas 3 veces menor que usando gas natural. Los sistemas de almacenamiento de gas más comunes tienen una presión máxima de 200 bar. Para el caso particular del hidrógeno se han desarrollado sistemas nuevos a partir de materiales compuestos capaces de trabajar a 800 bar de presión, de manera que la densidad del gas puede alcanzar hasta  $33 \text{ kg m}^{-3}$ . Estos contenedores tienen una capa interna de aluminio, material compatible químicamente con el hidrógeno, y fibras de carbón en el exterior para proporcionar la resistencia mecánica necesaria<sup>[57,60,62]</sup>. Otros materiales compatibles con el hidrógeno son los aceros austeníticos (Ej. AISI 316L, AISI 304 L) o el cobre. Los aceros ferríticos, martensíticos, el titanio y algunas aleaciones de níquel pueden sufrir fragilización por hidrógeno, lo que deteriora notablemente las propiedades mecánicas pudiendo así generar fallas en el material. El comportamiento termodinámico del gas puede describirse mediante la ley de gases reales o ley de Van der Waals como se puede apreciar por la siguiente expresión:

$$P_{(V)} = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (1.4)$$

donde P la presión del gas, V el volumen, T la temperatura, n el número de moles, R la constante de los gases ( $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), a la constante de repulsión ( $a=2.476 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ ) y b el volumen ocupado por las moléculas de hidrógeno ( $b=2.661 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

## 1.6.2 Almacenamiento líquido

El hidrógeno en estado líquido se almacena en tanques criogénicos a  $-252\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por razones de seguridad se debe almacenar en recipientes abiertos que permitan la evacuación del hidrógeno que se evapora, ya que éste se expande en una relación de aproximadamente 1:800 durante el cambio de fase. A menos que se utilicen compresores especiales, la gran cantidad de energía involucrada en el proceso de licuefacción (del orden del 40% de la energía almacenada) y la necesidad de usar recipientes con aislamiento criogénico representan importantes desventajas técnicas y económicas para esta forma de almacenamiento. El proceso más simple para la licuefacción de gases es el ciclo Joule-Thompson (o ciclo Linde), que básicamente consiste en comprimir y enfriar el gas para luego generar un cambio de fase mediante una expansión isoentálpica. Debido a que a temperatura ambiente se da una inversión del efecto Joule en el hidrógeno, es necesario enfriarlo previamente. La evaporación por absorción de calor es proporcional a la relación superficie/volumen del contenedor, con lo que la tasa de evaporación disminuye con el aumento del volumen. Para contenedores esféricos de doble pared aislados por vacío tipo Dewar, las pérdidas por evaporación son típicamente de 0.4 % diario para tanques de  $50\text{ m}^3$ , 0.2 % para tanques de  $100\text{ m}^3$  y 0.06 % para tanques de  $20000\text{ m}^3$ . Los materiales usados para los contenedores son acero inoxidable, aluminio y aleaciones de aluminio<sup>[57,60,62]</sup>.

## 1.6.3 Almacenamiento en estado sólido

A la vista de que los procedimientos contemplados anteriormente no son del todo satisfactorios, se ha planteado la posibilidad de almacenar el hidrógeno mediante adsorción física en materiales porosos. Estos sistemas porosos presentan importantes ventajas frente a los medios gaseosos y líquidos, como son: menor presión de almacenamiento, mayor eficacia de almacenamiento volumétrico y seguridad, así como gran flexibilidad del diseño. Entre todos los materiales contemplados, son los sólidos carbonosos (carbones activados, fibras de carbón activadas y materiales nanoestructurados) los que ofrecen una perspectiva de futuro más amplia<sup>[5,7,9,14,17,22,41]</sup>. En el caso del empleo del hidrógeno como combustible en los medios de transporte, es necesario resolver los problemas del almacenamiento en el propio vehículo, cumpliendo los requisitos de seguridad, costo y características de suministro requeridas. Así en cuanto a la seguridad, el riesgo

---

más importante es la combustión no controlada de hidrógeno liberado de forma accidental debido a su facilidad para fugar y formar mezclas combustibles. Además, su baja densidad hace que su distribución sea más difícil que la de otros combustibles, de forma que el transporte puede suponer un costo importante. Según el Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE), el objetivo a alcanzar es conseguir un almacenamiento del 4.5 a 6.5 % en peso, para finales del año 2025<sup>[8]</sup>. Otra posibilidad para el almacenamiento molecular es la adsorción física y química en materiales porosos. Este método de almacenamiento podría ser viable porque 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. Existe una amplia gama de materiales que han sido estudiados como materiales porosos para uso en la adsorción de hidrógeno entre los que se encuentran los nanotubos de carbono<sup>[11,12,14-17]</sup>, carbones activados<sup>[9,10]</sup>, entre otros. Este método para el almacenamiento de hidrógeno se acumula en la superficie del sólido por efecto de fuerzas de Van der Waals, es por lo tanto un proceso de fisisorción. La energía de interacción está en el rango de 1 a 10 KJ mol<sup>-1</sup>, por lo que el calor de adsorción es mucho menor que el calor de formación de los hidruros, y por tanto no se requerirán sistemas adicionales para el intercambio de calor. Debido a que las interacciones son débiles, la fisisorción de gases solo es significativa a baja temperatura (< 273 K)<sup>[57]</sup>. Por otra parte, la quimisorción sucede cuando hay interacción química entre adsorbato y adsorbente. La fuerza de la interacción entre adsorbato y adsorbente es fuerte, casi como un enlace químico. En este tipo de adsorción el adsorbato sufre una transformación, más o menos intensa, de su naturaleza química<sup>[57]</sup>.

#### 1.6.4 Fisisorción

La fisisorción se basa en la interacción de fuerzas de van der Waals (una fluctuación resonante en la distribución de la carga) entre gases y sólidos. La energía de interacción, también llamada las fuerzas de dispersión de London  $E_{S-H_2}$ , entre el sustrato (S) y la molécula de hidrógeno (H<sub>2</sub>), está dada por:

$$E_{S-H_2} \sim \frac{\alpha_{H_2} \alpha_S}{R^6} \quad (1.5)$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad y  $R$  es la distancia de interacción. Debido a que  $\alpha_{H_2}$  está fija, la única manera de aumentar  $E_{S-H_2}$  es utilizar sustratos altamente polarizables, ejemplo sustratos con sistema  $\pi$  –electron.

El equilibrio entre la atracción de gas y la repulsión de gas en la superficie crea un mínimo de energía que oscila entre 1 y 10 kJ mol<sup>-1</sup>. El valor exacto para la adsorción de hidrógeno sobre una superficie plana de carbono depende de la adsorción estereométrica. Un valor medio sería aproximadamente 4-5 kJ mol<sup>-1</sup>. Esto representa una interacción muy débil. Por lo tanto, el hidrógeno se desorbe con el aumento de la temperatura, y muy poca adsorción de hidrógeno se observa en el carbono a temperaturas elevadas<sup>[3,49,57,59,60,63]</sup>.

### 1.6.5 Quimisorción

Fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este hecho define las características propias de la quimisorción:

- Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción.
- Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos,  $\Delta H^{\circ}_{ads} = -(100-500)$  kJ mol<sup>-1</sup>. Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere  $\Delta G < 0$  y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce,  $\Delta S$  es menor que cero y necesariamente  $\Delta H$  debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia y/o tiene una movilidad elevada sobre la superficie.
- Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.

- En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa<sup>[3,49,59,60]</sup>.

## 1.7 Interacciones del hidrógeno

El almacenamiento de hidrógeno en materiales porosos depende del tipo de interacción que se genere entre la molécula de gas (hidrógeno) y la superficie de sólido (metal). La molécula de hidrógeno cuenta con tan solo 2 electrones, los cuales están unidos a través de un enlace  $\sigma$ . Ello explica que el hidrógeno molecular sea relativamente poco polarizable y que las interacciones dispersivas (van der Waals) en las que él participa resulten débiles. No obstante, esta molécula, dada su forma elipsoidal, posee un momento cuadrupolar ( $Q$ ) de  $2.21 \times 10^{-40} \text{ cm}^2$ , y por consiguiente es susceptible de interactuar con un gradiente de campo eléctrico ( $\nabla E$ ). Entre las interacciones de las moléculas de hidrógeno y una superficie son las siguientes<sup>[57]</sup>:

- Interacción por polarización en presencia de un campo eléctrico.
- Interacción entre el momento cuadrupolar del hidrógeno y el gradiente de campo eléctrico local.
- Interacción dispersiva.
- Interacción hidrógeno-hidrógeno.
- Interacción por coordinación del hidrógeno a centros metálicos.

## 1.8 Teoría de funcionales de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory), es un procedimiento alternativo a la solución de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de sistemas pequeños, sin embargo, su capacidad de predicción es limitada porque sus ecuaciones son muy complicadas de resolver numéricamente y aún más analíticamente. DFT reformula el problema en favor de la densidad de electrones, para ser capaz de obtener la energía y la distribución electrónica del estado fundamental trabajando con el funcional de la densidad electrónica. La densidad es una magnitud más global que la carga

---



electrónica<sup>[64-66]</sup>. DFT, es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica. Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, se basan en una función de onda multielectrónica. DFT reformula el problema para obtener la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de onda. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más fácil de calcular en sistemas mucho más complejos ya que la función de onda ( $\psi$ ) de un sistema de  $N$  electrones depende de  $N$  variables, mientras que la densidad electrónica ( $\rho$ ) sólo depende de 3 variables como se puede apreciar en la ecuación 1.6.<sup>[64-66]</sup>

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n) \leftrightarrow \rho(x, y, z) \quad (1.6)$$

Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se ha comprobado que dan buenos resultados. Originalmente, DFT se desarrolló en el marco de la teoría cuántica no relativista (ecuación de Schrödinger independiente del tiempo) y de la aproximación de Born Oppenheimer.<sup>[64]</sup> La teoría fue extendida posteriormente al dominio de la mecánica cuántica dependiente del tiempo y se habla de la TD-DFT o Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo y del “dominio relativista”. Entre otras cosas, esto permite calcular estados excitados. La importancia de esta teoría ha ido en incremento, ya que cada día se observa más su uso y es evidente en el número de publicaciones que se han generado año con año utilizando esta teoría, debido a las facilidades que brinda. Las primeras nociones de una teoría del funcional de la densidad fueron desarrolladas por Thomas y Fermi en los años 1920. Usando la ecuación de Schrödinger calcularon la energía de un átomo, lograron representar su energía cinética como función de su densidad electrónica, y combinaron 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<sup>[64-66]</sup> era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, por la mala representación de la energía cinética como función de la densidad. La base teórica para DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes

mostraron que la energía potencial es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado el año siguiente, 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 energía como funcional de la densidad. La 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 apropiado para cálculos de estructura electrónica<sup>[64–66]</sup>.

### 1.8.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

Para poder entender los beneficios y el uso de la Teoría Funcional de la Densidad se tiene que partir de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (1.7)$$

Para simplificar se escribe:

$$\hat{H} \Psi = E\Psi \quad (1.8)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (1.9)$$

Este operador  $\hat{H}$  incluye una serie de operaciones matemáticas que aplicadas a la función de una onda del sistema nos devuelve los valores propios de la energía de dicho sistema. El Hamiltoniano de una molécula que contiene núcleos y electrones es:

$$\hat{H} = -\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (1.10)$$

donde  $M_\alpha$  es la masa del núcleo  $\alpha$ ,  $m$  es la masa del electrón,  $Z_\alpha$  es la carga del núcleo  $\alpha$ ,  $e$  es la carga del electrón,  $R_{\alpha\beta}$  distancia entre los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $r_{i\alpha}$  distancia entre el núcleo  $\alpha$  y el electrón  $i$  y  $r_{ij}$  es distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ . El primer término de la ecuación 1.5 corresponde a la energía cinética nuclear, el segundo a la energía cinética electrónica, el tercero a la energía potencial de repulsión nuclear, el cuarto a la energía potencial de atracción electrón-núcleo y el último a la energía potencial de repulsión electrónica. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo solo se puede resolver de forma exacta en el caso de sistemas simples. En caso de sistemas más complejos como moléculas más grandes que la de hidrógeno, es necesario el empleo de aproximaciones<sup>[67]</sup>.

## 1.8.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

En una molécula los núcleos son mucho más pesados que los electrones dado que los electrones se mueven a la velocidad de la luz, recorren infinidad de “ciclos” de movimiento durante el tiempo en que los núcleos recorren una distancia muy corta, y se trasladan conforme al cambio de las coordenadas de los núcleos. La aproximación de Born-Oppenheimer<sup>[64]</sup> considera que, para describir el movimiento de los electrones, los núcleos se pueden considerar prácticamente “parados” o estacionarios en unas coordenadas determinadas, y puede describirse el movimiento electrónico en medio del campo eléctrico que crean los electrones en núcleos situados en unas coordenadas fijas. Esta aproximación equivale a separar el movimiento electrónico del nuclear, despreciando la energía cinética de los núcleos. Expresando el Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger de la siguiente manera:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1.11)$$

$$\hat{H} = E_{CN}(R) + E_{CE}(r) + V_{NN}(R) + V_{EE}(r) + V_{NE}(r, R) \quad (1.12)$$

donde:

$E_{CN}$  = Energía cinética del núcleo

$E_{CE}$  = Energía cinética del electrón

$V_{NN}$  = Energía potencial repulsiva núcleo – núcleo

$V_{EE}$  = Energía potencial repulsiva electrón – electrón

$V_{NE}$  = Energía potencial atractiva núcleo – electrón

Con la propuesta de Born-Oppenheimer se omite el primer término y el tercero, quedando la ecuación 1.12 de la siguiente forma:

$$\hat{H} = E_{CE}(r) + V_{EE}(r) + V_{NE}(r, R) \quad (1.13)$$

Reescribiendo la ecuación 1.10 en la ecuación 1.8 queda expresada como:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.14)$$

La ecuación 1.14 describe el movimiento de los electrones, cuando los núcleos están en posiciones fijas con coordenadas  $r$  y  $R$  respectivamente<sup>[64–67]</sup>.

### 1.8.3 Teoría de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock o del campo auto consistente, es un procedimiento iterativo para calcular la solución a la ecuación de Schrödinger, independiente del tiempo, aplicable a moléculas aisladas tanto en estado fundamental como excitado, tras haber aplicado la aproximación de Born-Oppenheimer. La base de la teoría de Hartree-Fock es suponer que la función de onda de muchos cuerpos es un determinante de Slater de orbitales de una partícula, ecuación 1.15. Para un sistema de  $N$  electrones es:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_N) & \chi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.15)$$

Esto garantiza la antisimetría de la función de onda y considera la energía de intercambio. Sin embargo, no considera efectos de correlación que no son despreciables. La correlación electrónica es la interacción entre los electrones en la estructura electrónica de un sistema cuántico. En el método de Hartree-Fock la función de onda antisimétrica es aproximada por la ecuación 1.15, pero

las funciones de ondas exactas generalmente no pueden ser expresadas como determinantes simples, pues la aproximación de determinante simple no toma en cuenta la correlación de Coulomb, llevando a una energía electrónica total diferente de la solución de la ecuación de Schrödinger resuelta por la aproximación Born-Oppenheimer; por lo que el valor de Hartree-Fock siempre es superior a esta energía exacta. La diferencia es llamada energía de correlación. A partir de esta suposición, se puede aplicar el principio variacional de mecánica cuántica. El punto de partida para el cálculo Hartree-Fock es un conjunto de orbitales aproximados. Para un cálculo atómico, estos son típicamente los orbitales de un átomo hidrogenoide: un átomo con una carga nuclear cualquiera, pero con un sólo electrón. Para cálculos moleculares o cristalinos, las funciones de ondas iniciales son típicamente una combinación lineal de orbitales atómicos. Una vez que se ha construido una función de ondas inicial se elige un electrón. Se resume el efecto de todos los demás electrones, que se usa para generar un potencial. Esto da un electrón en un campo definido, para el que se puede resolver la ecuación de Schrödinger, dando una función de onda ligeramente diferente para este electrón. Entonces, el procedimiento se repite para cada uno de los demás electrones, hasta completar un paso del procedimiento. De esta forma, con la nueva distribución electrónica se tiene un nuevo potencial eléctrico. El procedimiento se repite, hasta alcanzar la convergencia, es decir, hasta que el cambio entre un paso y el siguiente es lo suficientemente pequeño<sup>[64-67]</sup>.

#### 1.8.4 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-electrón se obtiene la siguiente ecuación, que representa la energía total del sistema atómico:

$$E_{TF} [\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (1.16)$$



Donde  $E_{TF}$  es la energía de Thomas – Fermi,  $\rho$  es la densidad electrónica,  $r$  la distancia al núcleo,  $C_F$  es una constante que equivale a  $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$ , es una relación entre la energía cinética total y la densidad del electron, considerando al núcleo con carga positiva  $Z$  [66].

### 1.8.5 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 de la DFT fue sometido a un tratamiento riguroso por Hohenberg y Kohn en 1964<sup>[65]</sup>, 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:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int dx \rho(r)v(r) \quad (1.17)$$

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  $F(\rho)$ <sup>[65,66]</sup>.

### 1.8.6 Modelo de Kohn y Sham

Kohn y Sham<sup>[64–66]</sup> 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  $\phi_i$ ). Con este punto de partida la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales dada por:

$$T_s = \sum_{i=1}^N \int dr \phi_i^*(r) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) \quad (1.18)$$

y la densidad electrónica a la suma de densidades orbitales se define:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \int \rho_i(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (1.19)$$

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 coulombica:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (1.20)$$

y con esto el funcional universal es escrito como:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.21)$$

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

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (1.22)$$

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

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.23)$$

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<sup>[64,65,68]</sup>.

### 1.8.7 Funcional de intercambio y correlación

Aun cuando el planteamiento de Kohn y Sham es muy aproximado, hasta el momento el funcional de intercambio y correlación es desconocido 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)<sup>[64-68]</sup>.

### 1.8.8 Aproximación de densidad local (LDA)

La primera aproximación para este funcional se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) dada por Vosko, Wilk y Nusair. Consiste en suponer que, en cada punto la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto<sup>[66,68]</sup>. El modelo LDA asume la siguiente expresión para la energía de intercambio y correlación:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (1.24)$$

donde  $\varepsilon_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación por partícula para un gas uniforme de electrones de densidad  $\rho(r)$ . Si ahora la energía se divide en una contribución de intercambio y otra de correlación:

$$E_{XC}^{LDA} = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (1.25)$$

La parte de intercambio es:

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left[ \frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (1.26)$$

$$E_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{3/4} dr \quad (1.27)$$

La energía de intercambio y correlación se expresa:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho_\alpha \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (1.28)$$

### 1.8.9 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, estas se conocen como aproximaciones de gradiente generalizado. Estas aproximaciones son semilocales, ya que consideran en cada punto el valor de la densidad electrónica y sus gradientes. Estas 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<sup>[49,59,66,68]</sup>.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)] dr \quad (1.29)$$

## 1.9 Superficie de energía de potencial

La superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés potential energy surface), es uno de los modelos fundamentales en química que proporciona la conexión entre los datos experimentales y el modelado molecular. Existen programas de modelado molecular que calculan la energía potencial de una molécula dada la geometría molecular, es decir, la energía como una función de coordenadas atómicas, utilizando varios modelos teóricos. La superficie de energía potencial puede describir una molécula o un conjunto de moléculas con una composición atómica constante o una reacción química<sup>[49,59,68]</sup>.

## 1.10 Curva de potencial

Los átomos buscan continuamente un estado de estabilidad; cuando los átomos y moléculas se aproximan unos a otros empiezan a surgir fuerzas intermoleculares; la unión termina cuando las fuerzas repulsivas entre los núcleos cargados positivamente han determinado la máxima aproximación, en este momento el sistema ha alcanzado una estabilidad mayor que la de los átomos o moléculas aislados y nace una nueva molécula. A distancias cortas hay fuerzas de repulsión, a medida que va aumentando la distancia hay fuerzas de atracción y este conjunto de fuerzas generan un pozo de potencial, en el cual se muestra la distancia de equilibrio y la magnitud de la fuerza de enlace. La Figura 1.9 muestra gráficamente los cambios de energía. Para grandes valores de la distancia internuclear  $R$ , la energía del sistema, energía cero, con lo que cualquier estado más estable del sistema se describirá por una energía negativa. Conforme disminuye  $R$ , aumenta la estabilidad, en gran parte debido a la doble fuerza atractiva que actúa sobre los electrones. Se alcanza un punto  $R_e$  (distancia internuclear de equilibrio) en que la estabilidad se hace máxima y la energía mínima y, rebasa esta distancia, para valores menores de  $R$ , la fuerte repulsión entre los núcleos hace que la curva suba repentinamente. A la siguiente curva de energía se designa el nombre de pozo de potencial<sup>[49,59,69]</sup>.

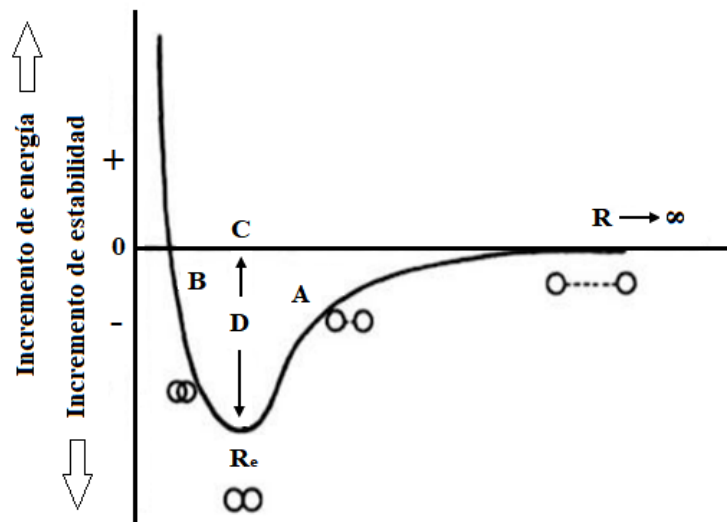


Figura 1.9. Superficie de energía de potencial para una molécula diatómica<sup>[49,69]</sup>



Para llegar a la energía de disociación entre dos átomos hay dos maneras, la fisisorción y la quimisorción. En la fisisorción o adsorción física se produce una interacción de fuerzas de Van der Waals que son de largo alcance, pero débiles. La entalpía de fisisorción se puede medir registrando el incremento de temperatura de una muestra de capacidad calorífica conocida, siendo los valores normales de alrededor de  $20 \text{ KJ/mol}$  equivalente a  $4.78 \text{ Kcal/mol}$ . En la quimisorción o adsorción química se produce una unión de los átomos formando un enlace químico, normalmente covalente y tienden a buscar posiciones que maximicen su número de coordinación con el sustrato. Las entalpías de quimisorción se encuentran alrededor de  $200 \text{ KJ/mol}$  equivalente a  $47.80 \text{ Kcal/mol}$ . La distancia entre los átomos es menor en la quimisorción que en la fisisorción<sup>[70]</sup>.

## 1.11 Optimización geométrica

La optimización geométrica localiza un mínimo en la superficie de energía potencial, variando longitudes y ángulos de enlace hasta llegar a obtener estructuras moleculares estables o en equilibrio. Calcula la función de onda y la energía a partir de la geometría inicial, posteriormente busca una geometría de menor energía, donde se calcula la distancia de equilibrio en ese punto (mínimo local) y la energía potencial. Como se mencionó el mínimo local son los mínimos distintos del anterior, que constituyen regiones donde un cambio en la geometría en cualquier dirección nos da una geometría de mayor energía. El mínimo global es la energía más baja y nos indica la conformación más estable, solo existe un mínimo global para cada molécula. El punto de silla es el punto entre dos energías extremas, se define como un punto en la superficie de energía potencial en el cual hay un incremento de energía en todas las direcciones excepto una y para la cual la pendiente de la superficie es cero. La optimización geométrica es completada cuando las fuerzas sobre los átomos son cero. Su convergencia depende de la geometría inicial, la función de energía de potencial utilizada y las condiciones propuestas para conseguir un gradiente mínimo aceptable<sup>[49,59]</sup>.

## 1.12 Conjunto de bases

Los conjuntos de bases son una descripción matemática de los orbitales en un sistema molecular, los conjuntos bases más grandes constituyen una aproximación más exacta de los orbitales por imponer pocas restricciones sobre la localización de los electrones en el espacio. En realidad, la mecánica cuántica dice que un electrón tiene una probabilidad finita de existir en alguna parte del espacio, este límite corresponde a una expansión infinita del conjunto base. Los conjuntos de bases se utilizan en los cálculos para representar los espines en los orbitales, y el uso de un número infinito de funciones base sería entonces dar lugar a una energía de Hartree-Fock igual a la dada por la expansión variacional. El límite de alta frecuencia no es la energía exacta del estado fundamental de la molécula, ya que todavía ignora los efectos de correlación electrónica. Sin embargo, debido a que un conjunto de bases infinito no es computacionalmente factible, siempre se utiliza un conjunto base finito y el error debido al carácter incompleto de la base se llama error de truncamiento de conjunto de bases<sup>[71]</sup>. A continuación, se mencionan los conjuntos base que se utilizan en Materials Studio DMol<sup>3</sup>:

Conjuntos de base numérica AO: Mínimo, DN, DND, DNP

- Mínimo (conjunto base mínima): Representa 1 orbital atómico por cada orbital que está ocupado en el átomo libre.
- DN (conjunto de bases de doble numérico): Aproximadamente 2 orbitales atómicos para cada 1 ocupado del átomo libre.
- DND (base doble numérico d- DNP): Excepto que ninguna función p se utilizan en hidrógeno.
- DNP (conjunto de base DN con funciones de polarización): Las funciones con un momento angular mayor que la del orbital más alto ocupado en el átomo libre.
- Potenciales para todos los electrones o núcleos

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Modelación molecular

En este trabajo se realizaron cálculos DFT en las estructuras de carbino  $C_{4N}$  con  $N=3$  en la simetría  $D_{(n/2)h}$  y  $C_{4N+2}$  con  $N=2$  en las simetrías  $D_{nh}$  y  $D_{(n/2)h}$ ,  $C_{12}$  y  $C_{10}$  respectivamente, decoradas con átomos de calcio (Ca) adsorbidos en su superficie externa, en el programa de modelado y simulación BIOVIA Materials Studio Dmol<sup>3</sup> [72,73] para determinar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Con el fin de calcular las energías de adsorción, los cálculos se llevaron en los niveles de teoría DFT-GGA-PW91<sup>[74,75]</sup> y DFT-GGA-PBE<sup>[76]</sup>, para spin restringido. Las energías de interacción entre las moléculas de hidrógeno con una unidad de carbino ( $C_{12}$ ,  $C_{10}$ ), se calcularon por medio de un conjunto de bases dobles más polarización (DNP). Para los orbitales ocupados, se consideraron dos orbitales atómicos en el conjunto de bases. Para los átomos de C y H se utilizaron funciones de polarización  $d$ ,  $p$ , respectivamente. El conjunto de bases empleado tiene la ventaja de ser equivalente al conjunto de bases Gaussiana 6-31G \*\*.

Todas las optimizaciones geométricas presentadas se obtuvieron hasta que las fuerzas máximas fueran inferiores a  $0.002 \text{ Ha}/\text{Å}$ . Los efectos de las interacciones tipo van der Waals (vdW) se incluyen explícitamente mediante el uso de la corrección empírica de Grimme (DFT-D) para sistemas periódicos<sup>[77]</sup>. Los valores estándar para los coeficientes de dispersión  $C_6$  son: 0.14, 1.75 y  $10.80 \text{ J nm}^6 \text{ mol}^{-1}$ , y radios vdW 1.001, 1.552 y  $1.474 \text{ Å}$  para H, C, y Ca respectivamente, con un radio de corte para las interacciones tipo par de  $30.0 \text{ Å}$ , factor global de escala PBE S6 de 0.75 y factor de amortiguación  $d$  (20.0).

Se informan los resultados de los funcionales GGA-PW91 y GGA-PBE con la corrección empírica DFT-D de Grimme. Además, se calculan las energías totales, la densidad de carga electrónica HOMO-LUMO, análisis de población de Mulliken y cargas de ajuste de potencial electrostático (ESP).

Se calculan curvas isotérmicas a tres temperaturas diferentes (274 K, 298 K y 322 K) para los sistemas dopados (decorados) con el total de moléculas de hidrógeno adsorbidas al átomo de Ca, utilizando el programa Sorption Monte Carlo de BIOVIA Materials Studio, con el método

Compass Forcefield y Metropolis, en una celda de 15 Å por lado y 90 ° por ángulo con el objetivo de construir isothermas de adsorción logarítmica.

El trabajo se divide en tres etapas: 1) Formación del anillo C<sub>12</sub> de carbino (polinileno) con alternancia de enlaces simples y triples que corresponde a la estructura C<sub>4N</sub> con N=3, en la simetría D<sub>(n/2)h</sub>. Los resultados muestran que hasta seis moléculas de H<sub>2</sub> son fisisorbidas por el átomo de Ca con una energía de enlace promedio de 0.1890 eV (PW91) y 0.3204 eV (DFT-D) por molécula de H<sub>2</sub>. La capacidad de almacenamiento obtenida en este estudio es de 6.16 wt. %, que cumple con los requisitos establecidos por la DOE.

2) Formación de los anillos (clusters) C<sub>10</sub> que corresponden a las estructuras C<sub>4N+2</sub> con N=2 e incluye tres tipos de estructuras: *i*) molécula de cumuleno (A) con simetría D<sub>nh</sub> completa, y dos estructuras distorsionadas debido al efecto de distorsión de segundo orden Jahn-Teller, esto significa *ii*) cumuleno (B) y *iii*) polinileno (C), con simetría D<sub>(n/2)h</sub> respectivamente. Los resultados muestran que hasta siete moléculas de H<sub>2</sub> pueden ser adsorbidas por el átomo de Ca con una energía de enlace promedio de ~0.2 eV por molécula de H<sub>2</sub>. Esta fisisorción conduce a 8.09 wt. % para la capacidad de almacenamiento gravimétrico, que cumple con los requisitos establecidos por la DOE.

3) Activación química del anillo C<sub>12</sub> en la simetría D<sub>(n/2)h</sub>, con cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) para incrementar su área superficial y mejorar la distribución de tamaño de poro (PSD). Los resultados muestran un incremento en el área superficial de 5.11 %, respecto al anillo puro. El anillo activado es decorado con el átomo de Ca y puede adsorber hasta 7 moléculas de H<sub>2</sub> con una energía de enlace promedio de ~0.39 eV por molécula de H<sub>2</sub>. Esta fisisorción conduce a 7.11 wt %. Para la capacidad de almacenamiento gravimétrico con un solo átomo de Ca, sin embargo, hasta 3 átomos de calcio pueden unirse al anillo con la misma energía de enlace lo que conduce a un almacenamiento de 13.8 wt%. Lo que representa un incremento del 124 % respecto al anillo C<sub>12</sub> en forma pura. Por lo tanto, la activación previa en los anillos mejora considerablemente la capacidad de almacenamiento de hidrógeno con un agente dopante como es el caso del átomo de Ca, cumpliendo y superando los requisitos establecidos por la DOE, en comparación con materiales a base de carbono como fullerenos, nanotubos, grafeno entre otros.

La energía de enlace ( $E_b^{Ca}$ ) del átomo de Ca en la molécula de carbino  $C_n$  ( $C_{12}$ ,  $C_{10}$  (clusters A-C)), se calcula a partir de la siguiente ecuación 2.1<sup>[7,23,26,27,29,31]</sup>:

$$E_b^{Ca} = \frac{1}{x} [E_{C_n} + xE_{Ca} - E_{Ca_xC_n}] \quad (2.1)$$

donde  $E_{C_n}$  es la energía total de la molécula de carbino cuando  $n=4N$  con  $N=3$  y  $n=4N+2$  con  $N=2$ ,  $E_{Ca}$  es la energía total del átomo de calcio y  $E_{Ca_xC_n}$  es la energía total de la molécula de carbino con  $x$  átomos de Ca.

La energía de enlace promedio y energía de adsorción para cada molécula de hidrógeno  $nH_2$  adsorbidas en el complejo decorado ( $CaC_n-nH_2$ ) se calcula utilizando la ecuación 2.2 y 2.3<sup>[7,23,26,27,29,31]</sup>.

$$E_{ave} = \frac{[E_{(CaC_n)} + nE_{(H_2)} - E_{(CaC_n-nH_2)}]}{n} \quad (2.2)$$

$$E_{ad} = E_{(CaC_n+(n-1)H_2)} + E_{(H_2)} - E_{(CaC_{10}-nH_2)} \quad (2.3)$$

donde  $E_{(CaC_n)}$  y  $E_{(H_2)}$  son las energías totales del complejo  $CaC_n$  y una molécula de  $H_2$  aislada respectivamente.  $E_{(CaC_n-nH_2)}$  es la energía total del complejo  $CaC_n$  con  $nH_2$  moléculas de hidrógeno y  $E_{(CaC_n+(n-1)H_2)}$  es la energía total del complejo  $CaC_n$  con  $(n-1)H_2$  moléculas adsorbidas en el complejo respectivamente.

El porcentaje en peso (wt. %) para el total de moléculas de  $H_2$  adsorbidas en el complejo decorado  $Ca_xC_n$  se calcula a partir de la ecuación 2.4<sup>[78]</sup>.

$$H_2(\text{wt. \%}) = \left[ \frac{m_{H_2ads}}{m_{H_2ads} + m_{M-C_n}} \right] \times 100 \quad (2.4)$$

donde  $m_{H_2ads}$  es el peso atómico de las moléculas de  $H_2$  adsorbidas en el complejo decorado,  $m_{M-C_n}$  es la masa del complejo  $CaC_n$ .



Se calcula el área para la molécula de carbino  $C_{12}$  activada con  $ZnCl_2$  a partir de la fórmula de Heron como se puede apreciar en la ecuación 2.5<sup>[45]</sup>.

$$A = \sqrt{(P(P - a)(P - b)(P - c))} \quad (2.5)$$

donde  $P = (a + b + c)/2$ , es el perímetro de los triángulos formados por los lados  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; mientras que la distribución de tamaño de poro (PSD) se calcula a partir de una aproximación del área de un círculo como se puede apreciar en la ecuación 2.6<sup>[45]</sup>.

$$D = 2 \left( \frac{A}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

donde  $A$  es el área calculada a partir de la fórmula de Heron y  $D$  el diámetro de poro.

La energía promedio de adsorción de hidrógeno en el carbino puro es calculada a partir de la ecuación 2.7<sup>[79]</sup>.

$$E_b = (E_{C_{12-nH_2}} - E_{C_{12}} - N_H E_H) / N_H \quad (2.7)$$

donde  $N_H$  es el número de átomos de hidrógeno adsorbidos físicamente en la superficie interna y externa del carbino puro,  $E_{C_{12}}$  es la energía total del anillo de carbino puro,  $E_{C_{12-nH_2}}$  energía total del anillo hidrogenado con  $nH_2$  átomos de hidrógeno y  $E_H$  es la energía de un átomo de hidrógeno aislado.

## 2.2 Optimización geométrica para la obtención de carbinos

El carbino es un alótropo de carbono compuesto de átomos de carbono hibridados  $sp$  que constituyen la unidad de construcción de un posible tercer alótropo de carbono sólido fuerte, además de grafito y diamante<sup>[34-38]</sup>. Se pueden definir dos estructuras de carbino con una longitud finita, que posee una geometría ecualizada (todos los enlaces dobles, es decir, cumuleno) o una geometría alternativa (enlaces simples/triples, es decir, poliino o polinileno)<sup>[34-40]</sup>.

Los anillos  $C_n$  con  $n=4N$  y  $N=4N+2$  son una variación de las cadenas lineales de carbino, que pueden obtenerse experimentalmente mediante la vaporización laser del grafito<sup>[41-43]</sup>. Entre los grupos de carbono resultantes de esta técnica (cadenas lineales, anillos, cuencos, placas y jaulas) en los que se ha encontrado carbino, las estructuras de anillo son relativamente más estables en comparación con otras configuraciones, y se encuentran entre los precursores primarios en el proceso de formación de fullerenos y nanotubos<sup>[44,45]</sup>. Las propiedades y la estabilización de estos anillos  $C_n$  varían: *i)* con el número de átomos de carbono, dependiendo de si  $n$  es impar,  $n = 4N$  o  $n=4N+2$ , donde  $N$  es un número natural y puede explicarse en términos de aromaticidad, *ii)* distorsiones de segundo orden Jahn-Teller, y *iii)* con efectos de inestabilidad de Peierls<sup>[34,35,41,42,44]</sup>.

Primero para la construcción de las estructuras electrónicas en estado base de las moléculas  $C_{12}$  y  $C_{10}$  se siguió la metodología propuesta por Pacheco *et al.*<sup>[45]</sup> formando dos cadenas lineales de carbonos en zigzag ( $C_6$  y  $C_5$ ), y practicando cálculos de conectividad se forman los anillos  $C_{12}$  y  $C_{10}$  en simetrías  $D_{nh}$  y  $D_{(n/2)h}$ ; para evaluar su uso como material para almacenar hidrógeno a partir de la decoración con átomos de Ca como se mostrará en la etapa de resultados.

### 3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

#### 3.1 Construcción del anillo C<sub>12</sub> en la simetría D<sub>(n/2)h</sub> para su evaluación como material para almacenar hidrógeno

Para realizar el análisis de este trabajo, dos cadenas hipotéticas de seis carbonos (Figura 3.1a) separadas a 1.54 Å y un ángulo de 109.46 ° en forma de zigzag se colocan como lo muestran Pacheco *et al.*<sup>[45]</sup> La distancia de separación entre cadenas es 1.54 Å ± 1 Å, determinando así que si la distancia es menor que 1.54 Å, las cadenas tienden a combinarse y volverse lineales, de lo contrario, cuando la distancia es mayor que 1.54 Å, las cadenas tienden a abrirse y formar un anillo circular. Practicando cálculos de conectividad de acuerdo a Dmol<sup>3</sup><sup>[72,73]</sup> se forma un anillo con alternancia de enlaces simples (1.24 Å) y triples (1.34 Å) que corresponde al tipo  $\alpha$ -carbino o polinileno (–C≡C–)<sub>n</sub> (Figura 3.1b) el caso más común es el acetileno (H–C≡C–H)<sup>[34,35,42,43]</sup>.

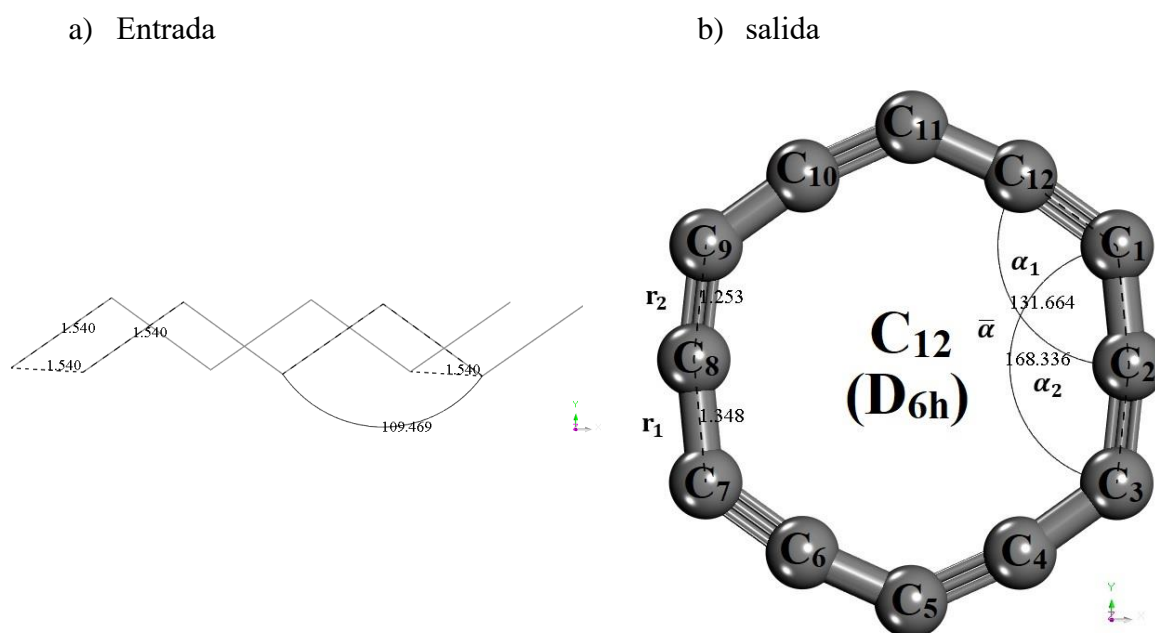


Figura 10.1. a) (Entrada) Formación de dos cadenas lineales de átomos de carbono en zigzag separados a 1.54 Å. b) Optimización geométrica (salida) del anillo de carbino C<sub>12</sub> (polinileno) con enlaces simples (r<sub>1</sub>=1.348 Å) y triples (r<sub>2</sub>=1.253 Å) alternantes, y ángulos de enlace ( $\bar{\alpha} = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$ ), que corresponde a la simetría D<sub>(n/2)h</sub>.

El anillo  $C_{12}$  pertenece a la simetría  $D_{(n/2)h}$  con una alternancia de enlaces simples y triples y un ángulo de enlace  $\bar{\alpha} = 144^\circ$  que se puede apreciar en la Figura 3b. Una vez construido el anillo  $C_{12}$  se estudió el caso de un solo átomo de Ca adsorbido a la superficie externa del carbino separado a una distancia de 2.48 Å y se analizó la estabilidad del complejo Ca-carbino evaluando la energía de enlace del átomo de Ca a partir de la ecuación 2.1. La energía de enlace ( $E_b$ ) del sistema  $CaC_{12}$  muestra un valor de 2.95 eV y 2.23 eV con los funcionales GGA-PW91 y GGA-PBE respectivamente, lo que indica que el sistema está fuertemente quimisorbido. Por lo tanto, el átomo de Ca no tenderá a agruparse si se agregan más átomos de calcio al sistema, ya que la energía de enlace es mayor que la energía cohesiva del enlace Ca-Ca (1.84 eV)<sup>[28,31–33]</sup>. La literatura muestra que los valores de quimisorción típicos están por encima de 155 kJ/mol (1.6 eV)<sup>[70]</sup>, por lo tanto, el sistema de  $CaC_{12}$  puede considerarse como una sola unidad a la que llamó complejo decorado.

La Figura 3.2 muestra como el átomo de Ca tiende a alargar el enlace simple de la molécula de carbino  $C_{12}$  a 1.404 Å. Se observó que la posición óptima del átomo de Ca se encuentra en el enlace simple de la molécula de carbino ya que en otra posición o en frente del átomo de carbono el átomo de Ca perturba el sistema creando radicales de alta energía.

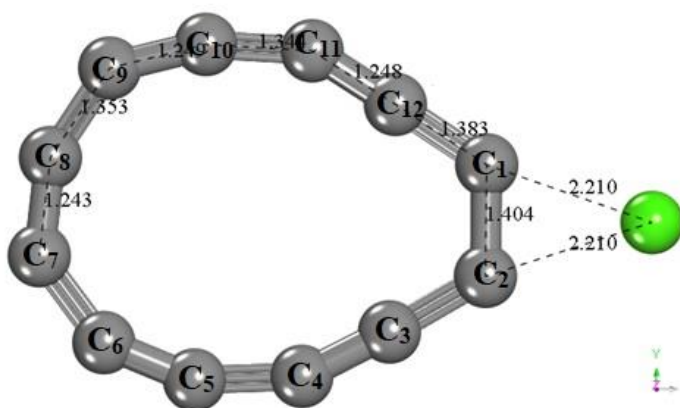


Figura 11. Optimización geométrica del complejo dopado  $CaC_{12}$ .

Como complemento, se analizó el mecanismo de unión del átomo de Ca a la molécula carbino en esta configuración. La Figura 3.3 muestra la Densidad Total de Estados (DOS) para la molécula

de carbino  $C_{12}$  en estado base y la Figura 3.4 muestra la Densidad Parcial de Estados (PDOS) para el complejo decorado  $CaC_{12}$ .

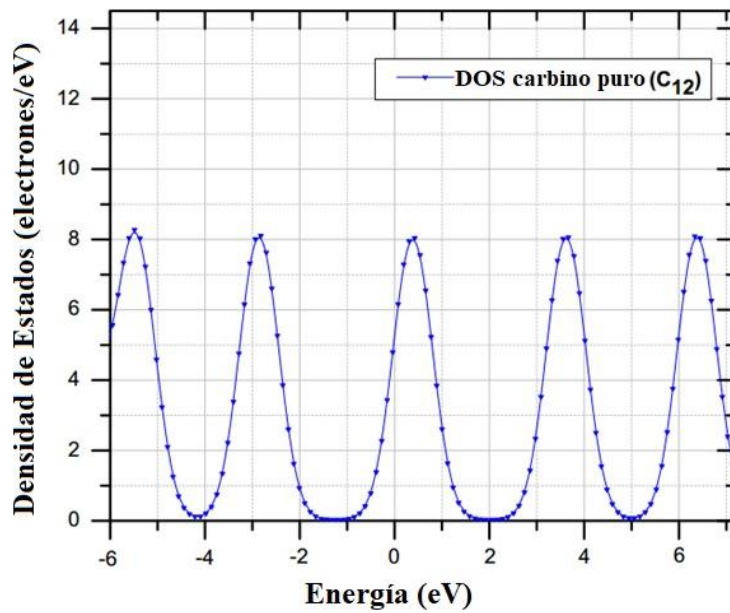


Figura 123. Densidad de estados (DOS) de la molécula de carbino pura  $C_{12}$

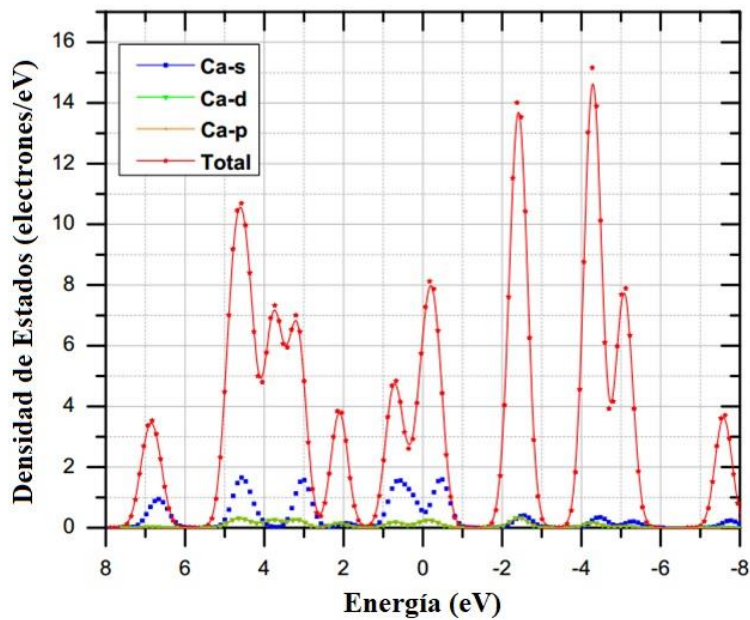


Figura 13. Densidad parcial de estados (PDOS) de la molécula de carbino.

Se observa claramente, que los orbitales 4s del átomo de Ca desempeñan el papel principal en la unión Ca a C<sub>12</sub>. Esto hace que el átomo de Ca done los electrones s debido al bajo potencial de ionización, lo que conduce a la deslocalización de los orbitales (Figura 3.4). Además, los orbitales 3d del átomo de Ca y una pequeña fracción de los orbitales 4p participan en la unión. Hay una clara indicación de la transferencia de carga de los orbitales s del átomo de Ca al sistema  $\pi$  del carbino, y del sistema  $\pi$  de carbino a los orbitales d del átomo de Ca que forman el enlace donante-aceptor.

La transferencia de electrones de Ca al carbino da como resultado una carga positiva en el átomo de Ca (carga de Mulliken + 0.956e). Una vez obtenido el sistema de CaC<sub>12</sub> en equilibrio, el siguiente paso es el análisis de adsorción de moléculas de H<sub>2</sub> en el complejo decorado. Las moléculas H<sub>2</sub> se agregan una a una sobre el átomo de Ca, alcanzando un máximo de seis moléculas H<sub>2</sub> adsorbidas en él. Se calculó la energía promedio de las moléculas de nH<sub>2</sub> adsorbidas en el complejo CaC<sub>12</sub> utilizando la ecuación 2.2. Para revelar aún más el proceso de almacenamiento de H<sub>2</sub>, se calcula la energía de enlace  $E_{ad}$  de la n-ésima molécula de H<sub>2</sub> utilizando la ecuación (2.3). La información de las estructuras optimizadas del complejo CaC<sub>12</sub>-nH<sub>2</sub>, para n=1-6 moléculas de H<sub>2</sub>, se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Energías Totales de los sistemas DFT-GGA-PW91 y DFT-GGA

Sistema	Energía Total (Ha) GGA-PW91	Energía Total (Ha) GGA-PBE (DFT-D)	$E_{ave}$ & $E_{ad}$ por H <sub>2</sub> GGA-PW91 (eV)	$E_{ave}$ & $E_{ad}$ por H <sub>2</sub> GGA-PBE-(DFT-D) (eV)	% wt.
H <sub>2</sub>	-1.170096	-1.166029	---	---	---
Ca	-677.562931	-677.355188	---	---	---
CaC <sub>12</sub>	-1134.496685	-1133.868382	---	---	---
CaC <sub>12</sub> -H <sub>2</sub>	-1135.67364	-1135.050485	(0.186) - (0.186)	(0.437) - (0.437)	1.0825
CaC <sub>12</sub> -2H <sub>2</sub>	-1136.850879	-1136.224976	(0.190) - (0.194)	(0.333) - (0.230)	2.1418
CaC <sub>12</sub> -3H <sub>2</sub>	-1138.02861	-1137.399998	(0.196) - (0.207)	(0.304) - (0.244)	3.1787
CaC <sub>12</sub> -4H <sub>2</sub>	-1139.204782	-1138.575493	(0.188) - (0.165)	(0.292) - (0.257)	4.1938
CaC <sub>12</sub> -5H <sub>2</sub>	-1140.381165	-1139.750244	(0.185) - (0.171)	(0.281) - (0.237)	5.1879
CaC <sub>12</sub> -6H <sub>2</sub>	-1141.558532	-1140.924903	(0.187) - (0.197)	(0.273) - (0.234)	6.1615



Para examinar la adsorción de hidrógeno en el complejo dopado, se simularon más de 10 configuraciones diferentes en la formación de moléculas de  $H_2$  (lineal y circular), obteniendo así una formación en el momento de alcanzar las seis moléculas de  $H_2$ . Se observó que las moléculas de  $H_2$  tienden a permanecer alrededor del átomo de Ca, obteniendo así un sistema estable ( $CaC_{12}-6H_2$ ). En la Figura 3.5, se ilustra claramente como se realiza el proceso de adición de las moléculas al complejo dopado una a una hasta llegar a un máximo de seis moléculas de  $H_2$ ; se puede observar que las primeras cinco moléculas de  $H_2$  tienden a ser adsorbidas alrededor del átomo de Ca y la sexta molécula de  $H_2$  se adsorbe encima del átomo de calcio.

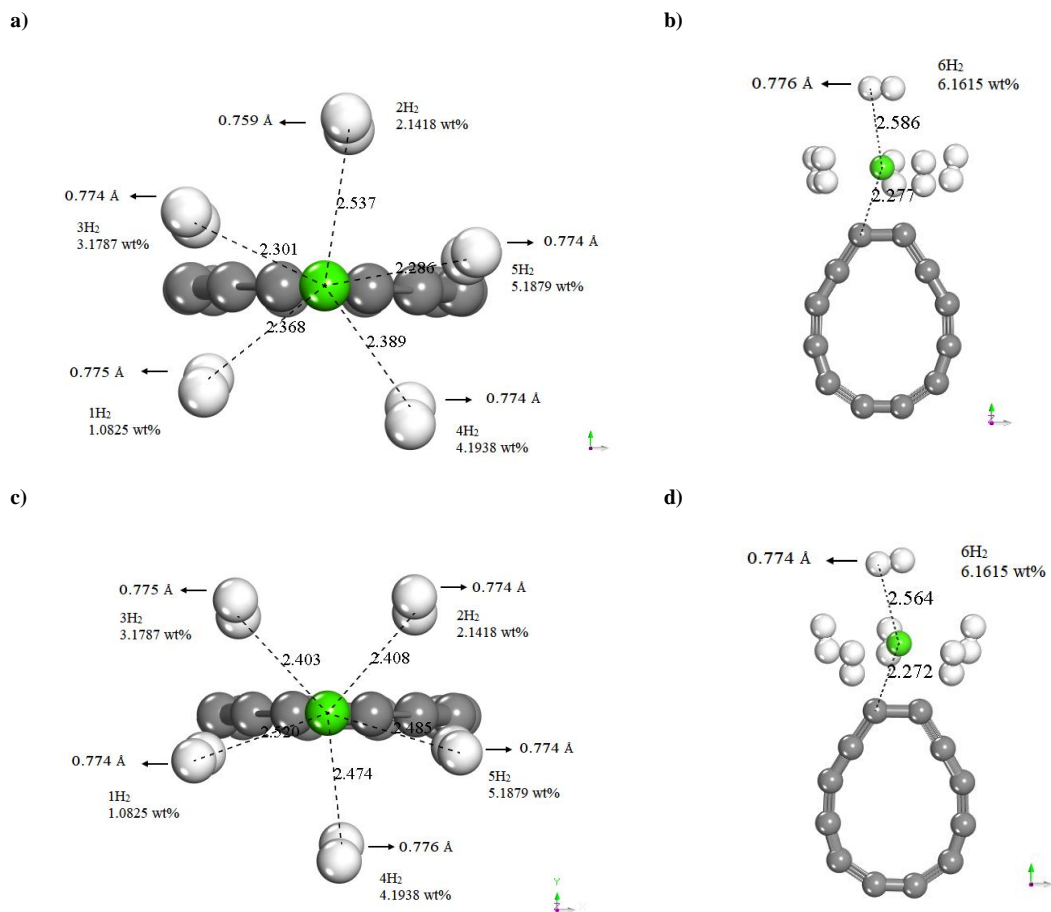


Figura 14. Esquema de optimización geométrica para el sistema  $CaC_{12}-nH_2$ , con  $n=1-6$  moléculas de  $H_2$  adsorbidas en el complejo dopado. a, b) Muestran los niveles de Teoría DFT-GGA-PW91, y c, d) Muestran la corrección empírica DFT-D de Grimme. Los átomos grises corresponden a los átomos de carbono, lo átomos blancos corresponden a las moléculas de  $H_2$  y el átomo verde corresponde al átomo de calcio.

La primera molécula de  $H_2$  es adsorbida con una energía promedio  $E_{ave}=0.1866$  eV/ $H_2$  y energía de adsorción  $E_{ad} =0.1867$  eV/ $H_2$  (PW91) al complejo dopado con una distancia de 2.4101 Å entre la primera molécula de hidrógeno y el átomo de calcio como se puede apreciar en la Figura 3.5a. Cuando la tercera molécula de hidrógeno se adsorbe en el complejo decorado, la energía de adsorción es de 0.1962 eV/ $H_2$ , este valor muestra un incremento del 5.14% con respecto a la primera molécula de  $H_2$  que se adsorbe al complejo dopado. Las moléculas de  $H_2$  adicionales se mantienen con una energía de 0.18 eV/ $H_2$ .

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno obtenida en este estudio se calcula a partir de la ecuación 2.4, resultando de 6.16% en peso como se puede apreciar en la Tabla 3.1, con una energía promedio de 0.1890 eV/ $H_2$  y una energía de adsorción de 0.1871 eV/ $H_2$  para los cálculos con los niveles de teoría DFT-GGA-PW91.

Para tener en cuenta las interacciones tipo van der Waals que no están incluidas en el funcional GGA-PW91, se realizaron cálculos utilizando el método DFT-D de Grimme<sup>[77]</sup> con los parámetros de fuerza predeterminados que se implementan en Materials Studio Dmol<sup>3</sup>. El esquema de corrección empírica DFT-D de Grimme se ha aplicado con éxito a muchos problemas químicos que incluyen interacciones con el hidrógeno molecular<sup>[6,17,18,26,31]</sup>. Se llega a observar que la primera molécula de  $H_2$  se adsorbe con una energía promedio  $E_{ave}=0.4373$  eV/ $H_2$  y una energía de adsorción de  $E_{ad}=0.4374$  eV/ $H_2$  al complejo dopado a partir de las ecuaciones 2.2 y 2.3.

La distancia promedio entre las moléculas de  $H_2$  y el átomo de calcio se mantiene en 2.4756 Å, con una distancia de enlace entre las moléculas de hidrógeno de 0.774 Å a 0.776 Å. Cuando la segunda molécula de  $H_2$  se adsorbe al complejo dopado, presenta una disminución del 31 % con respecto a la primera molécula de  $H_2$ , lo que da como resultado una energía de 0.3338 eV/ $H_2$ . Las siguientes moléculas agregadas al complejo dopado presentan una disminución promedio de 5.49% con respecto a la segunda molécula. Teniendo así una energía promedio de 0.3204 eV/ $H_2$ , y una adsorción promedio de 0.2736 eV/ $H_2$ , energías más altas que los cálculos con GGA-PW91.

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno obtenida en este estudio es la misma para los resultados con PW91 (1.0825 a 6.1515) % en peso (Tabla 3.1). Por lo tanto, los resultados de PW91 se pueden tomar como límites inferiores para las energías de almacenamiento de hidrógeno,

mientras que los resultados de DFT-D se pueden tomar como límites superiores, ya que presentan mejores energías en el rango deseable de 0.2 a 0.6 eV para el almacenamiento de hidrógeno en condiciones ambientales como se puede apreciar en la Figura 3.6.

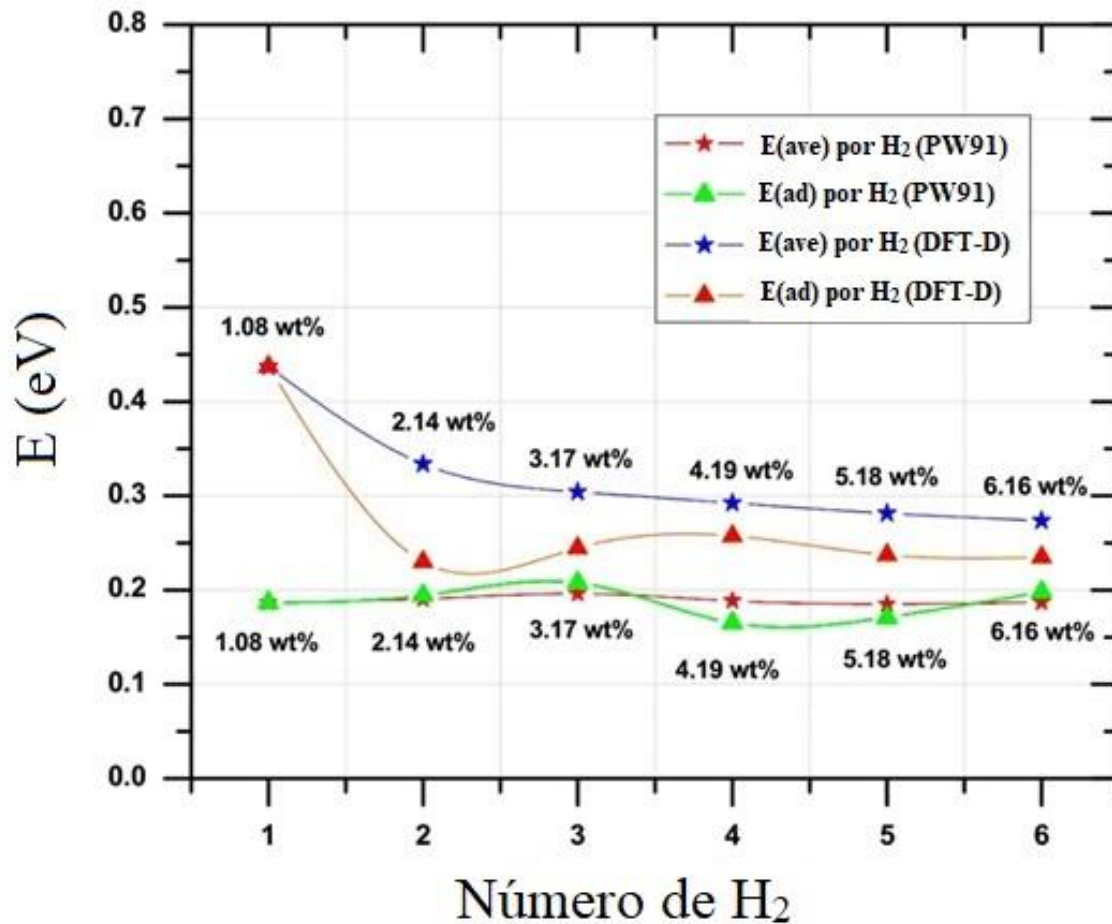


Figura 15. Resultados en los niveles de teoría GGA-PW91 Y DFT-D

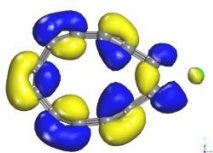
En comparación con resultados en la literatura, algunas investigaciones obtienen de 0.24 eV a 0.07 eV como rango de energías de enlace para las cadenas carbino<sup>[26]</sup> y de 0.113 eV a 0.161 eV para el caso de B<sub>80</sub><sup>[31]</sup> decorado con átomos de calcio, un rango <0.25 eV, haciendo de este sistema (CaC<sub>12</sub>-6H<sub>2</sub>) un buen candidato para el almacenamiento de hidrógeno, ya que tiene energías superiores a 0.25 eV por H<sub>2</sub> solo para cálculos con la corrección empírica DFT-D de Grimme.

Se realizó el análisis de distribución espacial HOMO-LUMO para los sistemas  $\text{CaC}_{12}$  y  $\text{CaC}_{12}-6\text{H}_2$  que se muestran en la Figura 3.7a, b, respectivamente. Los lóbulos azules muestran valores positivos y los lóbulos amarillos valores negativos de la función de onda.

Para el sistema  $\text{CaC}_{12}$  (Figura 3.7a) la distribución de la densidad electrónica HOMO se encuentra en los enlaces de carbono individuales (simples), el átomo de Ca se coloca frente al lóbulo positivo, ya que en esta región hay un par de electrones que puede producir o perder el carbino más fácilmente. Se puede observar que la distribución de LUMO se ubica en los enlaces triples, lugar de los orbitales de menor energía que están vacíos.

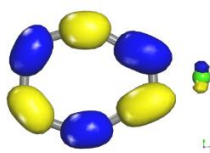
a) Sistema  $\text{CaC}_{12}$

HOMO  $\text{CaC}_{12}$



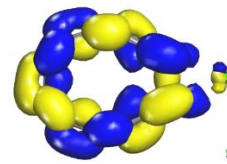
$$E(\text{HOMO}) = -4.360 \text{ eV}$$

LUMO  $\text{CaC}_{12}$



$$E(\text{LUMO}) = -4.124 \text{ eV}$$

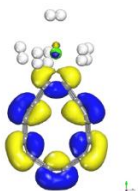
HOMO-LUMO  $\text{CaC}_{12}$



$$\Delta_{\text{CaC}_{12}} = 0.236 \text{ eV}$$

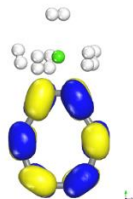
b) Sistema  $\text{CaC}_{12}-6\text{H}_2$

HOMO  $\text{CaC}_{12}-6\text{H}_2$



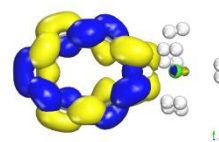
$$E(\text{HOMO}) = -4.279 \text{ eV}$$

LUMO  $\text{CaC}_{12}-6\text{H}_2$



$$E(\text{LUMO}) = -3.807 \text{ eV}$$

HOMO-LUMO  $\text{CaC}_{12}-6\text{H}_2$



$$\Delta_{\text{CaC}_{12}-6\text{H}_2} = 0.472 \text{ eV}$$

Figura 16. Análisis de distribución espacial HOMO-LUMO para el sistema  $\text{CaC}_{12}$  y  $\text{CaC}_{12}-6\text{H}_2$ .

Los cálculos del diferencial de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) para el sistema  $\text{CaC}_{12}\text{-nH}_2$ , se resumen en la Tabla 3.2. Se observa que los valores de diferencia de energía para el complejo dopado con 1 a 3 moléculas de  $\text{H}_2$  dan un promedio de 0.532 eV. Por lo tanto, se requiere una mayor energía para adsorberse en el complejo dopado.

Tabla 3.2. Diferencial de energía o gap ( $\Delta$ ) de los sistemas  $\text{CaC}_{12}$  y  $\text{CaC}_{12}\text{-6H}_2$

Sistema	HOMO (eV)	LUMO (eV)	( $\Delta$ )
<b><math>\text{CaC}_{12}</math></b>	-4.360	-4.124	0.236
<b><math>\text{CaC}_{12}\text{-H}_2</math></b>	-4.248	-3.705	0.543
<b><math>\text{CaC}_{12}\text{-2H}_2</math></b>	-4.249	-3.714	0.535
<b><math>\text{CaC}_{12}\text{-3H}_2</math></b>	-4.258	-3.740	0.518
<b><math>\text{CaC}_{12}\text{-4H}_2</math></b>	-4.265	-3.758	0.507
<b><math>\text{CaC}_{12}\text{-5H}_2</math></b>	-4.273	-3.786	0.487
<b><math>\text{CaC}_{12}\text{-6H}_2</math></b>	-4.279	-3.807	0.472

Para el complejo dopado de 4 a 6 moléculas de hidrógeno el diferencial de energía promedio da un valor de 0.488 eV. Esto indica que para los últimos sistemas es relativamente más fácil adsorber moléculas al complejo dopado. Asimismo, la diferencia de energía promedio HOMO-LUMO para el sistema  $\text{CaC}_{12} - \text{nH}_2$  es de 0.5103 eV. Comparando este valor con las energías de enlace de la Tabla 3.1, se tiene que el diferencial de energía HOMO-LUMO es mayor que la energía de adsorción para el complejo dopado con una a seis moléculas de hidrógeno. Esto confirma la estabilidad del complejo dopado, proporcionando una buena alternativa para el almacenamiento de hidrógeno en condiciones ambientales.

El análisis de la población de Mulliken se resume en la Tabla 3.3, donde se observa claramente la carga atómica +0.956e del átomo de Ca para el sistema  $\text{CaC}_{12}$  que proveniente de la donación de electrones de los orbitales 4s más una pequeña fracción de orbitales 4p y 3d del átomo de Ca como se puede apreciar en la Figura 3.4.

Esto significa que hay una transferencia de carga del átomo de Ca muy alta a los átomos de carbono más cercanos en el sistema. Este cálculo está de acuerdo con los resultados obtenidos por Cruz-Torres *et al* <sup>[79]</sup>, donde se puede observar que la transferencia de carga atómica del átomo de Ca al

sistema  $C_{12}$  es  $+0.933e$ , con una sobreestimación del 2.46%, debido a un número menor de átomos de carbono en nuestro sistema.

Los valores completos del sistema  $CaC_{12-n}H_2$  con  $n \leq 6$  moléculas de  $H_2$  se muestran en la Tabla 3.3, donde la carga promedio para el átomo de Ca alcanza un valor máximo de  $+1.106e$  para seis moléculas de  $H_2$ , mientras que la carga promedio para los átomos de hidrógeno es  $-0.081e$ , aumentando un 15.69% con respecto al complejo dopado sin moléculas de hidrógeno.

Tabla 3.3. Análisis de población de Mulliken

System	Carga Mulliken (e)		
	C (atom)	Ca (atom)	H (atom average)
<b>CaC<sub>12</sub></b>	C <sub>1</sub> -0.399 C <sub>2</sub> -0.399	0.956	---
<b>CaC<sub>12</sub>-H<sub>2</sub></b>	C <sub>1</sub> -0.405 C <sub>2</sub> 0.042	1.072	-0.078
<b>CaC<sub>12</sub>-2H<sub>2</sub></b>	C <sub>1</sub> -0.403 C <sub>2</sub> 0.044	1.124	-0.078
<b>CaC<sub>12</sub>-3H<sub>2</sub></b>	C <sub>1</sub> -0.409 C <sub>2</sub> 0.041	1.113	-0.091
<b>CaC<sub>12</sub>-4H<sub>2</sub></b>	C <sub>1</sub> -0.416 C <sub>2</sub> 0.044	1.158	-0.090
<b>CaC<sub>12</sub>-5H<sub>2</sub></b>	C <sub>1</sub> -0.406 C <sub>2</sub> 0.043	1.172	-0.090
<b>CaC<sub>12</sub>-6H<sub>2</sub></b>	C <sub>1</sub> -0.408 C <sub>2</sub> 0.040	1.106	-0.081

Este proceso de fisisorción para un número máximo de moléculas de hidrógeno en complejo dopado con un átomo de calcio es estable como se ha encontrado anteriormente, y es fácil la transferencia de carga para sistemas de aplicación móvil (transporte). Del mismo modo, se puede observar en la Figura 3.2 que la carga atómica en los átomos de carbono 1 y 2 mantiene un promedio de  $-0.4078e$  en el átomo  $C_1$ , y  $0.0423$  en el átomo de  $C_2$ . Alcanzando un valor máximo cuando se adsorben 5 moléculas de  $H_2$  en el sistema  $CaC_{12}$ , con un valor de transferencia de carga en el átomo de Ca de  $+1.172e$ , con un incremento del 81% con respecto al  $+1.085e$  del sistema  $CaC_{120-5H_2}$ <sup>[79]</sup>, entonces la transferencia de carga disminuye a medida que aumenta el número de hidrógenos. También se observa una disminución de 6.79% entre  $CaC_{120-5H_2}$  y  $CaC_{120-6H_2}$  reportados previamente, de acuerdo con nuestro estudio 5.96% entre  $CaC_{120-5H_2}$  y  $CaC_{12-6H_2}$



reportados por este grupo de investigación<sup>[27]</sup>. Posteriormente, la adición de la sexta molécula de hidrógeno en un sistema dopado demuestra una fuerte transferencia de carga en el sistema.

Por lo tanto, con los estudios presentados anteriormente, se puede afirmar que la molécula de carbino  $C_{12}$  decorada con Ca puede adsorber satisfactoriamente seis moléculas de  $H_2$  con una energía promedio de 0.1903 eV (PW91) y 0.3204 (DFT-D) correspondiente a 6.16 % en peso, capacidad de almacenamiento que cumple con los requerimientos establecidos por el Departamento de Energía de EE. UU. para finales del año 2025.

### 3.2 Construcción de los anillos $C_{10}$ en las simetrías $D_{nh}$ y $D_{(n/2)h}$ para su evaluación como material para almacenar hidrógeno

Se realizó el análisis del complejo Ca-carbino y se encontró la configuración más estable del anillo  $C_{10}$  y los átomos de Ca adsorbidos a su superficie externa. Primero, se ha predicho teóricamente que la molécula de carbino es una estructura estable, y posiblemente se encuentra en dos fases: *i*) fase de poliino energéticamente favorable  $(-C\equiv C-)_n$  con alternancia de enlaces triples (1.24 Å) y simples (1.34 Å) por distorsión de Peierls, llamada  $\alpha$ -carbino, el caso más común es acetileno  $(H-C\equiv C-H)^{[34,35,40,42,44]}$  con una configuración electrónica  $((\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2)^{[27]}$ , y *ii*) fase cumuleno  $(=C=C=)_n$  donde todos los enlaces son iguales (1.29 Å), conocida como  $\beta$ -carbino, el caso más común es el butatrieno  $(CH_2=C=C=CH_2)^{[43]}$  con una configuración electrónica  $((\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2)^{[27]}$ . La Figura 3.8 muestra esquemáticamente la optimización geométrica del anillo  $C_{10}$  de carbino que corresponde a las estructuras  $C_{4N+2}$  con  $N=2$ ; la estructura (a) corresponde a un estado de transición estructural de la molécula de cumuleno (A) con una simetría  $D_{nh}$  completa y las siguientes estructuras distorsionadas dan como resultado (b, c) moléculas cumulénicas (B) y acetilénicas (C) con una simetría  $D_{(n/2)h}$  respectivamente, debido a una distorsión Jahn-Teller<sup>[34]</sup> de segundo orden con una ganancia de energía general.

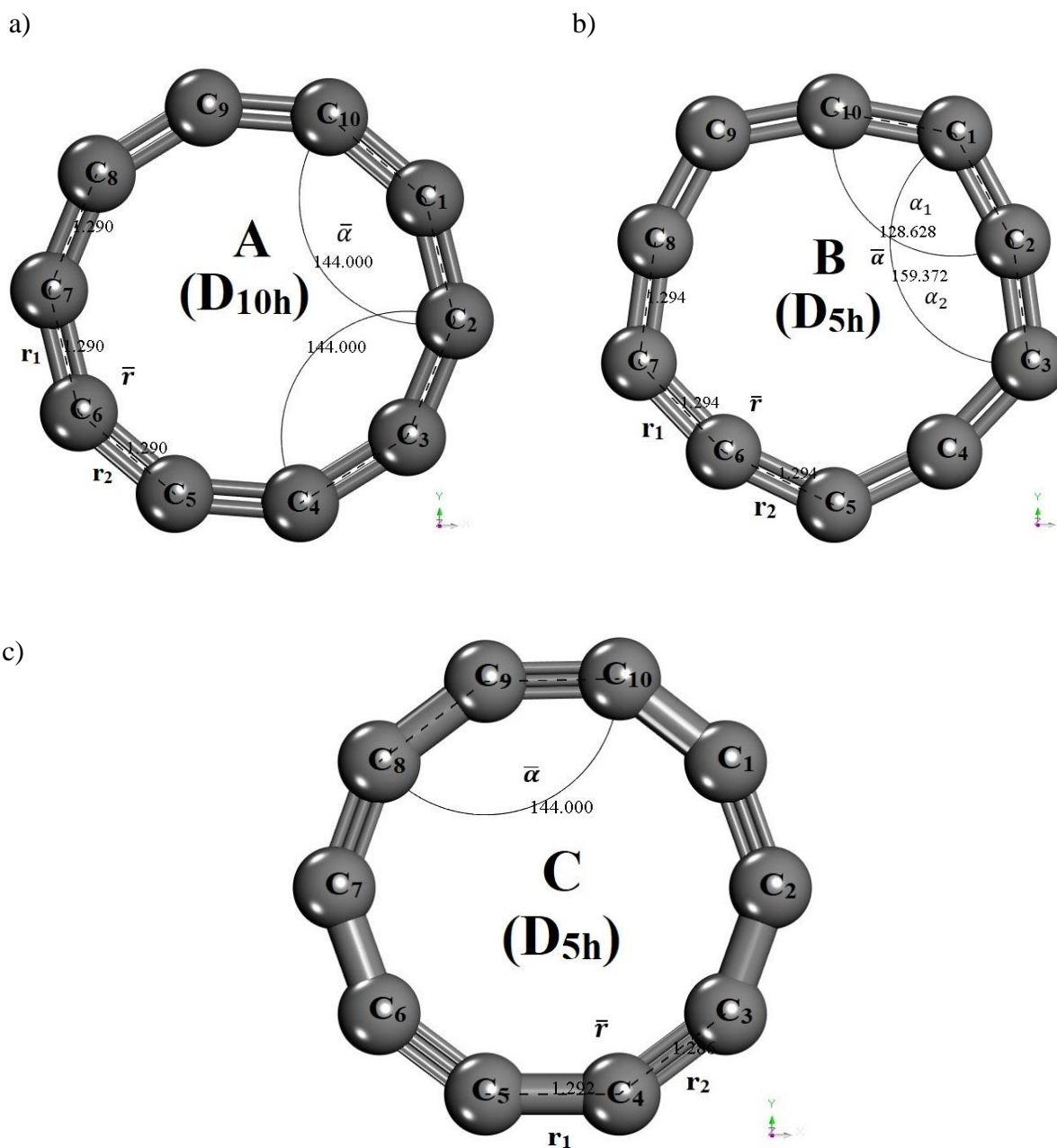


Figura 17. Optimización geométrica del anillo C<sub>10</sub> de carbino. a) molécula de cumuleno con una simetría D<sub>nh</sub> completa (todas las distancias de enlace son iguales ( $r_1, r_2=1.29 \text{ \AA}$ ) y ángulos de enlace iguales ( $\bar{\alpha} = 144^\circ$ ) alrededor del anillo; b) molécula de cumuleno con una simetría D<sub>(n/2)h</sub> con alternancia de ángulos de enlace ( $\bar{\alpha} = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$ ) y distancias de enlace iguales ( $1.29 \text{ \AA}$ ); c) molécula de polinileno (acetileno) con una simetría D<sub>(n/2)h</sub>, con alternancia de enlaces ( $\bar{r} = (r_1 + r_2)/2$ ) y ángulos de enlace iguales a  $\bar{\alpha} = 144^\circ$ .

En segundo lugar, se estudió el caso de un solo átomo de Ca adsorbido en la superficie externa de la molécula de carbino, separado a una distancia de 2.48 Å y se analizó la estabilidad del complejo Ca-carbino evaluando la energía de enlace  $E_b^{Ca}$  del átomo de Ca en el anillo a partir de la ecuación 2.1. La energía de enlace del sistema  $CaC_{10}$  muestra valores para las estructuras: A (2.58 eV y 2.33 eV), B (2.20 eV y 1.96 eV) y C (2.25 eV y 2.02 eV) con los funcionales GGA-PW91 y GGA-PBE, respectivamente; indicando que el sistema está fuertemente quimisorbido.

El valor positivo de  $E_b^{Ca}$  significa que la molécula de carbino decorada con calcio es termodinámicamente estable. Además, nuestros valores calculados de  $E_b^{Ca}$  son más altos que los de los fullerenos<sup>[29,31]</sup>, grafeno<sup>[30]</sup>, nanotubos de carbono<sup>[28]</sup>, cadenas de carbino<sup>[26,27]</sup> y heterofullerenos ( $C_{48}B_{12}$ )<sup>[31]</sup>. Esto indica el potencial de los anillos de carbino (cumuleno y polinileno) como material prometedor para el almacenamiento de hidrógeno. Por lo tanto, la energía de enlace Ca- $C_{12}$  es mucho mayor que la energía cohesiva del enlace Ca-Ca (1.84 eV) lo que indica que los átomos de Ca se dispersarán de manera uniforme en el carbino, en lugar de formar grupos metálicos (clusters)<sup>[28,31-33]</sup>. Como nota, la agrupación o agregación de dopantes en el sustrato puede provocar la disociación de las moléculas de  $H_2$  y la reducción de la capacidad de hidrógeno<sup>[32]</sup>. Los valores de quimisorción típicos están por encima de 155 kJ / mol (1.6 eV)<sup>[70]</sup>, por lo tanto, el sistema  $CaC_{10}$  puede considerarse como una sola unidad a la que llamamos complejo decorado.

Se encontró que la posición óptima del átomo de Ca se encuentra frente a enlaces dobles o simples para las moléculas de cumuleno (A, B) y polinileno (C) respectivamente, ya que son zonas con una distribución principal de densidad de electrones HOMO. En otra posición (centro de la molécula de cumuleno/polinileno o frente a los átomos de carbono), el átomo de Ca es menos estable, además perturba el sistema creando radicales de alta energía. Como nota, solo los dobles enlaces en los átomos  $C_1=C_2$  o  $C_6=C_7$  en la molécula de cumuleno (A, B) y los enlaces simples en los átomos  $C_1=C_2$  o  $C_6=C_7$  presentan los lóbulos azules (valores positivos de la función de onda) zonas preferidas para el átomo de Ca ya que en esta región hay un par de electrones que puede producir o perder más fácilmente la molécula de carbino. La Figura 3.9 muestra la optimización de la geometría del complejo  $CaC_{10}$ , y la forma en que el átomo de Ca tiende a alargar el enlace doble o simple de la molécula de carbino a 1.507 Å (A), 1.493 Å (B) y 1.455 Å (C).

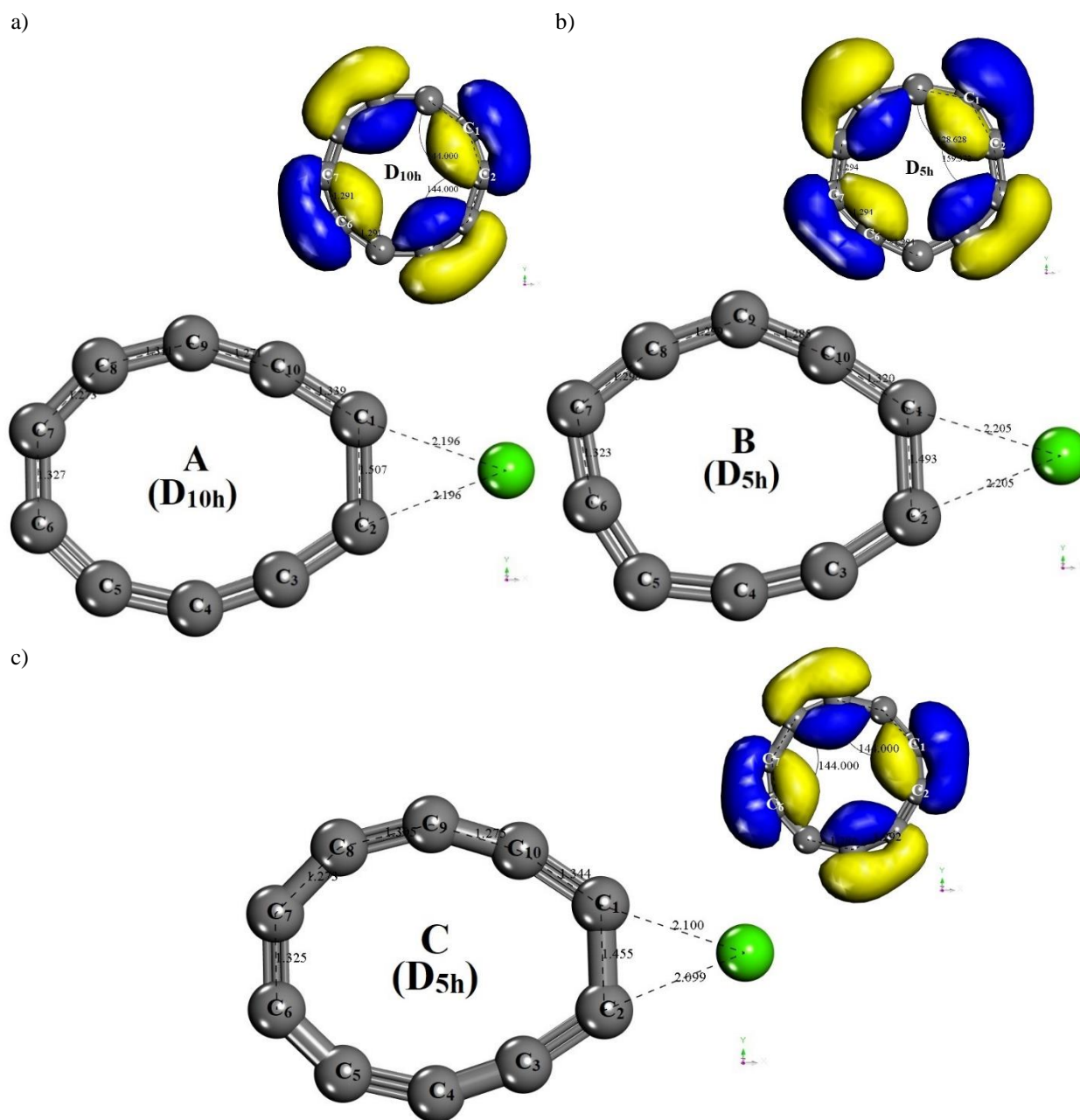


Figura 18. Optimización geométrica del sistema  $\text{CaC}_{10}$ . Las primeras dos estructuras (a, b) corresponden a la molécula de cumuleno y la tercera (c) al tipo polinileno. Las tres estructuras tienden a alargar el enlace doble/simple de la molécula de carbino a una distancia de 1.507 Å, 1.493 Å, y 1.455 Å respectivamente. Los enlaces dobles  $\text{C}_1=\text{C}_2$  o  $\text{C}_6=\text{C}_7$  en la molécula de cumuleno y los enlaces simples  $\text{C}_1-\text{C}_2$  o  $\text{C}_6-\text{C}_7$  en la molécula de polinileno presentan la mayor distribución electrónica HOMO (lóbulos azules, valores positivos de la función de onda).

En caso de que se agregue un segundo átomo de Ca al anillo C<sub>10</sub>, se probaron dos posibilidades: distancias de Ca-Ca pequeñas (~3 Å) y largas (~8 Å) alrededor de la superficie externa de la molécula de carbino. La energía de unión disminuye alrededor de 10.72% y 32.3% con respecto al átomo de Ca previo agregado en el anillo C<sub>10</sub> para distancias cortas y largas respectivamente en la molécula de cumuleno (A) para los cálculos con el funcional GGA-PW91. Los resultados de los átomos de Ca añadidos al sistema se resumen en la Tabla 3.4 para todas las estructuras (A-C).

Tabla 3.4. Energía de enlace  $E_b^{Ca}$  para los átomos de Ca añadidos a la molécula de carbino para distancias cortas (~3 Å) y distancias largas alrededor de su superficie externa, y porcentaje de decremento para el segundo átomo de Ca.

Simetría	Funcional	$E_b^{Ca}$ distancias cortas (~3 Å)		$E_b^{Ca}$ distancias largas (~8 Å)	
		1Ca	2Ca	1Ca	2Ca
<b>A</b> (D <sub>10h</sub> )	GGA-PW91	2.58	2.33	2.58	1.95
	(%)		10.72 %		32.30 %
	GGA-PBE	2.33	1.99	2.33	1.86
	(%)		17.08 %		25.26 %
<b>B</b> (D <sub>5h</sub> )	GGA-PW91	2.2	2.28	2.2	1.89
	(%)		> 3.63 %		16.40 %
	GGA-PBE	1.96	1.86	1.96	1.46
	(%)		5.37 %		34.25 %
<b>C</b> (D <sub>5h</sub> )	GGA-PW91	2.25	2.16	2.25	1.86
	(%)		4.16 %		20.96 %
	GGA-PBE	2.02	1.96	2.02	1.79
	(%)		3.06 %		12.84 %

Los valores de energía de enlace significan que los átomos de Ca no se agrupan en la molécula de carbino. La literatura muestra que los metales con una pequeña energía cohesiva ( $\leq 2$  eV por átomo) tienen una menor tendencia a agruparse en el material huésped una vez que se depositan. Por ejemplo, el grafeno<sup>[80]</sup> y nanotubos de carbono<sup>[28]</sup> decorados con átomos de Ca tienen energías de enlace más bajas de 0.632 eV y 0.88 eV por átomo de Ca, que son mucho más bajas que la energía cohesiva del enlace Ca-Ca de 1.84 eV<sup>[28,31–33]</sup>. Como resultado, los átomos de Ca prefieren formar grupos en la nanoestructura de carbono, lo que puede reducir significativamente el

almacenamiento de hidrógeno. Este es un resultado importante ya que la mayoría de los materiales a base de carbono con átomos de metal sufren de agrupamiento, lo que resulta en una disminución de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno (Tabla 3.4).

Para el segundo átomo de Ca, después de la optimización geométrica en pequeñas distancias ( $\sim 3$  Å), la energía de enlace del segundo átomo de Ca es mayor que 1.86 eV y las longitudes de enlace están en 4.5 Å; que de acuerdo con la literatura para la formación de  $\text{Ca}_2$  y  $\text{Ca}_3$  muestran longitudes de enlace de 4.2 Å y 3.93 Å respectivamente, causando la no formación de clusters de calcio<sup>[33]</sup>. Sin embargo, la distorsión en el material huésped hace posible que un solo átomo de Ca pueda adsorberse en el carbino.

Además, se analizó el mecanismo de unión del átomo de Ca en la molécula de carbino (A) que corresponde a un estado de transición estructural de la molécula de cumuleno con simetría  $D_{nh}$  completa en esta configuración. La Figura 3.10 (a) muestra la densidad total de estados (DOS) para la molécula pura de carbino  $\text{C}_{10}$ , y la Figura 3.10 (b) muestra la densidad parcial de estados (PDOS) para el complejo  $\text{CaC}_{10}$ , con el objetivo de comprender mejor la transferencia de carga, que indica los números existentes de estados para cada intervalo de energía en la molécula de carbino al momento de colocar el átomo de Ca. Los orbitales 4s del átomo de Ca juegan el papel principal en la unión de Ca a  $\text{C}_{10}$ . Esto hace que el átomo de Ca done los electrones s debido a sus potenciales de ionización relativamente bajos, lo que conduce a la deslocalización de los orbitales (Figura 3.10b). La fuerza del complejo decorado Ca-carbino surge con la aparición de orbitales 3d y 4p de átomos de Ca que también participan en la unión. Hay una clara indicación de la transferencia de carga de los orbitales s del átomo de Ca al sistema  $\pi$  del carbino y de los orbitales d del sistema  $\pi$  de carbino con el átomo de Ca formando el enlace donante-receptor junto con el cambio del nivel de Fermi del carbino puro DOS.



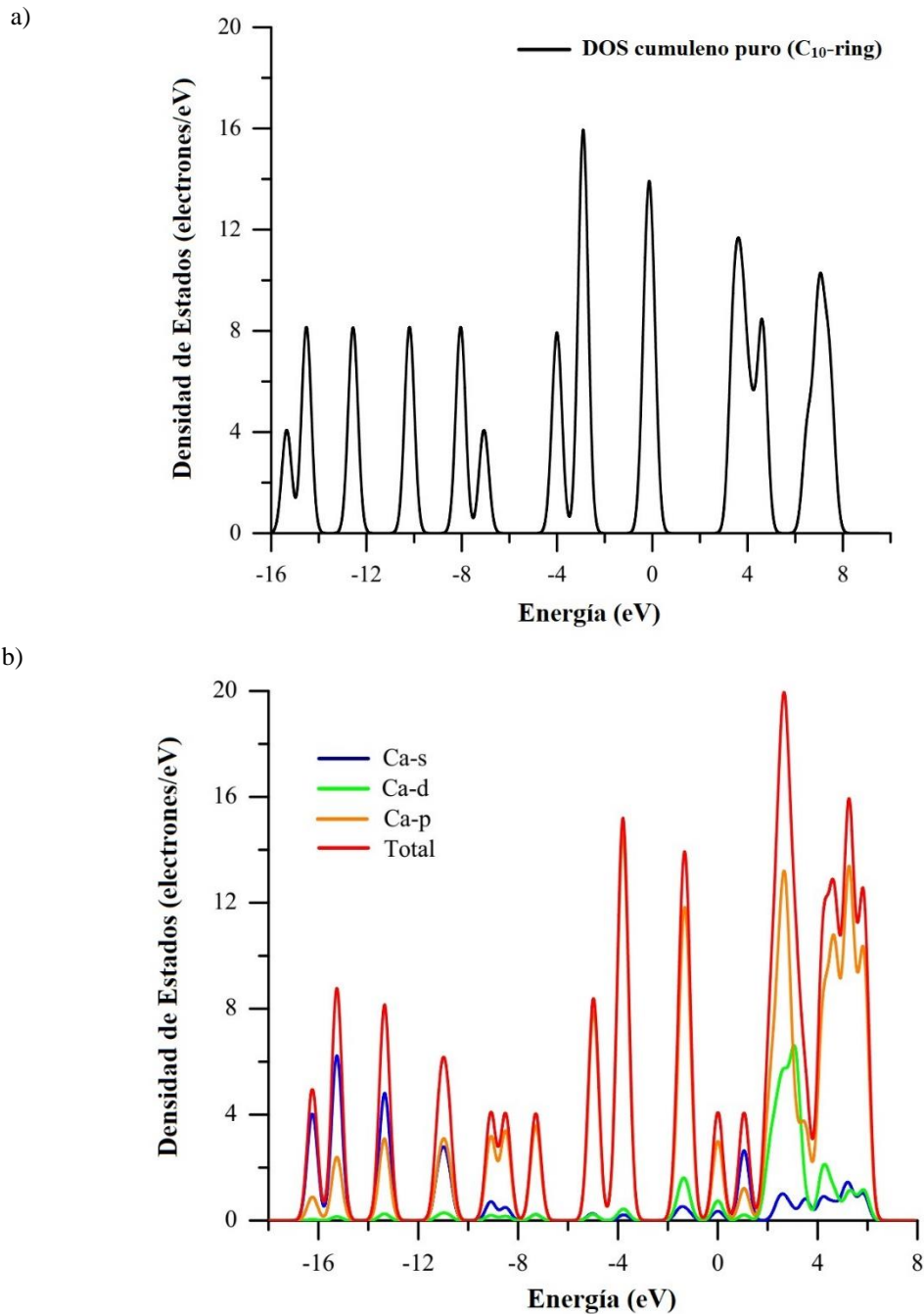


Figura 19. a) Densidad de estados (DOS) de la molécula de carbino  $C_{10}$  en la simetría  $D_{nh}$ ; b) Complejo Ca-carbino, muestra la densidad parcial de estados PDOS representada por la línea roja. La densidad parcial de estados PDOS de los estados 4s, 4p y 3d es presentado por las líneas azul, naranja y verde respectivamente.

La transferencia de electrones del átomo de Ca a la molécula de cumuleno o polinileno produce una carga positiva en el átomo de Ca, A (+ 0.841e y + 1.085e), B (+ 0.876e y + 1.055e) y C (+ 0.884e y + 1.062e) para el análisis de población de Mulliken y cargas ajustados (ESP) respectivamente, como resultado neto de la donación de electrones de C a los orbitales d vacíos de Ca y la donación de retroceso de los orbitales s de Ca a C. Estos resultados son comparados contra aquellos reportados en literatura, como son: cadenas de carbino (+ 0.64e)<sup>[26]</sup> y anillos de carbino (+0.95e)<sup>[27]</sup> para estimar las cargas efectivas en los átomos de Ca.

Una vez obtenidas las moléculas de carbino (A-C), se investigó la competencia de un solo átomo de H unido al anillo C<sub>10</sub> con una orientación frente al átomo de carbono, doble enlace y centro de la molécula de carbino, con el objetivo de determinar si este es capaz de unirse a la molécula de carbino. La Figura 3.11 muestra las superficies de energía potencial (PES) que proporcionan el mínimo (r, E) que corresponde al punto de equilibrio después de la optimización de la geometría. La fuerza de enlace 1.26 eV indica que la energía de disociación para la formación de C<sub>10</sub> + H en el átomo corresponde a la fisisorción.

Entonces, existe la posibilidad de H unido a los átomos de carbono; sin embargo, no hay posibilidad de disociación de H<sub>2</sub> de acuerdo con nuestros nuevos cálculos (ver Figura 3.12) porque esto corresponde a la quimisorción. La fuerza de unión 3.62 eV corresponde a la quimisorción; sin embargo, es muy difícil unir H al átomo de carbono porque la velocidad del átomo de H debería ser extremadamente alta. La fuerza de unión 0.0063 eV corresponde a una fisisorción muy débil que hace que se capture solo a temperatura de nitrógeno líquido de acuerdo con la literatura<sup>[32]</sup>. Esto significa que el anillo C<sub>10</sub> puro no es un buen candidato para que los átomos de hidrógeno se almacenen directamente.

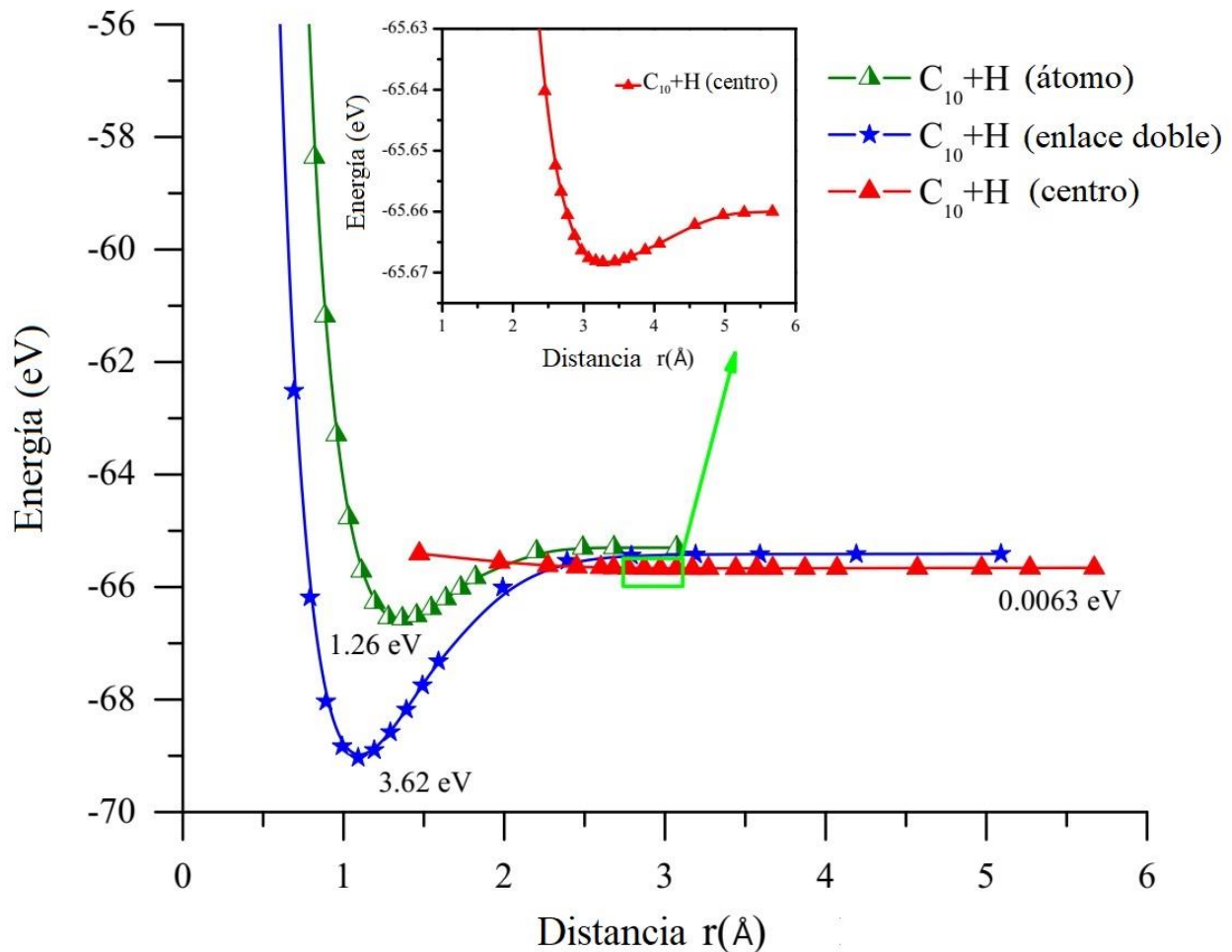


Figura 20. Cálculos para la obtención de superficies de energía potencial de un solo punto donde el mínimo corresponde a la energía de disociación de  $C_{10} + H$  en tres orientaciones diferentes: i) frente a los átomos de carbono (línea verde con una fuerza de enlace 1.26 eV), ii) frente al doble enlace (línea azul con una fuerza de enlace 3.62 eV), y iii) centro de la molécula de carbino (línea roja con una fuerza de enlace 0.0063 eV).

La Figura 3.12 muestra que el átomo de Ca no disocia moléculas de hidrógeno individuales porque la energía necesaria es mayor que 3eV. Solo la forma molecular  $H_2$  podría adsorberse con energía deseable (0.2-0.4 eV) como la que se obtuvo en este trabajo. Para construir estas PES, se atacó el átomo de Ca con hidrógeno molecular  $H_2$  en tres orientaciones diferentes: i) hidrógeno repulsivo horizontal (hrH), ii) hidrógeno repulsivo vertical (vrH) e hidrógeno repulsivo diagonal (drH). La

energía mínima en todos estos PES es mayor que 3 eV, entonces estos valores corresponden a una energía de disociación muy alta.

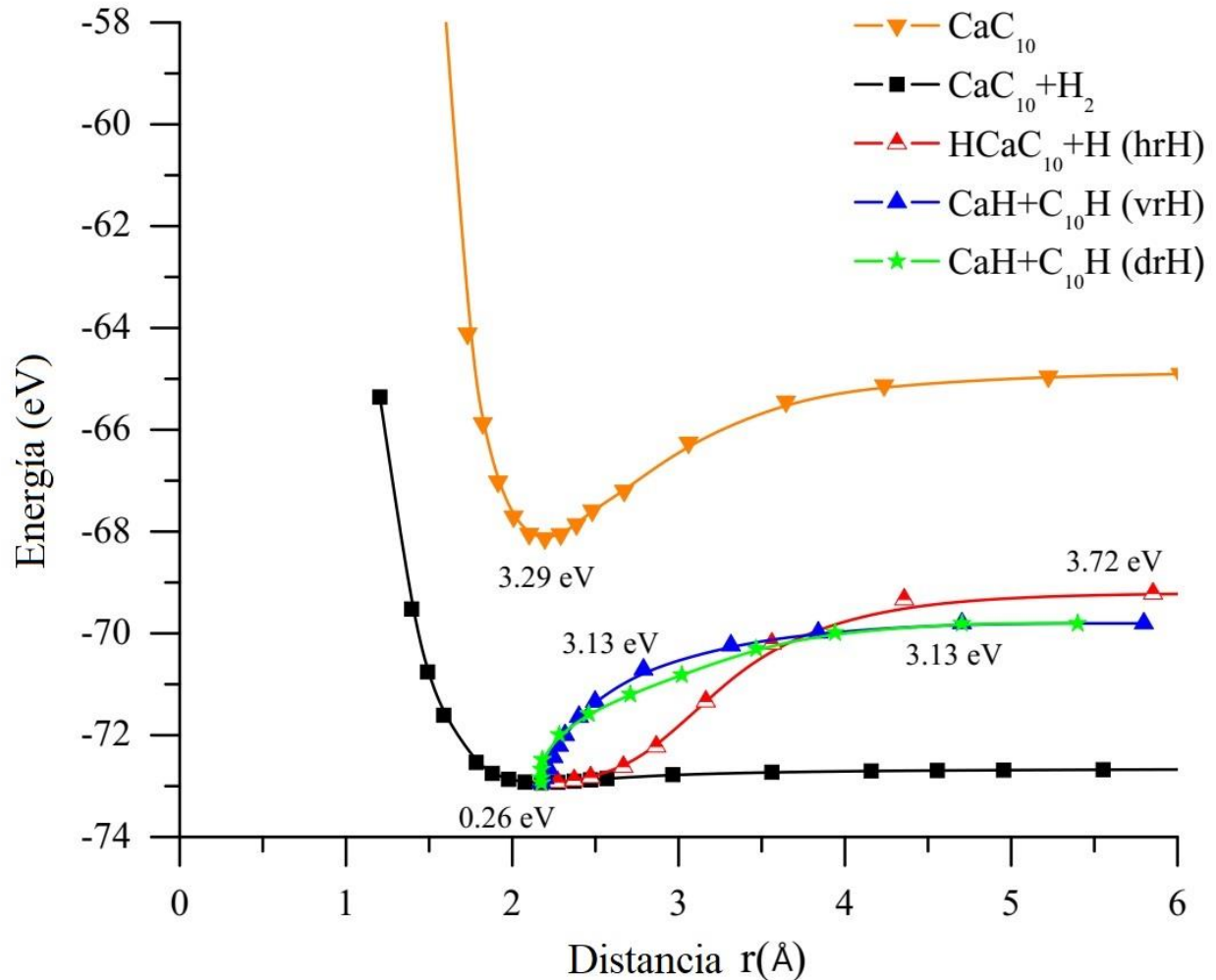


Figura 21. Cálculos de curvas de energía potencial de un solo punto donde el mínimo corresponde a la energía de disociación. i) CaC<sub>10</sub> con una fuerza de enlace 3.29 eV, ii) CaC<sub>10</sub> + H<sub>2</sub> (forma molecular H<sub>2</sub> con fuerza de enlace 0.26 eV), y tres orientaciones diferentes donde se atacó el átomo de Ca con H<sub>2</sub> molecular, iii) HCaC<sub>10</sub> + H (hidrógeno horizontal repulsivo) con un fuerza de enlace 3.72 eV, iv) CaH + C<sub>10</sub>H (hidrógeno repulsivo vertical) con una fuerza de enlace 3.13 eV, y v) CaH + C<sub>10</sub>H (hidrógeno repulsivo diagonal) con una fuerza de enlace 3.13 eV.

Una vez obtenido el sistema  $\text{CaC}_{10}$  en equilibrio, se estudió la adsorción de moléculas de  $\text{H}_2$  en el complejo decorado. Las moléculas de  $\text{H}_2$  son agregadas una a una hasta alcanzar un máximo de siete moléculas de  $\text{H}_2$  adsorbidas en el complejo decorado. Se calcula la energía promedio de las moléculas de  $n\text{H}_2$  adsorbidas en el sistema usando la ecuación 2.2. La energía para la  $n$ -ésima molécula de hidrógeno  $n\text{H}_2$  es calculada a partir de la ecuación 2.3. Los resultados de la energía de enlace promedio para la  $n$ -ésima molécula de  $n\text{H}_2$  y la energía de adsorción en el complejo Ca-carbino se resumen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Energía promedio ( $E_{\text{ave}}$ ) por molécula de  $\text{H}_2$  (eV), Energía de adsorción ( $E_{\text{ad}}$ ) de la  $n$ -ésima molécula de  $\text{H}_2$  en el complejo  $\text{CaC}_{10-n\text{H}_2}$ , Energía de enlace  $E_b^{\text{Ca}}$  de carbino decorado con Ca con un solo átomo de calcio y porcentaje en peso (wt. %) del sistema  $\text{CaC}_{10-n\text{H}_2}$ .

Simetría	Funcional	Energía (eV)	$E_b^{\text{Ca}}$ (eV)	$\text{CaC}_{10-n\text{H}_2}$ (eV)						
				1 $\text{H}_2$	2 $\text{H}_2$	3 $\text{H}_2$	4 $\text{H}_2$	5 $\text{H}_2$	6 $\text{H}_2$	7 $\text{H}_2$
A ( $\text{D}_{10h}$ )	GGA-PW91	$E_{\text{ave}}$	2.58	0.2471	0.2295	0.2307	0.2162	0.1996	0.1955	0.1732
		$E_{\text{ad}}$		0.2471	0.2119	0.2333	0.1724	0.1332	0.1754	0.039
	DFT-D	$E_{\text{ave}}$	2.33	0.2353	0.2518	0.2452	0.2411	0.2355	0.2320	0.2338
		$E_{\text{ad}}$		0.2353	0.2411	0.2319	0.2291	0.2131	0.2142	0.2447
B ( $\text{D}_{5h}$ )	GGA-PW91	$E_{\text{ave}}$	2.20	0.2232	0.2143	0.2126	0.2047	0.2011	0.1941	0.1681
		$E_{\text{ad}}$		0.2232	0.2055	0.2091	0.1810	0.1867	0.1592	0.012
	DFT-D	$E_{\text{ave}}$	1.96	0.2671	0.2710	0.2648	0.2623	0.2585	0.2547	0.2491
		$E_{\text{ad}}$		0.2671	0.2748	0.2523	0.2548	0.2433	0.2356	0.2158
C ( $\text{D}_{5h}$ )	GGA-PW91	$E_{\text{ave}}$	2.25	0.2486	0.2312	0.2176	0.2156	0.2128	0.2118	0.2106
		$E_{\text{ad}}$		0.2486	0.2137	0.1906	0.2096	0.2018	0.2063	0.2434
	DFT-D	$E_{\text{ave}}$	2.02	0.2644	0.2696	0.2639	0.2616	0.2579	0.2542	0.2487
		$E_{\text{ad}}$		0.2644	0.2748	0.2523	0.2548	0.2433	0.2356	0.2158
	wt. %	--	--	1.2428	2.4551	3.6380	4.7926	5.9194	7.0206	8.0960

Para examinar la adsorción de hidrógeno en el complejo dopado, se simuló más de 5 configuraciones diferentes en la formación de moléculas de  $\text{H}_2$ . Se observó que las moléculas de  $\text{H}_2$  tienden a permanecer alrededor del átomo de Ca, obteniendo así un sistema estable ( $\text{CaC}_{10-7\text{H}_2}$ ). En la Figura 3.13, se ilustra claramente como se realiza el proceso de adición de moléculas al complejo dopado colocando una por una hasta un máximo de siete moléculas de  $\text{H}_2$ ; las primeras seis moléculas de  $\text{H}_2$  tienden a adsorberse alrededor del átomo de Ca, y la séptima molécula de  $\text{H}_2$  se adsorbe en la parte superior del átomo de Ca.

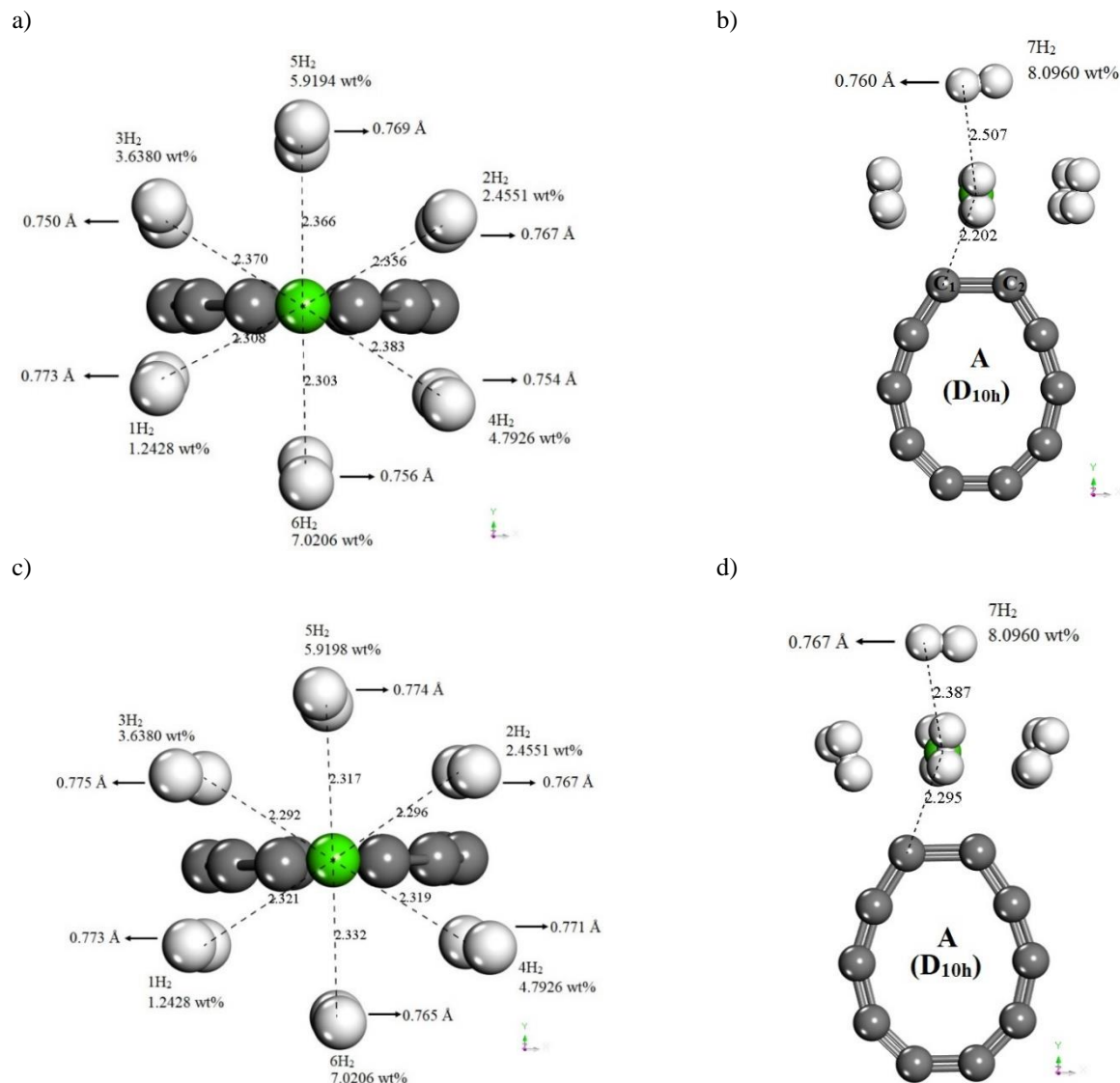


Figura 22. Esquema de optimización geométrica para el sistema  $\text{CaC}_{10}\text{-}n\text{H}_2$ , con  $n=1\text{-}7$  moléculas de  $\text{H}_2$  adsorbidas en el complejo decorado. a, b) Muestra la adsorción de hidrógeno en los niveles de teoría DFT-GGA-PW91 en la simetría  $D_{nh}$  que corresponde a la molécula de cumuleno. c, d) Muestra la adsorción de hidrógeno en los niveles de teoría DFT-GGA-PBE con el esquema de corrección empírica de Grimme (DFT-D) con una simetría  $D_{nh}$ . La forma de colocación de las moléculas de  $\text{H}_2$  en el complejo dopado se observa como: color gris para los átomos de carbono, color blanco comprende moléculas de  $\text{H}_2$  y color verde corresponde al átomo de Ca.



Las estructuras optimizadas de  $\text{CaC}_{10-n}\text{H}_2$ , para  $n = 1-7$ , en las simetrías  $D_{nh}$  y  $D_{(n/2)h}$  son bastante similares. Por lo tanto, solo se toma como ejemplo la estructura completa de la simetría  $D_{nh}$  (A) y se presentan las siete moléculas  $\text{H}_2$  adsorbidas en el complejo dopado.

Las primeras moléculas de  $\text{H}_2$  se adsorben en el complejo dopado con una energía promedio de  $E_{ave} = (0.2471 \text{ eV}, 0.2232 \text{ eV y } 0.2486 \text{ eV})$  por  $\text{H}_2$  y una energía de adsorción de  $E_{ad} = (0.2471 \text{ eV}, 0.2232 \text{ eV y } 0.2486 \text{ eV})$  por  $\text{H}_2$  (PW91); para las moléculas de cumuleno (A, B) y polinileno (C) respectivamente. Para determinar la relación entre la distancia de  $\text{Ca-H}_2$  y la energía de adsorción de  $\text{H}_2$ , se sabe que cuando las distancias de  $\text{Ca-H}_2$  son menores de  $2.5 \text{ \AA}$ , las energías de adsorción son mayores de  $0.1 \text{ eV}$  por  $\text{H}_2$ <sup>[22]</sup>. Por lo tanto, todas las distancias  $\text{Ca-H}_2$  están en el rango de  $2.2-2.5 \text{ \AA}$ , y las longitudes de enlace promedio  $\text{H-H}$  son  $0.773 \text{ \AA}$  para todas las simetrías.

Las moléculas de hidrógeno se unen al átomo de  $\text{Ca}$  a través de la interacción tipo Kubas<sup>[81]</sup>, que se encuentra entre la unión química fuerte y la débil. Cuando las moléculas  $\text{H}_2$  quinta y sexta se adsorben en el complejo dopado, la energía promedio para la molécula de cumuleno (A) es  $0.1996 \text{ eV}$  por  $\text{H}_2$  y  $0.1995 \text{ eV}$  por  $\text{H}_2$  y la energía de enlace es  $0.1332 \text{ eV}$  por  $\text{H}_2$  y  $0.1754 \text{ eV}$  por  $\text{H}_2$ , estos valores muestran una disminución promedio de  $25.09\%$  y  $63.19\%$  con respecto a la primera molécula  $\text{H}_2$  adsorbida en el complejo dopado. Para la séptima molécula  $\text{H}_2$ , la energía de unión cae a  $0.039 \text{ eV}$  por  $\text{H}_2$  debido a una interacción repulsiva entre las moléculas  $\text{H}_2$ , lo que hace posible que solo seis moléculas  $\text{H}_2$  se adsorban en el complejo dopado. Para la molécula de cumuleno (B) la energía promedio para la sexta molécula  $\text{H}_2$  es  $0.1941 \text{ eV}$  por  $\text{H}_2$  y la energía de unión es  $0.1592 \text{ eV}$  por  $\text{H}_2$ , estos valores muestran una disminución de  $14.99\%$  y  $40.20\%$  con respecto a la primera molécula  $\text{H}_2$ , haciendo posible que hasta seis moléculas  $\text{H}_2$  pueden ser adsorbidas en el complejo dopado, ya que la séptima molécula  $\text{H}_2$  presenta una disminución en la energía de unión de  $0.012 \text{ eV}$  por  $\text{H}_2$ . Para la molécula de polinileno (C), la energía promedio para la séptima molécula  $\text{H}_2$  es  $0.2106 \text{ eV}$  por  $\text{H}_2$ , y la energía de enlace es  $0.2434 \text{ eV}$  por  $\text{H}_2$ . Estos valores muestran una disminución de  $18.04\%$  y  $2.13\%$  con respecto a la primera molécula  $\text{H}_2$ , adsorbida en el complejo dopado que hace posible la adsorción de las siete moléculas  $\text{H}_2$ . La capacidad de almacenamiento de hidrógeno obtenida en este estudio es del  $7,02\%$  en peso para las moléculas de cumuleno (A, B) y del  $8,09\%$  en peso para la molécula de poliino (C) para cálculos con el funcional GGA-PW91, (ver Tabla 3.5).

Para tener en cuenta las interacciones de van der Waals que no están incluidas en el funcional GGA-PW91, también se realizaron cálculos utilizando el método DFT-D de Grimme<sup>[77]</sup> con sus parámetros de campo de fuerza predeterminados implementados en Dmol<sup>3</sup>, donde el esquema de corrección empírica de Grimme para funcionalidades de densidad común se ha aplicado con éxito a muchos problemas químicos, incluido el hidrógeno molecular<sup>[22,31,32]</sup>. Se puede ver que las primeras moléculas de H<sub>2</sub> se adsorben con una energía promedio  $E_{ave} = (0.2353 \text{ eV}, 0.2671 \text{ eV y } 0.2644 \text{ eV})$  por H<sub>2</sub> y  $E_{ad} = (0.2353 \text{ eV}, 0.2671 \text{ eV y } 0.2644 \text{ eV})$  por H<sub>2</sub> en el complejo dopado; para las moléculas de cumuleno (A, B) y polinileno (C), respectivamente.

La distancia promedio entre las moléculas de H<sub>2</sub> y el átomo de Ca es de 2.32 Å, y el hidrógeno molecular permanece con una longitud de enlace de 0.77 Å. Cuando la segunda molécula H<sub>2</sub> se adsorbe en el complejo dopado, todos presentan un aumento de hasta el 7% con respecto a la primera molécula H<sub>2</sub>. Las siguientes moléculas agregadas al complejo dopado se mantienen con un promedio de energía  $E_{ave} = (0.2399 \text{ eV}, 0.26 \text{ eV y } 0.2595 \text{ eV})$  por H<sub>2</sub> y energía de adsorción  $E_{ad} = (0.2290 \text{ eV}, 0.2461 \text{ eV y } 0.2461 \text{ eV})$  por H<sub>2</sub>, para la molécula de cumuleno (A, B) y la molécula de poliino (C) respectivamente. Por lo tanto, en este estudio usando cálculos DFT-D de Grimme se obtuvieron mejores energías que los cálculos GGA-PW91 en dos casos, y se concluyó que el complejo Ca-carbino puede adsorber hasta siete moléculas H<sub>2</sub> (por Ca) con suficiente energía y cantidad de hidrógeno para usarlo como material de almacenamiento. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno obtenida en este estudio es 8.09 wt. % (Tabla 3.5).

Esta capacidad de almacenamiento de hidrógeno es mayor que la capacidad de almacenamiento en cadenas de carbino (~6 wt. %), heterofullerenos (7% en peso) y nanotubos de carbono (~5wt. %), y otros materiales basados en carbono como se puede apreciar en la Tabla 3.6. Por lo tanto, los resultados de PW91 pueden tomarse como límites inferiores para las energías de almacenamiento de hidrógeno, mientras que los resultados de DFT-D pueden tomarse como límites superiores ya que presentan mejores energías en el rango deseable 0.2 - 0.4 eV para el almacenamiento de hidrógeno en condiciones ambientales como se aprecia en la Figura 3.14.

Tabla 3.6 Capacidad de almacenamiento de hidrógeno en materiales a base de carbono, estudios experimentales y teóricos basados en DFT.

Sistema	Tipo de Estudio	Dopante	Condiciones de Almacenamiento	(wt. %)	Ref.
NF-KOH				0.1	
MWCNT-KOH	Experimental	--	298 K/20 MPa	0.2	[9]
KUA1				0.5	
KUA5				3.2	
CNF-KOH	Experimental	--	303 K/10 MPa	0.42	[29]
Grafeno				6.7	[20]
Heterofullereno (C <sub>48</sub> B <sub>12</sub> )	Teórico (DFT)	Ca	5H <sub>2</sub> son adsorbidas a una T ≤ 150 K. 6H <sub>2</sub> son adsorbidas a una T ≥ 300 K.	7.1	[31]
α-B hojas	Teórico (DFT)	Ca	300 K/10 MPa	8.72	[32]
Zigzag silicene nanoribbons (ZSiNRs)	Teórico (DFT)	Ca	7H <sub>2</sub> son adsorbidas con una energía de enlace de 0.265 eV H <sub>2</sub> <sup>-1</sup>	6.17	[82]
Grafeno N-defectos	Teórico (DFT)	Sc	4H <sub>2</sub> son adsorbidas a una T < 300 K/5 MPa	2.8	[19]
B <sub>28</sub>		Na		7.99	
		Ca		6.67	
		K	~300 K/0.1 MPa	6.30	
		Mg		6.05	
	Y	5.99			
Zeolitas (ZTC)	Teórico (DFT)	Li	298 K/ 35-50 MPa	6.78	[23]
		Li		14.29	
B-graphdiyne (BGDY)	Teórico (DFT)	Na	16 H <sub>2</sub> son adsorbidas con una energía promedio de 0.17-0.40 eV H <sub>2</sub> <sup>-1</sup> -10 MPa.	11.11	[25]
		K		9.10	
		Ca		8.99	
		Ca		9.6	
Graphyne	Teórico (DFT)	Ca	4H <sub>2</sub> son adsorbidas a una T=298 K/3 MPa	9.6	[7]
Carbino	Teórico (DFT)	Ca	4H <sub>2</sub> son adsorbidas a una T=300 K/5 MPa	8	[26]
Carbino C <sub>12</sub> -ring	Teórico (DFT)	Ca	6H <sub>2</sub> son adsorbidas son una energía promedio de 0.32 eV H <sub>2</sub> <sup>-1</sup> .	6.16	[27]
CNT	Teórico (DFT)	Ca	6H <sub>2</sub> son adsorbidas con una energía promedio de ~0.2 eV H <sub>2</sub> <sup>-1</sup> a temperatura ambiente.	5	[28]
Fullerenos C <sub>60</sub>	Teórico (DFT)	Ca	5H <sub>2</sub> son adsorbidas con una energía promedio de ~0.2 eV. Sin embargo, la energía de enlace de CaC <sub>60</sub> es de 1.3 eV causando agrupamiento.	8.4	[29]
B-grafeno	Teórico (DFT)	Ca	4H <sub>2</sub> son adsorbidas con una energía de ~0.4 eV H <sub>2</sub> <sup>-1</sup> en condiciones ambientales.	8.38	[6]

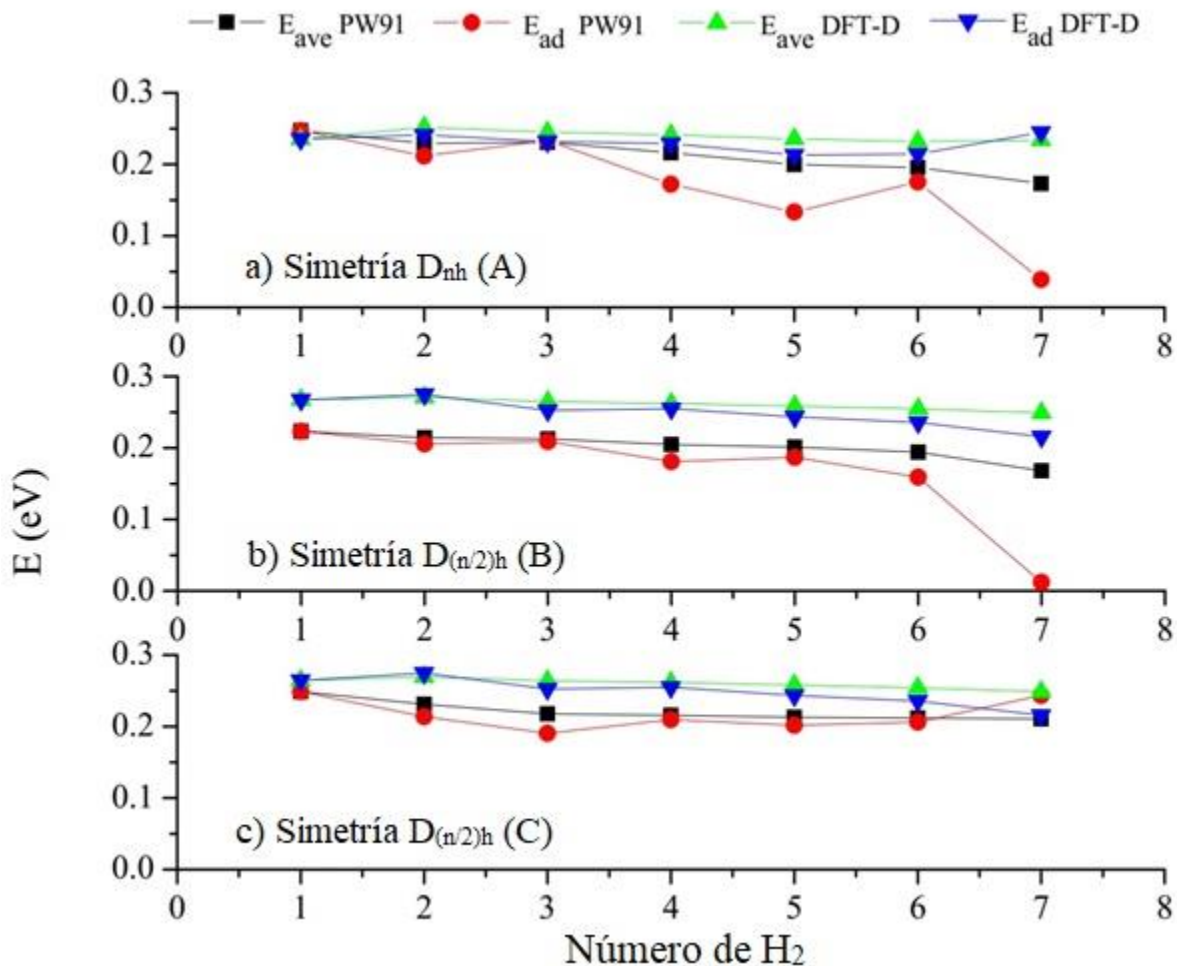


Figura 23. Resultados PW91 son tomados como límites inferiores y resultados DFT-D como límites superiores calculados a partir de la ecuación 2.2, 2.3. a) Simetría  $D_{nh}$  para la molécula de cumuleno (A); b) Simetría  $D_{(n/2)h}$  para la molécula de cumuleno (B); c) simetría  $D_{(n/2)h}$  para la molécula de polinileno (C).

Se realizaron cálculos de diferencial de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) para el sistema  $CaC_{10-n}H_2$  con  $n = 1-7$  moléculas de  $H_2$ . Estos se resumen en la Tabla 3.7. Se observa que los valores de diferencial de energía para el complejo dopado son de aproximadamente 1.054 a 1.893 eV para la molécula de cumuleno (A) con simetría  $D_{nh}$ , 1.345 a 1.903 eV para la molécula de cumuleno (B) con simetría  $D_{(n/2)h}$ , y 0.966 a 1.428 eV para la molécula de poliino (C) con una simetría  $D_{(n/2)h}$ , lo

que indica que el complejo dopado es bastante estable, proporcionando una buena alternativa de fisisorción para el almacenamiento de hidrógeno.

Tabla 3.7. Diferencial de energía HOMO-LUMO o gap ( $\Delta$ ) para el sistema  $\text{CaC}_{10}$  y  $\text{CaC}_{10-n}\text{H}_2$ , con  $n=1-7$  moléculas de  $\text{H}_2$  en eV (DFT-D).

Sistema	Simetría $D_{nh}$			Simetría $D_{(n/2)h}$			Simetría $D_{(n/2)h}$		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	( $\Delta$ )	HOMO (eV)	LUMO (eV)	( $\Delta$ )	HOMO (eV)	LUMO (eV)	( $\Delta$ )
$\text{CaC}_{10}$	-3.948	-2.862	1.086	-4.041	-3.188	0.853	-4.036	-3.218	0.818
$\text{CaC}_{10}\text{-H}_2$	-4.011	-2.957	1.054	-4.031	-2.995	1.345	-4.093	-3.127	0.966
$\text{CaC}_{10}\text{-2H}_2$	-4.003	-2.821	1.182	-4.035	-2.830	1.205	-4.084	-2.996	1.088
$\text{CaC}_{10}\text{-3H}_2$	-4.002	-2.709	1.293	-4.063	-2.730	1.333	-4.112	-2.844	1.268
$\text{CaC}_{10}\text{-4H}_2$	-3.989	-2.628	1.361	-4.052	-2.680	1.372	-4.149	-2.805	1.344
$\text{CaC}_{10}\text{-5H}_2$	-4.036	-2.611	1.425	-4.110	-2.656	1.454	-4.130	-2.775	1.355
$\text{CaC}_{10}\text{-6H}_2$	-4.097	-2.681	1.416	-4.123	-2.340	1.783	-4.184	-2.761	1.423
$\text{CaC}_{10}\text{-7H}_2$	-4.138	-2.245	1.893	-4.142	-2.239	1.903	-4.201	-2.773	1.428

El análisis de población de Mulliken y las cargas ajustadas (ESP) para  $\text{CaC}_{10}$  y  $\text{CaC}_{10-n}\text{H}_2$  con  $n=1-7$  moléculas de  $\text{H}_2$  se resumen en la Tabla 3.8, donde observamos claramente las cargas positivas en el átomo de Ca. Los valores están en el rango de +0.841e a +1.251e (Mulliken) y +1.085e a +1.136e (ESP) para la molécula de cumuleno en la simetría  $D_{nh}$ , +0.876e a +1.578e (Mulliken), +1.055e a +1.147e (ESP) para la molécula de cumuleno en la simetría  $D_{(n/2)h}$  y +0.884e a 1.231e (Mulliken), y +1.062e a +1.147e (ESP) para la molécula de poliino en simetría  $D_{(n/2)h}$  como resultado neto de la donación de electrones de  $\text{C}_{10}$  a los orbitales d vacíos de Ca, y la donación inversa de los orbitales s de Ca a C. Las cargas promedio en los átomos de H para todas las simetrías son -0.090e para el análisis de carga Mulliken y -0.078e de la carga ajustada (ESP), lo que indica la transferencia de carga de un átomo de H a otro, lo que finalmente induce un momento dipolar en las moléculas de  $\text{H}_2$  (Tabla 3.7).

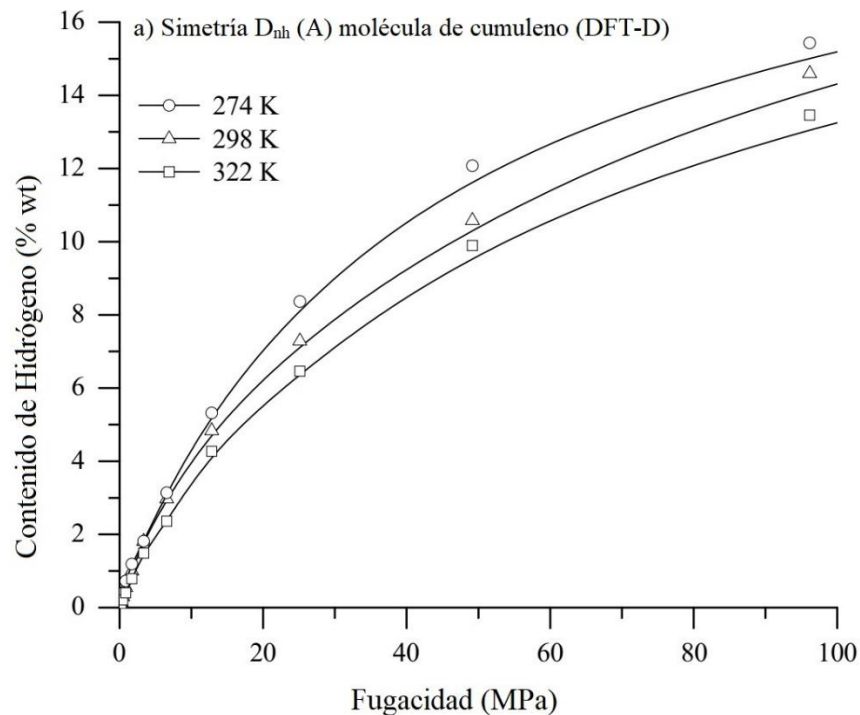
Tabla 3.8 Análisis de población de Mulliken y cargas ajustadas (ESP) para  $\text{CaC}_{10}$  y  $\text{CaC}_{10-n}\text{H}_2$  con  $n= 1-7$  moléculas de  $\text{H}_2$ .

Sistema	Simetría $D_{nh}$ (A) (molécula de cumuleno)					
	Cargas Mulliken			Cargas ESP		
	C	Ca	H	C	Ca	H
$\text{CaC}_{10}$	$\text{C}_1$ -0.206	0.841	--	$\text{C}_1$ -0.518	1.085	--
	$\text{C}_2$ -0.211			$\text{C}_2$ -0.536		
$\text{CaC}_{10}\text{-H}_2$	$\text{C}_1$ -0.150	0.965	-0.094	$\text{C}_1$ -0.848	1.115	-0.078
	$\text{C}_2$ -0.094			$\text{C}_2$ -0.099		
$\text{CaC}_{10}\text{-2H}_2$	$\text{C}_1$ -0.108	1.154	-0.094	$\text{C}_1$ -0.474	1.083	-0.078
	$\text{C}_2$ -0.124			$\text{C}_2$ -0.443		
$\text{CaC}_{10}\text{-3H}_2$	$\text{C}_1$ 0.104	1.289	-0.090	$\text{C}_1$ -0.447	1.054	-0.061
	$\text{C}_2$ 0.005			$\text{C}_2$ -0.447		
$\text{CaC}_{10}\text{-4H}_2$	$\text{C}_1$ -0.090	1.586	-0.094	$\text{C}_1$ -0.394	1.102	-0.061
	$\text{C}_2$ -0.090			$\text{C}_2$ -0.394		
$\text{CaC}_{10}\text{-5H}_2$	$\text{C}_1$ 0.104	1.226	-0.092	$\text{C}_1$ -0.601	1.113	-0.078
	$\text{C}_2$ 0.087			$\text{C}_2$ 0.184		
$\text{CaC}_{10}\text{-6H}_2$	$\text{C}_1$ 0.101	1.201	-0.091	$\text{C}_1$ -0.480	1.121	-0.090
	$\text{C}_2$ -0.227			$\text{C}_2$ 0.317		
$\text{CaC}_{10}\text{-7H}_2$	$\text{C}_1$ -0.401	1.251	-0.094	$\text{C}_1$ 0.137	1.136	-0.078
	$\text{C}_2$ 0.444			$\text{C}_2$ 0.088		
Simetría $D_{(n/2)h}$ (B) molécula de cumuleno						
$\text{CaC}_{10}$	$\text{C}_1$ -0.133	0.876	--	$\text{C}_1$ -0.394	1.055	--
	$\text{C}_2$ -0.184			$\text{C}_2$ -0.464		
$\text{CaC}_{10}\text{-H}_2$	$\text{C}_1$ -0.069	0.947	-0.083	$\text{C}_1$ -0.397	1.087	-0.079
	$\text{C}_2$ -0.198			$\text{C}_2$ -0.464		
$\text{CaC}_{10}\text{-2H}_2$	$\text{C}_1$ -0.107	1.146	-0.091	$\text{C}_1$ -0.715	1.069	-0.088
	$\text{C}_2$ -0.169			$\text{C}_2$ -0.127		
$\text{CaC}_{10}\text{-3H}_2$	$\text{C}_1$ 0.028	1.166	-0.091	$\text{C}_1$ -0.776	1.043	-0.080
	$\text{C}_2$ -0.094			$\text{C}_2$ -0.269		
$\text{CaC}_{10}\text{-4H}_2$	$\text{C}_1$ 0.027	1.520	-0.090	$\text{C}_1$ -0.618	1.083	-0.080
	$\text{C}_2$ -0.063			$\text{C}_2$ -0.017		
$\text{CaC}_{10}\text{-5H}_2$	$\text{C}_1$ 0.095	1.335	-0.092	$\text{C}_1$ -0.854	1.121	-0.080
	$\text{C}_2$ -0.040			$\text{C}_2$ 0.407		
$\text{CaC}_{10}\text{-6H}_2$	$\text{C}_1$ 0.036	1.573	-0.090	$\text{C}_1$ -0.744	1.128	-0.079
	$\text{C}_2$ -0.046			$\text{C}_2$ 0.476		
$\text{CaC}_{10}\text{-7H}_2$	$\text{C}_1$ 0.169	1.578	-0.091	$\text{C}_1$ -0.391	1.147	-0.080
	$\text{C}_2$ 0.106			$\text{C}_2$ 0.394		
Simetría $D_{(n/2)h}$ (C) molécula de polinileno						
$\text{CaC}_{10}$	$\text{C}_1$ -0.105	0.884	--	$\text{C}_1$ -0.499	1.062	--
	$\text{C}_2$ -0.106			$\text{C}_2$ -0.497		
$\text{CaC}_{10}\text{-H}_2$	$\text{C}_1$ -0.062	0.965	-0.087	$\text{C}_1$ -0.053	1.114	-0.079
	$\text{C}_2$ -0.140			$\text{C}_2$ -0.859		
$\text{CaC}_{10}\text{-2H}_2$	$\text{C}_1$ -0.115	1.109	-0.080	$\text{C}_1$ -0.358	1.079	-0.080
	$\text{C}_2$ -0.091			$\text{C}_2$ -0.523		
$\text{CaC}_{10}\text{-3H}_2$	$\text{C}_1$ -0.081	1.090	-0.080	$\text{C}_1$ 0.052	1.023	-0.078
	$\text{C}_2$ 0.016			$\text{C}_2$ -0.782		
$\text{CaC}_{10}\text{-4H}_2$	$\text{C}_1$ -0.048	1.225	-0.090	$\text{C}_1$ 0.022	1.112	-0.080
	$\text{C}_2$ 0.033			$\text{C}_2$ -0.626		
$\text{CaC}_{10}\text{-5H}_2$	$\text{C}_1$ -0.003	1.231	-0.090	$\text{C}_1$ 0.123	1.147	-0.078
	$\text{C}_2$ 0.080			$\text{C}_2$ -0.598		
$\text{CaC}_{10}\text{-6H}_2$	$\text{C}_1$ 0.004	1.172	-0.094	$\text{C}_1$ 0.244	1.083	-0.080
	$\text{C}_2$ 0.067			$\text{C}_2$ -0.579		



$\text{CaC}_{10}\text{-7H}_2$	$C_1$ 0.006 $C_2$ 0.076	1.106	-0.094	$C_1$ 0.416 $C_2$ 0.614	1.116	-0.080
-------------------------------	----------------------------	-------	--------	----------------------------	-------	--------

Se calcularon curvas isotérmicas a tres temperaturas diferentes (274 K, 298 K y 322 K) para los sistemas  $\text{CaC}_{10}\text{-7H}_2$  utilizando el programa Sorption como se describe en el método de cálculo. Se obtuvieron la presión de equilibrio de la curva de ajuste cuando se tuvo un 8.09% en peso en todas las estructuras (A, B) cumuleno y (C) molécula de polinileno para los cálculos de DFT-D ya que presentan energías en el rango deseable de 0.2 a 0.4 eV y puede adsorber hasta siete moléculas  $\text{H}_2$  en condiciones ambientales. Por lo tanto, la presión de equilibrio está en el rango de 18 MPa a 37 MPa como se muestra en la Figura 3.15. 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. Los resultados de este trabajo concuerdan con las mediciones de la literatura<sup>[83]</sup>.



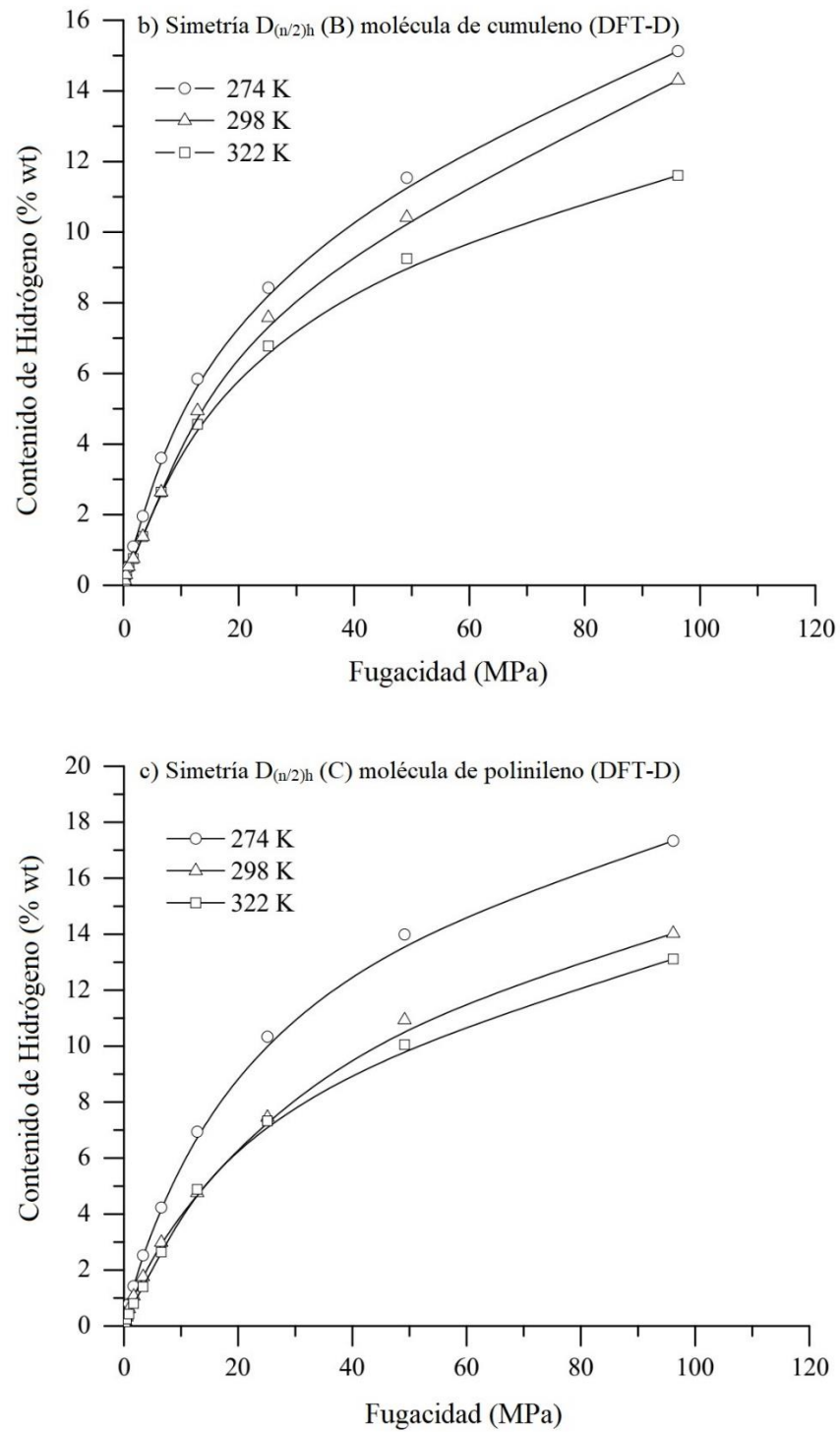


Figura 24. Curvas Isotérmicas a tres diferentes temperaturas (274 K, 298 K, 322 K) para el sistema  $\text{CaC}_{10}\text{-7H}_2$  en los niveles de teoría DFT-D. La presión de equilibrio de la curva de ajuste es cuando alcanza un 8.09 wt. % en todas las estructuras (A, B y C).

Por lo tanto, en conjunto con los estudios previos presentados en este trabajo, se puede afirmar que la estructura de anillo  $C_{10}$  de carbino en la simetría  $D_{nh}$  y  $D_{(n/2)h}$  decorada con átomos de Ca puede adsorber satisfactoriamente siete moléculas  $H_2$  por fisorción, con una energía promedio de (0.2392 eV, 0.2630 eV y 0.2601 eV) por  $H_2$ , y una energía de unión de (0.2299 eV, 0.2491 eV y 0.2487 eV) por  $H_2$  para las moléculas de cumuleno (A, B) y polinileno (C) respectivamente, mediante los cálculos DFT-D correspondientes hasta 8,09% en peso. Esta capacidad de almacenamiento cumple con los requisitos establecidos por el Departamento de Energía de EE. UU. Para fines del año 2025.

### 3.3 Activación química de carbino puro $C_{12}$ con cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) para su evaluación como material para almacenar hidrógeno

Para realizar el análisis de este trabajo, se consideró el anillo puro  $C_{12}$  previamente investigado<sup>[27]</sup> y se realizó la activación del mismo con cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) para aumentar su área superficial y mejorar su distribución de tamaño de poro (PSD). La Figura 3.16 muestra esquemáticamente la optimización geométrica del anillo  $C_{12}$  de carbino puro con enlaces simples (1.34 Å) y triples (1.24 Å) alternantes por distorsión de Peierls, llamada  $\alpha$ -carbino (poliino o polinileno), el caso más común es el acetileno lineal ( $H-C\equiv C-H$ )<sup>[34,36]</sup>.

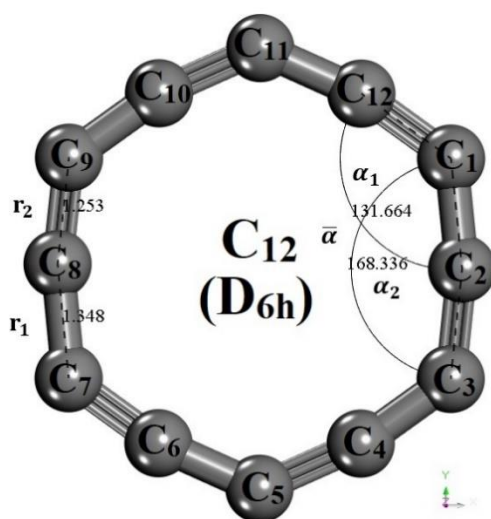


Figura 25. Optimización geométrica de anillo puro de carbino  $C_{12}$ <sup>[27]</sup>.

El anillo  $C_{12}$  corresponde a la estructura  $C_{4N}$  con  $N=3$ ; con una simetría  $D_{(n/2)h}$ , debido a una distorsión de segundo orden Jahn Teller con una ganancia de energía general<sup>[42,44]</sup>. Primero, usando la ecuación 2.5 y 2.6 se calculó el área y el diámetro de poro del anillo  $C_{12}$  de carbino puro, que muestra un valor de  $18.37 \text{ \AA}^2$  y  $4.83 \text{ \AA}$ , respectivamente. En segundo lugar, se investigó la adsorción de hidrógeno en el anillo  $C_{12}$  puro utilizando la ecuación 2.7 y como en el caso de  $C_{60}$ <sup>[22]</sup>, CNT<sup>[17]</sup> y grafeno<sup>[11]</sup>, la adsorción de hidrógeno en materiales puros es poco práctica debido a las interacciones débiles entre las moléculas de hidrógeno y el material huésped. Por ejemplo, la energía de adsorción de una sola molécula de  $H_2$  en la superficie externa e interna del anillo  $C_{12}$  muestra valores en el orden de  $0.028 \text{ eV}$  y  $0.077 \text{ eV}$  respectivamente. Esto significa que el anillo  $C_{12}$  puro no es un buen candidato para el almacenamiento de hidrógeno directamente. Las interacciones son evidentes a través de la construcción de superficies de energía potencial (PES) que proporcionan el mínimo ( $r$ ,  $E$ ) que corresponde al punto de equilibrio después de la optimización geométrica del sistema de interacción ( $C_{12}+H_2$ ) en la superficie externa e interna. La Figura 3.17 muestra las fuerzas de enlace de  $C_{12}+H_2$ , donde la molécula de  $H_2$  se adsorbe en la superficie externa, en el enlace simple y triple, y al centro de la molécula de carbino. Los Valores resultantes muestran la energía de disociación para formar en enlace  $C_{12}+H_2$  que corresponden a una fisorción<sup>[70]</sup>.

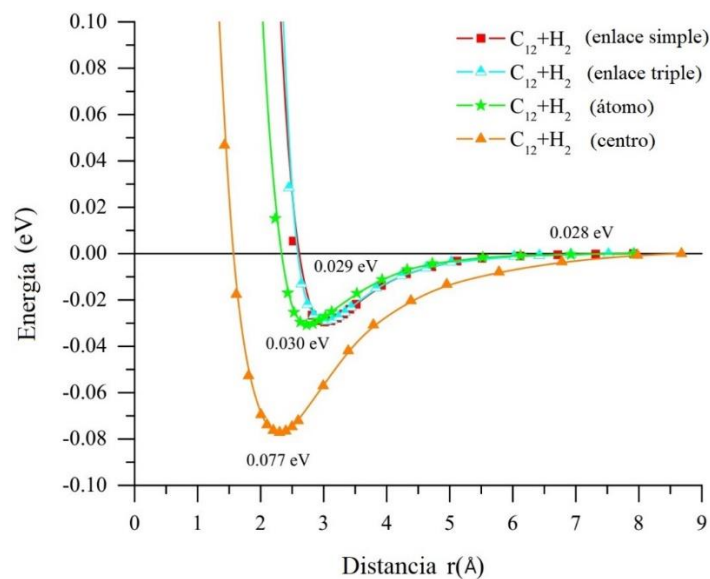


Figura 26 Fuerzas de enlace de  $C_{12}+H_2$ , donde la molécula de  $H_2$  es adsorbida en la superficie externa (enlace simple y triple) y superficie interna (átomo y centro del anillo).

Posteriormente, el anillo de carbino puro  $C_{12}$  es decorado con átomos de Ca alrededor de su superficie externa, los resultados muestran que hasta seis moléculas de hidrógeno son fisisorbidas por el átomo de Ca con una energía de adsorción promedio de 0.189 eV por  $H_2$  (PW91) y 0.324 eV por  $H_2$  con el esquema de corrección empírica de Grimme (DFT-D). La capacidad de almacenamiento de hidrógeno obtenida en este estudio es de 6.16% en peso<sup>[27]</sup>.

Para aumentar las propiedades de almacenamiento de hidrógeno en el anillo de carbino puro, se activó el anillo de carbino a través de la activación química con cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) para aumentar su área de superficie y mejorar su distribución del tamaño de poro. Primero, se coloca la molécula de  $ZnCl_2$  al centro del anillo a una distancia de 2.529 Å y 2.410 Å como se puede apreciar en la Figura 3.18.

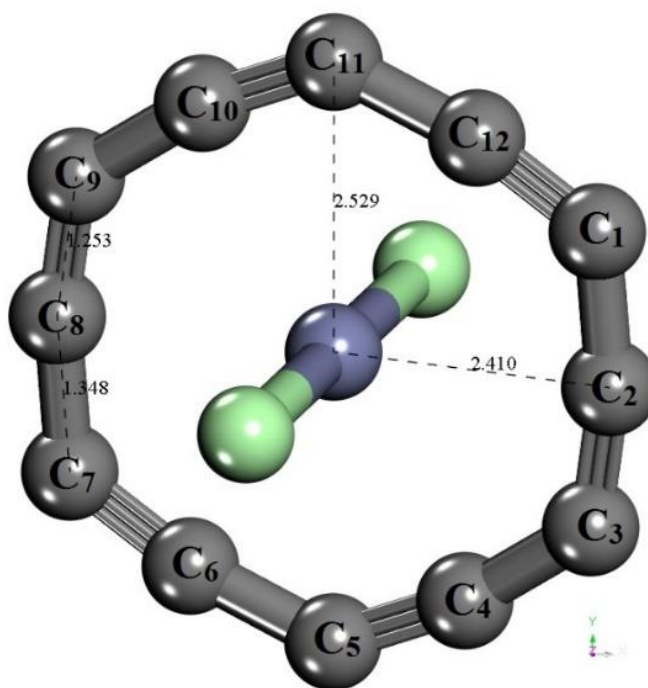


Figura 27. Entrada para la optimización geométrica del anillo  $C_{12}$  con  $ZnCl_2$ .

Al aplicar optimización geométrica en la Figura 3.18 y eliminando el  $ZnCl_2$ , la molécula de carbino muestra un incremento en el área y diámetro de poro de 5.17 % y 2.69 %, respectivamente, como se puede apreciar en la Figura 3.19.

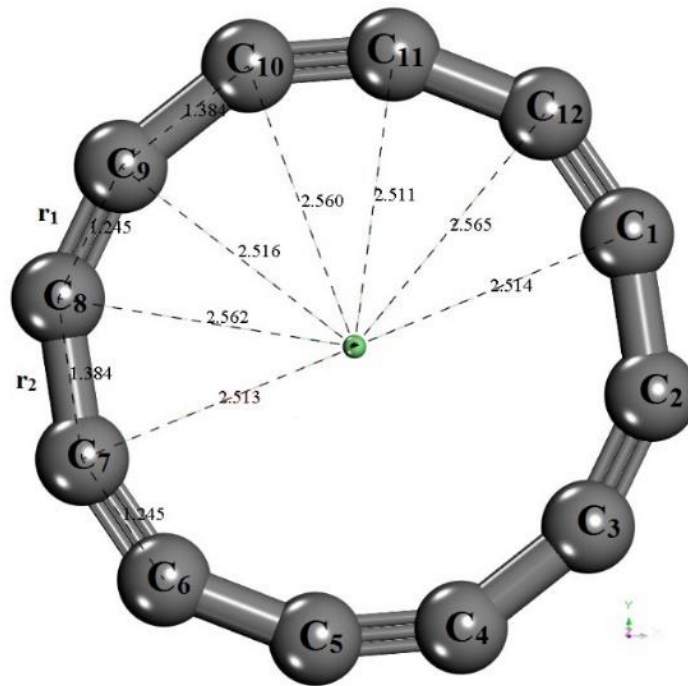


Figura 28 Optimización geométrica de anillo  $C_{12}$ , que muestra un área de  $19.32 \text{ \AA}^2$  y diámetro de poro de  $4.69 \text{ \AA}$  que representa un incremento de  $5.17 \%$  y  $2.69 \%$  respecto al anillo puro.

Posteriormente, se investigó la adsorción de hidrógeno de una sola molécula  $H_2$  tanto en la superficie externa como interna del anillo  $C_{12}$  activado (Figura 3.20). Los resultados muestran que solo al centro de la molécula activada pueden adsorberse hasta dos moléculas de hidrógeno con una energía de adsorción mayor a  $\sim 0.1 \text{ eV}$ . Las zonas exteriores del anillo  $C_{12}$  activado solo alcanzan una energía de adsorción de  $\sim 0.030 \text{ eV}$  (Figura 3.21), que corresponde a energías de adsorción más bajas para el almacenamiento de hidrógeno en condiciones ambientales.

Estos resultados son comparados con literatura, para el caso de la nanoestructura de carbono toroidal  $C_{120}$  [79], donde las energías de adsorción para las moléculas de hidrógeno son inferiores a  $0.1 \text{ eV}$  por  $H_2$  lo que representa una capacidad máxima de almacenamiento de hidrógeno de  $2.05 \%$  peso con 15 moléculas de  $H_2$  adsorbidas al interior del toroide  $C_{120}$ . El mismo caso se observa para el anillo  $C_{12}$  activado, donde la capacidad total de almacenamiento de hidrógeno es de  $2.72 \%$  en peso con solo 2 moléculas de  $H_2$  adsorbidas en el carbino activado; por lo cual para ambos casos no se cumple con los objetivos establecidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos



(DOE), lo que hace poco práctico el almacenamiento de hidrógeno en nanoestructuras de carbono puro y activado.

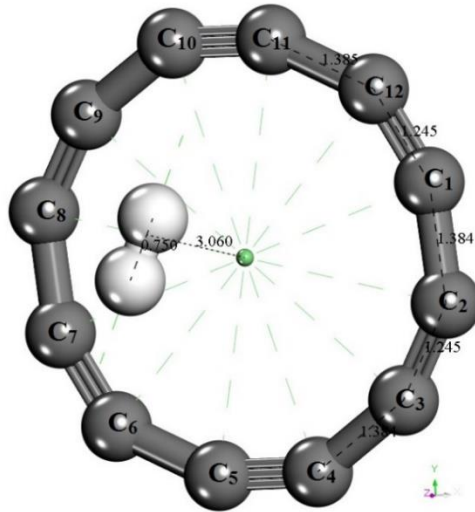


Figura 29. Adsorción de  $H_2$  al interior de la molécula de carbino a  $3.06 \text{ \AA}$

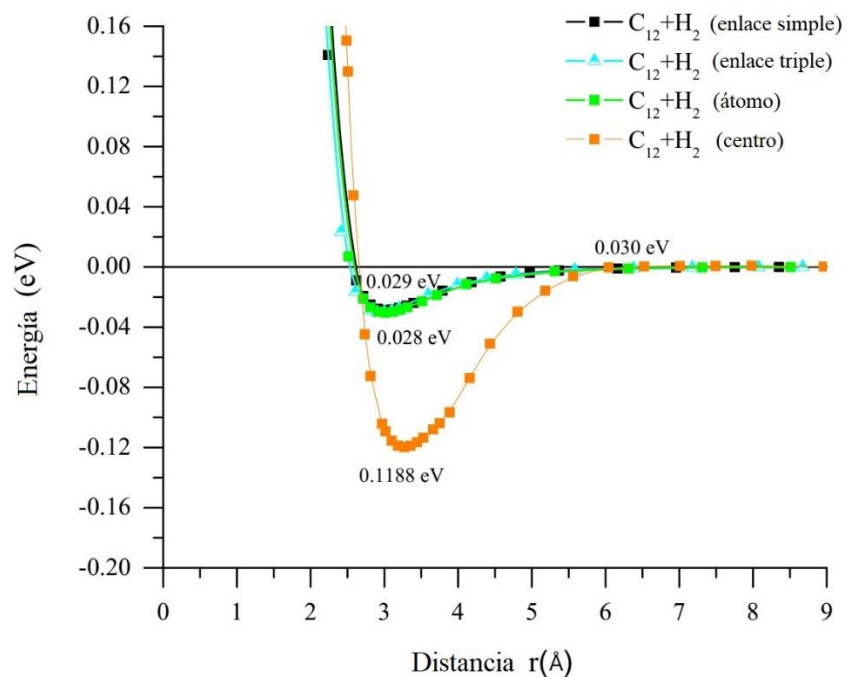


Figura 30. Fuerzas de enlace del anillo  $C_{12}$  activado +  $H_2$ , donde la molécula  $H_2$  se adsorbe en la superficie externa (enlaces simples / triples y frente al átomo de carbono) y en la superficie interna (centro del anillo).

Una vez obtenido el anillo activado, se estudió el caso de un solo átomo de Ca adsorbido en la superficie interna y externa (frente a enlaces simples, triples y en el centro del anillo de carbino) separados a 2.48 Å, y se analizó la estabilidad del complejo de Ca-carbino evaluando la energía de enlace  $E_b^{Ca}$  a través de la ecuación 2.1, mostrando valores para el complejo dopado  $CaC_{12}$  de 2.79 eV, 2.79 eV y 3.34 eV para enlaces simples, triples y centro del anillo de carbino respectivamente, lo que representa un aumento del 49.77% con respecto al carbino puro, indicando que el complejo dopado está fuertemente quimisorbido. Por lo tanto, la energía de enlace es mucho mayor que la energía cohesiva del enlace Ca-Ca (1.84 eV), lo que indica que los átomos de Ca se dispersarán de manera uniforme en el carbino activado, en lugar de formar grupos o clusters metálicos.

Se determinaron tres posiciones óptimas del átomo de Ca en el anillo  $C_{12}$  ubicadas frente a los enlaces simples o triples y centro del anillo; a diferencia del anillo puro  $C_{12}$ , los enlaces simples  $C_1-C_2$  o  $C_6-C_7$  presentan los lóbulos azules, valores positivos de la función de onda como zonas preferidas por el átomo de Ca, ya que en otra posición el átomo de Ca es menos estable teniendo como consecuencia la no optimización del sistema. El anillo  $C_{12}$  activado presenta una mejor distribución de orbitales HOMO-LUMO alrededor del anillo como se puede apreciar en la Figura 3.22 a, donde el átomo de calcio prefiere unirse en todas las zonas del anillo  $C_{12}$  (frente al enlace simple, triple y centro de la molécula de carbino).

La Figura 3.22 (b-d) muestra la optimización geométrica del complejo decorado  $CaC_{12}$ , y cómo el átomo de Ca tiende a alargar el enlace doble y simple de la molécula activada de carbino a 1.404 Å; y la forma en que se adsorbe el átomo de Ca en el centro del anillo. A través del análisis de población de Mulliken y las cargas ajustadas (ESP), se observó una carga positiva en el átomo de Ca hacia el anillo de carbino, lo que resulta en (+ 0.949e y + 1.056e), (+ 0.944e y + 1.052e), y (+0.99 e y 1.464e) para enlace simple, triple y centro de la molécula de carbino, respectivamente. Hay una clara indicación de la transferencia de carga de los orbitales s del átomo de Ca al sistema  $\pi$  de carbino, y de los orbitales d del sistema  $\pi$  de carbino con el átomo de Ca formando el enlace donante-receptor.

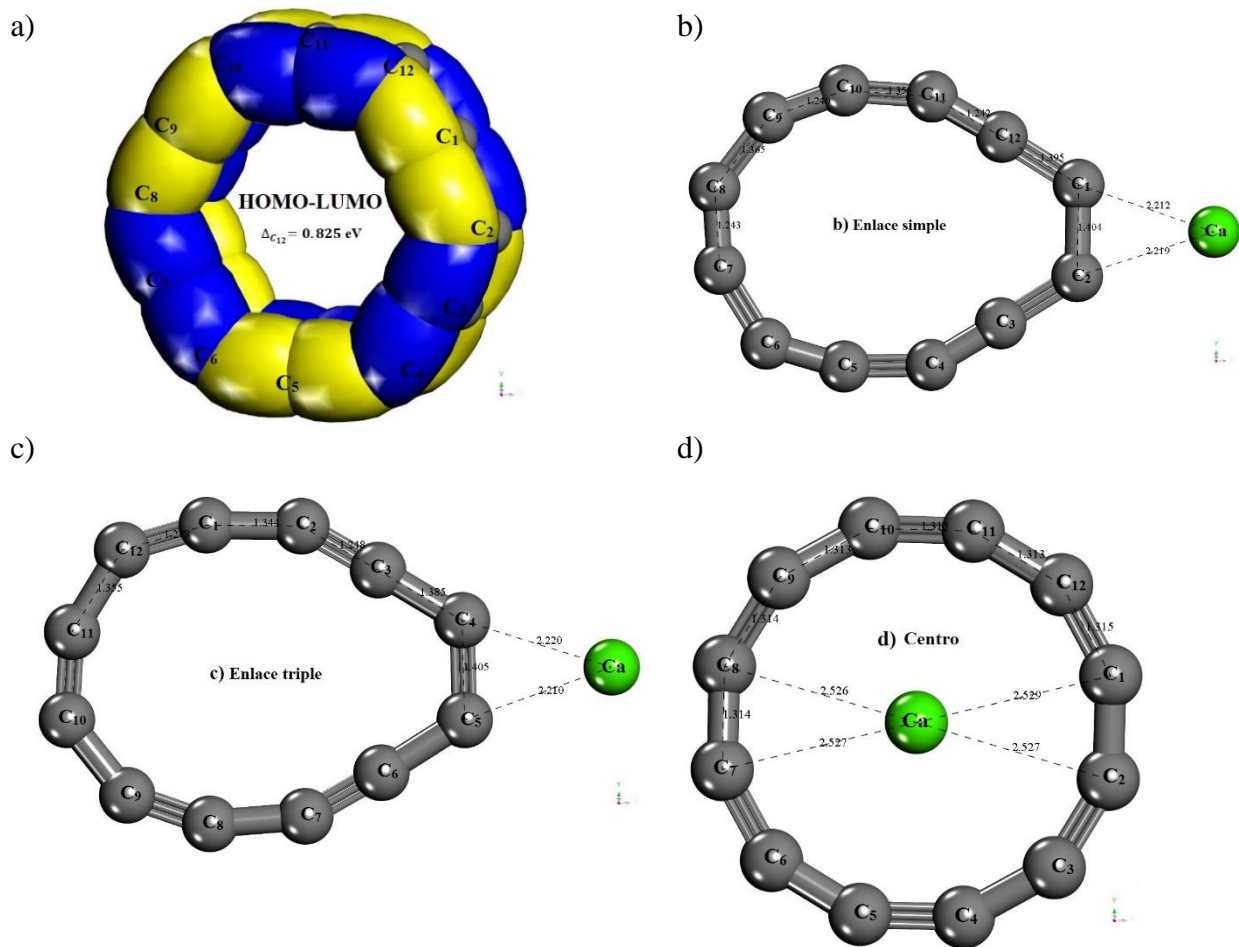


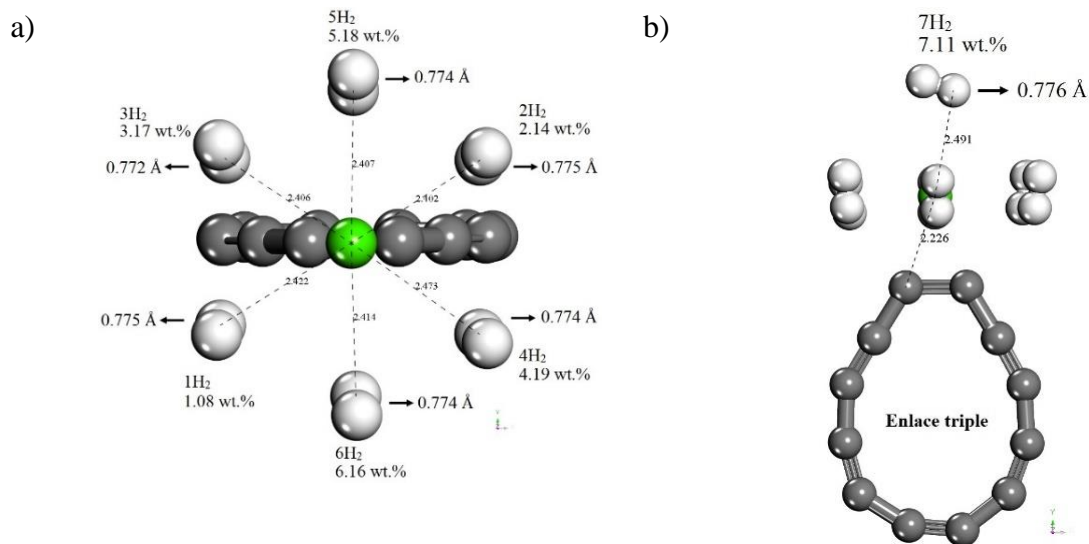
Figura 31. Optimización geométrica del sistema  $\text{CaC}_{12}$ . a) Distribución espacial HOMO-LUMO del anillo activado  $\text{C}_{12}$ , los lóbulos azules muestran los valores positivos y los lóbulos amarillos muestran los valores negativos de la función de onda con un diferencial de energía de 0.825 eV. Posición óptima del átomo de Ca en el anillo  $\text{C}_{12}$ , b) frente a enlace simple, c) frente a enlace doble y d) dentro del anillo.

Una vez obtenido el sistema  $\text{CaC}_{12}$  en equilibrio, el siguiente paso es el análisis de adsorción de moléculas de  $\text{H}_2$  en el complejo decorado. Las moléculas de  $\text{H}_2$  son agregadas una a una hasta alcanzar un máximo de siete moléculas de  $\text{H}_2$  adsorbidas por el átomo de Ca. Se calcula la energía de enlace promedio y la energía de adsorción a partir de las ecuaciones 2.2 y 2.3, los resultados se muestran en la Tabla 3.9.

Tabla 3. 9. Energía de enlace promedio ( $E_{ave}$ ) y energía de adsorción ( $E_{ad}$ ) para la  $n$ ésima molécula de  $H_2$  adsorbida en el complejo decorado.

Posición	Funcional	Energía (eV)	$E_b^{Ca}$ (eV)	$CaC_{12-n}H_2$ (eV)						
				1H <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub>	3H <sub>2</sub>	4H <sub>2</sub>	5H <sub>2</sub>	6H <sub>2</sub>	7H <sub>2</sub>
Triple	DFT-D	$E_{ave}$	2.79	0.5362	0.4346	0.4143	0.4132	0.4103	0.4018	0.3938
		$E_{ad}$		0.5362	0.3331	0.3735	0.4101	0.3987	0.3591	0.3457
Simple	DFT-D	$E_{ave}$	2.79	0.4515	0.4278	0.4124	0.4062	0.4019	0.4034	0.3983
		$E_{ad}$		0.4515	0.4041	0.3817	0.3876	0.3848	0.4107	0.3681
Centro	DFT-D	$E_{ave}$	3.34	0.3818	0.3454	0.3502	0.3176	0.3293	0.3929	0.3706
		$E_{ad}$		0.3818	0.3091	0.3598	0.3201	0.3761	0.3105	0.3015
wt. %				1.0825	2.1418	3.1787	4.1938	5.1879	6.1615	7.1154

Se observó que las moléculas de  $H_2$  tienden a permanecer alrededor del átomo de Ca, obteniendo así un sistema estable  $CaC_{12-7}H_2$ . En la Figura 3.23, se ilustra claramente cómo se realiza el proceso de agregar moléculas al complejo dopado colocando una por una hasta un máximo de siete moléculas de  $H_2$ . Se muestran las primeras seis moléculas de  $H_2$  que tienden a adsorberse alrededor del átomo de Ca, y la séptima molécula de  $H_2$  se adsorbe en la parte superior del átomo de Ca.



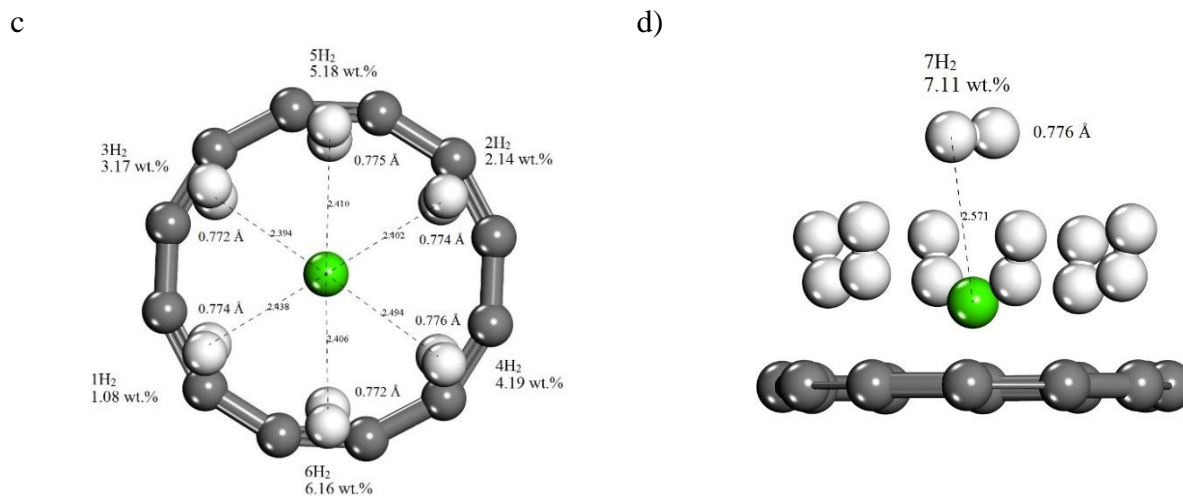


Figura 32. Optimización geométrica del sistema  $\text{CaC}_{12}\text{-nH}_2$  con  $n=1-7$  moléculas de  $\text{H}_2$  adsorbidas en el complejo dopado. a-d) Muestra la adsorción de las moléculas de  $\text{H}_2$  en los niveles de teoría DFT-GGA-PBE con la corrección empírica DFT-D Grimme, donde las primeras seis moléculas de  $\text{H}_2$  son adsorbidas alrededor del átomo de Ca y la séptima sobre el átomo de Ca.

Por lo tanto, la capacidad máxima de almacenamiento de hidrógeno es mayor sobre materiales a base de carbono como se puede apreciar en la Tabla 3.6. Como siguiente paso, se construyeron las superficies de energía potencial (PES) para el complejo dopado  $\text{CaC}_{12}\text{-nH}_2$  con  $n = 1-7$  moléculas de hidrógeno adsorbidas en él. La metodología para lograr curvas de energía potencial para las moléculas de hidrógeno adsorbidas por el átomo de Ca es realizar una optimización geométrica para cada molécula  $\text{H}_2$  agregada al complejo dopado como un primer paso, que proporciona la energía y la distancia mínimas correspondientes al punto de equilibrio de cada sistema. Posteriormente, se realizaron cálculos de un solo punto oscilando  $\pm 4 \text{ \AA}$  alrededor de la energía mínima con incrementos y decrementos de  $0.02 \text{ \AA}$ , para calcular las energías en cada punto y construir las superficies de energía potencial  $E(r)$ . La Figura 3.24, muestra PES para las siete moléculas de  $\text{H}_2$  adsorbidas en el complejo dopado cuando el átomo de Ca se coloca frente a un enlace sencillo de molécula de carbino. Todas las energías mínimas obtenidas, y calculadas por la ecuación 2.2 son equivalentes y proporcionan información sobre las siete moléculas de  $\text{H}_2$  que fueron fisorbidas por el átomo de Ca (consulte la Tabla 3.9 y la Figura 3.24).

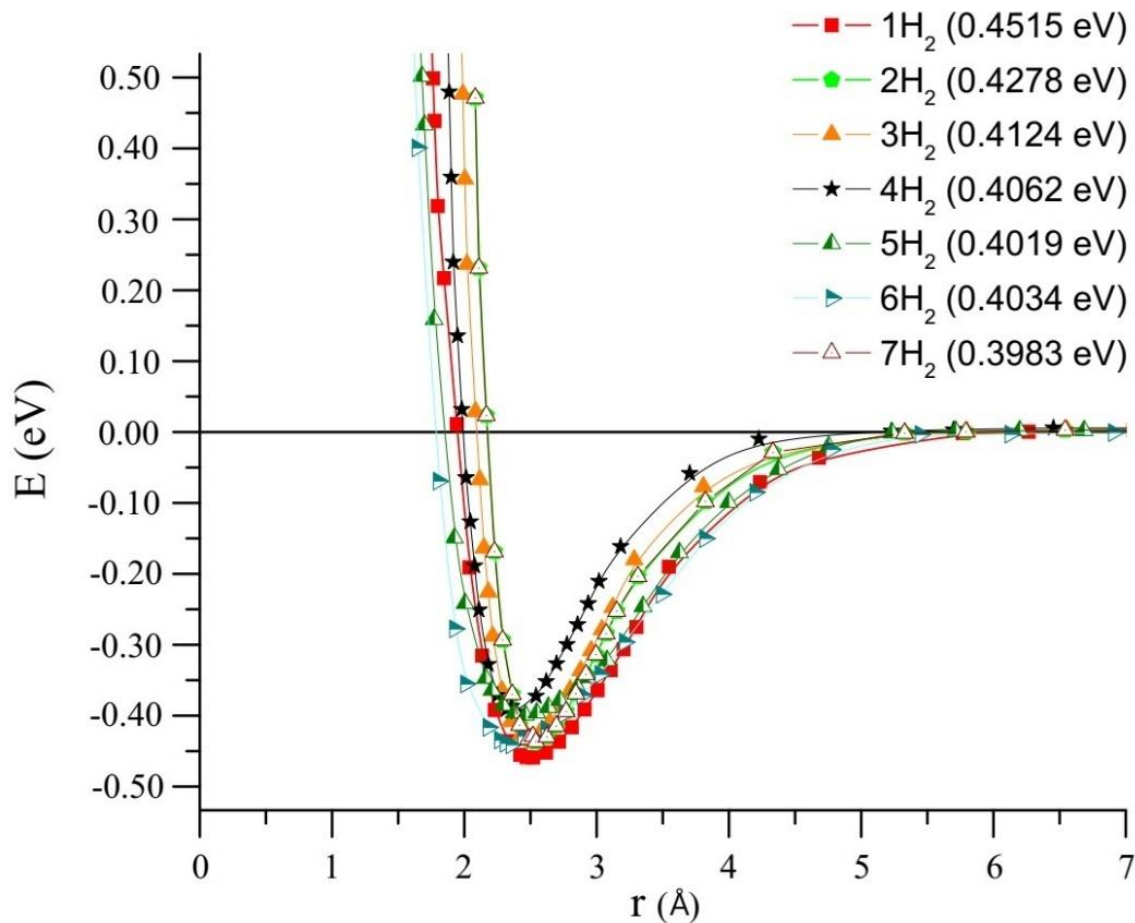


Figura 33. Superficies de energía de potencial correspondientes al sistema  $\text{CaC}_{12}\text{-nH}_2$  con  $n=1\text{-}7$  moléculas de  $\text{H}_2$  adsorbidas en el complejo dopado.

Se calcularon las curvas isotérmicas a tres temperaturas diferentes (274 K, 298 K y 322 K) para los sistemas  $\text{CaC}_{12}\text{-7H}_2$  y  $\text{Ca}_3\text{C}_{12}\text{-21H}_2$  utilizando el programa Sorption como se describió anteriormente en la metodología. Se obtuvieron las presiones de equilibrio de la curva de ajuste cuando se tiene un 7.11% en peso para el sistema  $\text{CaC}_{12}\text{-7H}_2$  y 13.8% en peso para el sistema  $\text{Ca}_3\text{C}_{12}\text{-21H}_2$ , ya que presentan energías en el rango deseable de 0.2-0.6 eV, para el almacenamiento de hidrógeno a condiciones ambientales. Por lo tanto, la presión de equilibrio se encuentra en un rango de 5 a 15 MPa como se muestra en la Figura 3.25. 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.

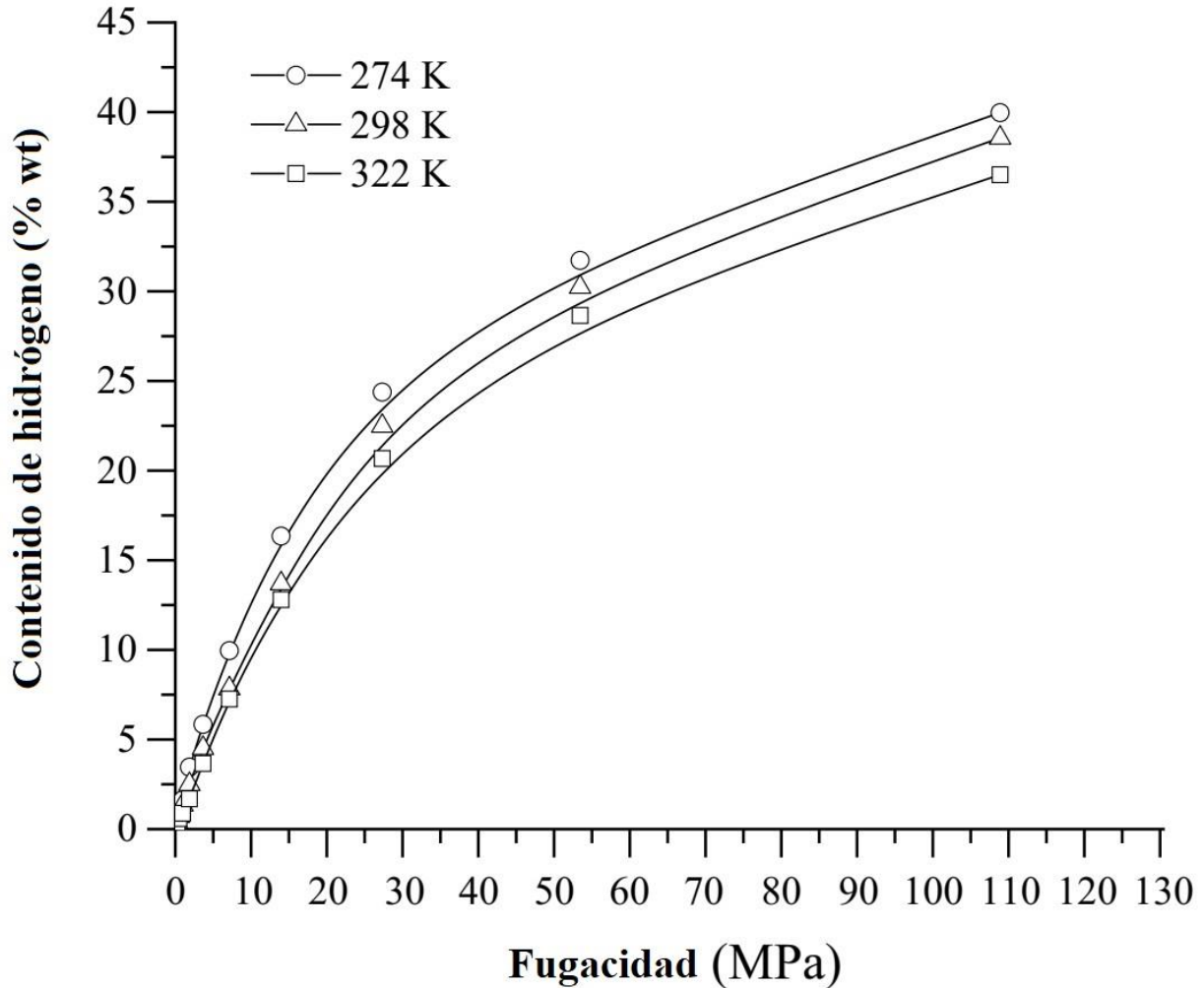


Figura 34. Curvas isotérmicas a tres temperaturas diferentes (274 K, 298 K y 322 K), cuando tenemos 7.11% en peso y 13.8% en peso, que corresponde a los sistemas  $\text{CaC}_{12}\text{-}7\text{H}_2$  y  $\text{Ca}_3\text{C}_{12}\text{-}21\text{H}_2$ . La presión de equilibrio de la curva de ajuste cuando se tienen 7.11% en peso y 13.8% en peso está en el rango de 5 a 15 MPa.

Por lo tanto, junto con los estudios previos presentados en este trabajo, se puede afirmar que el anillo de carbino  $\text{C}_{12}$  activado con cloruro de zinc y decorado con átomos de Ca puede adsorber satisfactoriamente siete moléculas de  $\text{H}_2$  con un solo átomo de Ca con una energía promedio de ~



0.39 eV por molécula  $H_2$  correspondiente al 7.11% en peso. Sin embargo, se espera que el anillo  $C_{12}$  pueda unir tres átomos de Ca alrededor de la superficie interna/externa con sus moléculas de  $H_2$  respectivamente, lo que representa un aumento de hasta 13.8% en peso con respecto al anillo  $C_{12}$  puro investigado previamente. Esta capacidad de almacenamiento cumple con los requisitos establecidos por el Departamento de Energía de EE. UU, para fines del año 2025.

## CONCLUSIONES

En resumen, se realizó el análisis del complejo Ca-carbino y se encontró la configuración más estable de las moléculas de carbino  $C_{12}$  y  $C_{10}$ , decoradas con átomos de Ca adsorbidos a su superficie externa, en el programa de modelado y simulación BIOVIA Materials Studio Dmol<sup>3</sup>. La molécula carbino utilizada en este trabajo corresponde al tipo acetileno con enlaces simples (1.24 Å) y triples (1.34 Å) alternantes. En segundo lugar, se estudió el caso de un solo átomo de Ca adsorbido a la superficie carbino y se calculó la energía de enlace del sistema  $CaC_{12}$ , que muestra un valor de 2.95 eV (PW91) y 2.23 eV (PBE) lo que indica que el sistema está fuertemente quimisorbido. Los resultados muestran que hasta seis moléculas de  $H_2$  son adsorbidas por el átomo de Ca con una energía promedio de 0.1890 eV por  $H_2$  (PW91). Las primeras cinco moléculas de  $H_2$  tienden a adsorberse alrededor del átomo de Ca y la sexta molécula de  $H_2$  se adsorbe en la parte superior del átomo de Ca. Para tener en cuenta las interacciones de dispersión (van der Waals) que no están incluidas en el funcional GGA-PW91 utilizado, también se realizaron cálculos utilizando el método DFT-D de Grimme, obteniendo una energía promedio de 0.3204 eV por  $H_2$ . Por lo tanto, los resultados de PW91 se toman como límites inferiores y los resultados de DFT-D se toman como límites superiores, ya que presentan mejores energías en el rango deseable de 0.2 a 0.6 eV para el almacenamiento de hidrógeno en condiciones ambientales. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno obtenida en este estudio 6.16% en peso de acuerdo a los objetivos establecidos por el Departamento de Energía de los EE.UU., cumpliendo satisfactoriamente los requerimientos establecidos para finales del año 2020.

Para el análisis del anillo  $C_{10}$  de carbino decorado con Ca en simetría  $D_{nh}$  o  $D_{(n/2)h}$  corresponden tres tipos de estructuras: i) molécula de cumuleno (A) con una simetría  $D_{nh}$  completa; y dos estructuras distorsionadas debido a la distorsión de Jahn-Teller de segundo orden, significa ii) moléculas de cumuleno (B) y iii) polinileno (C) con una simetría  $D_{(n/2)h}$  respectivamente. Nuestras simulaciones revelan que el anillo  $C_{10}$  se une al dopante de metal ligero como Ca, mostrando valores de energía de enlace para las estructuras A (2.58 eV y 2.33 eV), B (2.20 eV y 1.96 eV) y C (2.25 eV y 2.02 eV) con funcionales GGA-PW91 y GGA-PBE respectivamente, lo que indica que el sistema es fuertemente quimisorbido y termodinámicamente estable. El análisis de población de Mulliken y las cargas ajustadas (ESP) revelan que un promedio de +0.841e a + 0.876e

y +1.055e a + 1.085e se ha transferido del átomo de Ca al anillo C<sub>10</sub>, lo que significa que el dopante lleva una significativa carga positiva. Se encontró que la estructura del anillo C<sub>10</sub> (A-C) puede unirse a un solo átomo de Ca, y los resultados muestran que hasta seis o siete moléculas de H<sub>2</sub> son fisisorbidas por el átomo de Ca para las moléculas de cumuleno (A, B) y polinileno (C), respectivamente.

Las primeras seis moléculas de H<sub>2</sub> tienden a adsorberse alrededor del átomo de Ca y la séptima molécula de H<sub>2</sub> se adsorbe en la parte superior del átomo de Ca con una energía promedio de 0.2198 eV por H<sub>2</sub> (A), 0.2083 eV por H<sub>2</sub> (B) y 0.2212 eV por H<sub>2</sub> (C) para cálculos de GGA-PW91. Para tener en cuenta las interacciones de van der Waals que no están incluidas en el funcional GGA-PW91 utilizado, también se realizaron cálculos utilizando el método DFT-D de Grimme, obteniendo una energía promedio de 0.2401 eV por H<sub>2</sub> (A), 0.2630 eV por H<sub>2</sub> (B) y 0.2601 eV por H<sub>2</sub> (C) y un total de siete moléculas de H<sub>2</sub> adsorbidas en el complejo dopado. Por lo tanto, los resultados de PW91 se toman como límites inferiores, y los resultados de DFT-D se toman como límites superiores dado que presentan mejores energías en el rango deseable de 0.2 a 0.4 eV para el almacenamiento de hidrógeno en condiciones ambientales.

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno de 7.02 a 8.09% en peso obtenida en este estudio, para la cual el valor más bajo corresponde a PW91 en las estructuras (A, B), y el valor más alto a DFT-D en todas las estructuras (A-C), respectivamente, concuerda con objetivos establecidos por el Departamento de Energía de los EE. UU. (DOE), y cumple satisfactoriamente el objetivo establecido para el año 2025.

Se determina la presión de equilibrio para el sistema CaC<sub>10</sub>-7H<sub>2</sub> (18 a 37 MPa), por medio de cálculos de isothermas de adsorción. Por lo tanto, el uso de un solo átomo de Ca en el anillo C<sub>10</sub> de Carbino decorado con Ca alcanza capacidades de almacenamiento de H<sub>2</sub> que son mucho más altas que otros materiales basados en carbono y boro reportados en la literatura, como nanotubos de carbono, heterofullerenos, cadenas de carbino, B-grafeno y fullerenos, (ver Tabla 3.6). Cabe destacar que las otras investigaciones saturan el sistema con más de un átomo dopante hasta alcanzar el objetivo de los requisitos del DOE.

Por último, se realizó el análisis del anillo de carbino  $C_{12}$  activado con  $ZnCl_2$  y decorado con átomos de calcio en su superficie interna y externa. Como primer paso se determinó el área y diámetro de poro del anillo  $C_{12}$  puro dando un valor de  $18.37 \text{ \AA}^2$  and  $4.83 \text{ \AA}$  respectivamente, y como en el caso de varios nanomateriales a base de carbono, la adsorción de hidrógeno en el carbino puro no es práctica debido a las interacciones débiles de las moléculas de hidrógeno en el material del huésped, ya que la energía de adsorción de una sola molécula  $H_2$  en la superficie interna y externa del carbino puro es solo  $0.028 \text{ eV}$  por  $H_2$  y  $0.077 \text{ eV}$  por  $H_2$ , respectivamente. Para aumentar las propiedades de almacenamiento de hidrógeno en el anillo  $C_{12}$  puro, se activó el anillo a través de la activación química con cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) para aumentar su área superficial y mejorar su distribución de tamaño de poro. Los resultados muestran un aumento en el área y el diámetro de poro de  $5.17\%$  y  $2.69\%$ , respectivamente. A diferencia del anillo  $C_{12}$  puro, el anillo activado puede adsorber dos moléculas de  $H_2$  en el centro de la molécula con una energía de enlace deseable de  $\sim 0.1 \text{ eV}$  por  $H_2$ . Sin embargo, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno obtenida es de solo  $2.72\%$  en peso, lo que no cumple con los objetivos establecidos por el DOE.

Posteriormente, se estudió el caso de un solo átomo de Ca adsorbido en la superficie de carbino (interior y exterior), y se calculó la energía de enlace del sistema  $CaC_{12}$ , mostrando valores de  $2.79 \text{ eV}$  para zonas de enlace simple y triple donde se colocó el átomo de Ca, y de  $3.34 \text{ eV}$  para el centro del anillo activado, lo que representa un aumento de hasta el  $49.77\%$  con respecto al carbino puro, lo que indica que el sistema es fuertemente quimisorbido y termodinámicamente estable. Además, se determinaron tres zonas que prefieren un átomo de Ca en la molécula de carbino frente a enlaces simples, triples y al centro del anillo, lo que lo hace más atractivo en comparación con el anillo  $C_{12}$  puro, que solo tiene un área para la colocación del átomo de calcio frente a enlaces simples del anillo. La activación del anillo de carbino produce una mayor estabilidad en el anillo, lo que hace que más átomos de Ca puedan unirse al material del huésped. Se determinaron que hasta siete moléculas de  $H_2$  pueden adsorberse físicamente con una energía promedio de  $\sim 0.39 \text{ eV}$  por molécula de  $H_2$ . Las primeras seis moléculas de  $H_2$  tienden a adsorberse alrededor del átomo de Ca y la séptima molécula de  $H_2$  se adsorbe en la parte superior del átomo de Ca.

La capacidad de almacenamiento de hidrógeno obtenida en este estudio es del  $7.11\%$  en peso, por lo tanto, representa un aumento del  $15\%$  con respecto al carbino puro. Sin embargo, se espera que



alcanza un 13.8% en peso con tres átomos de Ca, lo que representa un aumento del 124% con respecto al carbino puro, y cumple satisfactoriamente el objetivo establecido por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) para el año 2025.

También determinamos la presión de equilibrio para el sistema  $\text{CaC}_{12}\text{-}7\text{H}_2$  y  $\text{Ca}_3\text{C}_{12}\text{-}21\text{H}_2$  (5 a 15 MPa), por medio de cálculos de isothermas de adsorción. Por lo tanto, el carbino activado decorado con átomos de Ca alcanza una capacidad de almacenamiento de  $\text{H}_2$  que es mucho más alta que otros materiales a base de carbono y carbono reportados en la literatura, tales como nanotubos de carbono, heterofullerenos, cadenas de carbinos y fullerenos (ver Tabla 3.6), cumpliendo los requisitos establecidos por DOE.



## BIBLIOGRAFÍA

- 1 M. Mendiluce Villanueva, *YAMU Rev. Desarro. Sosten.*, 2013, **1**, 45–59.
  - 2 F. García Úbeda, Universidad de Zaragoza, Tesis de Licenciatura, 2013.
  - 3 J. M. García, Universidad de Zaragoza, 2009.
  - 4 M. Sevilla and R. Mokaya, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 1250–1280.
  - 5 L. Si and C. Tang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 16611–16619.
  - 6 E. Beheshti, A. Nojeh and P. Servati, *Carbon N. Y.*, 2011, **49**, 1561–1567.
  - 7 C. Li, J. Li, F. Wu, S. S. Li, J. B. Xia and L. W. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 23221–23225.
  - 8 DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles | Department of Energy, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>, (accessed 19 November 2019).
  - 9 M. Jordá-Beneyto, F. Suárez-García, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós and A. Linares-Solano, *Carbon N. Y.*, 2007, **45**, 293–303.
  - 10 J. M. Blackman, J. W. Patrick, A. Arenillas, W. Shi and C. E. Snape, *Carbon N. Y.*, 2006, **44**, 1376–1385.
  - 11 R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen and G. Wolf, *J. Power Sources*, 2006, **159**, 781–801.
  - 12 D. V. Schur, B. P. Tarasov, S. Yu. Zaginaichenko, V. K. Pishuk, T. N. Veziroglu, Y. M. Shul’ga, A. G. Dubovoi, N. S. Anikina, A. P. Pomytkin and A. D. Zolotarenko, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002, **27**, 1063–1069.
  - 13 Y. S. Nechaev, *J. Nano Res.*, 2010, **12**, 1–44.
  - 14 A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben, *Nature*, 1997, 386, 377–379.
-

- 15 C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng and M. S. Dresselhaus, *Science* (80-.), 1999, **286**, 1127.
- 16 Nasruddin, E. A. Kosasih, B. Kurniawan, Supriyadi and I. A. Zulkarnain, *Int. J. Technol.*, 2016, **7**, 264–273.
- 17 C. Liu, Y. Chen, C. Z. Wu, S. T. Xu and H. M. Cheng, *Carbon N. Y.*, 2010, **48**, 452–455.
- 18 L. Y. Antipina, P. V. Avramov, S. Sakai, H. Naramoto, M. Ohtomo, S. Entani, Y. Matsumoto and P. B. Sorokin, *Phys. Rev. B*, 2012, **86**, 085435.
- 19 Z. Luo, X. Fan, R. Pan and Y. An, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 3106–3113.
- 20 C. Zhou and J. A. Szpunar, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 25933–25940.
- 21 S. Nachimuthu, P. J. Lai and J. C. Jiang, *Carbon N. Y.*, 2014, **73**, 132–140.
- 22 G. Wu, J. Wang, X. Zhang and L. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 7052–7057.
- 23 F. J. Isidro-Ortega, J. H. Pacheco-Sánchez and L. A. Desales-Guzmán, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**, 30704–30717.
- 24 M. Gaboardi, N. Sarzi Amadé, M. Aramini, C. Milanese, G. Magnani, S. Sanna, M. Riccò and D. Pontiroli, *Carbon N. Y.*, 2017, **120**, 77–82.
- 25 T. Hussain, B. Mortazavi, H. Bae, T. Rabczuk, H. Lee and A. Karton, *Carbon N. Y.*, 2019, **147**, 199–205.
- 26 P. B. Sorokin, H. Lee, L. Y. Antipina, A. K. Singh and B. I. Yakobson, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2660–2665.
- 27 L. A. Desales-Guzmán, J. H. Pacheco-Sánchez and F. J. Isidro-Ortega, *Rev. Mex. Fis.*, 2018, **64**, 634–641.
- 28 H. Lee, J. Ihm, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **80**, 1–5.
- 29 M. Yoon, S. Yang, C. Hicke, E. Wang, D. Geohegan and Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 1–4.

- 30 C. Ataca, E. Aktürk and S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, 2009, **246–247**, 1057–1060.
- 31 S. Er, G. A. De Wijs and G. Brocks, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 7710–7714.
- 32 J. Wang, Y. Du and L. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 5276–5283.
- 33 J. W. Mirick, C. H. Chien and E. Blaisten-Barojas, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, 2001, **63**, 1–10.
- 34 C. S. Casari and A. Milani, *MRS Commun.*, 2018, **8**, 207–219.
- 35 F. Banhart, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, **6**, 559–569.
- 36 S. Eisler, A. D. Slepko, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. A. Hegmann and R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2666–2676.
- 37 Y. P. Kudryavtsev, R. B. Heimann and S. E. Evsyukov, *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**, 5557–5571.
- 38 M. Liu, V. I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu and B. I. Yakobson, *ACS Nano*, 2013, **7**, 10075–10082.
- 39 Y. H. Hu, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, 2009, **373**, 3554–3557.
- 40 M. Tommasini, A. Milani, D. Fazzi, A. Lucotti, C. Castiglioni, J. A. Januszewski, D. Wendinger and R. R. Tykwinski, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 26415–26425.
- 41 L. Belau, S. E. Wheeler, B. W. Ticknor, M. Ahmed, S. R. Leone, W. D. Allen, H. F. Schaefer and M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10229–10243.
- 42 K. Remya and C. H. Suresh, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 44261–44271.
- 43 J. A. Januszewski and R. R. Tykwinski, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 3184–3203.
- 44 T. Torelli and L. Mitas, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 1702–1705.
- 45 J. H. Pacheco-Sánchez, I. P. Zaragoza Rivera and A. Bravo Ortega, *Rev. Mex. Fis.*, 2017, **63**, 97–110.
- 46 G. Sethia and A. Sayari, *Carbon N. Y.*, 2016, **99**, 289–294.

- 47 P. González-García, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2018, **82**, 1393–1414.
- 48 U. de Sevilla, *Manual Del Carbón Activo*, 2002.
- 49 S. F. Rivas Castro, Instituto Tecnológico de Toluca, Tesis de Maestría, 2016.
- 50 L. G. Wade, *Química Orgánica*, PEARSON, 7th edn., 2010.
- 51 D. J. Hart, D. Hadad, D. Craine and H. Hart, *Organic Chemistry*, BROOKS/COLE CENGAGE Learning, 4th edn., 2013.
- 52 J. Courtieu, N. Giraud, O. Lafon, P. Lesot, C. Lorthioir and J.-M. Nuzillard, *Actual. Chim.*, 2012, 4729.
- 53 J. McMurry, *Organic Chemistry*, 7th edn., 2008.
- 54 P. Y. Bruice, *Organic Chemistry*, Prentice Hall, 4th edn., 2003.
- 55 La hibridación - QUIMICA, <https://quimiorg.weebly.com/la-hibridacioacuten.html>, (accessed 21 November 2019).
- 56 Estructuras del Carbono, <http://simplmentecarbono.blogspot.com/2011/09/for>, (accessed 1 May 2020).
- 57 M. del C. Téllez Juárez, Instituto Politecnico Nacional, Tesis de Doctorado, 2013.
- 58 H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso, *Characterization of Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books, 1st edn., 2006.
- 59 Y. C. Esquivel Aguilar, Instituto Tecnológico de Toluca, 2015.
- 60 B. Gupta Ram, *Hydrogen Fuel*, 2nd edn., 2009.
- 61 J. Nowotny, C. C. Sorrell, L. R. Sheppard and T. Bak, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, **30**, 521–544.
- 62 A. Züttel, *Mater. Today*, 2003, **6**, 24–33.
- 63 A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte and O. Friedrichs, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 2010, **368**, 3329–3342.

- 
- 64 W. Y. R. Parr and Y. Weitao, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Inc., 1st edn., 1989.
- 65 E. Engel and R. M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course (Theoretical and Mathematical Physics)*, 2011.
- 66 J. P. Perdew and S. Kurth, *Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1st edn., 2003.
- 67 L. Chengteh, Y. Weitao and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- 68 Y. Sone, *Molecular Gas Dynamics*, BIRKHAUSER, Italy, 3rd edn., 2007.
- 69 Chemical Bonds, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Chemical/bond.html>, (accessed 21 November 2019).
- 70 P. Atkins and J. De Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, 8th edn., 2006.
- 71 Materials Studio Materials Modeling & Simulation Application | Dassault Systèmes BIOVIA, <https://www.3dsbiovia.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>, (accessed 21 November 2019).
- 72 B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 508–517.
- 73 B. Delley, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 7756–7764.
- 74 J. P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8800–8802.
- 75 J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13244–13249.
- 76 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 3865–3868.
- 77 S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787–1799.
- 78 F. J. Isidro-Ortega, J. H. Pacheco-Sánchez, R. Alejo, L. A. Desales-Guzmán and J. S. Arellano, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 6437–6447.
- 79 A. Cruz-Torres, F. D. Castillo-Alvarado, J. Ortiz-Lopez and J. S. Arellano, *Rev. Mex. Fis.*, 2013, **59**, 126–134.
-



- 80 K. Gopalsamy and V. Subramanian, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 2549–2559.
- 81 G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **635**, 37–68.
- 82 F. Li, C. Zhang, W. X. Ji and M. Zhao, *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 2015, **252**, 2072–2078.
- 83 T. G. Voskuilen, T. L. Pourpoint and A. M. Dailly, *Adsorption*, 2012, **18**, 239–249.