

## ADSORCIÓN DE H<sub>2</sub> SOBRE NANOTUBO DE CARBONO DOPADO CON RUTENIO

VALERIA VERDINELLI<sup>a</sup>, ESTEFANÍA GERMÁN<sup>b</sup> & ALFREDO JUAN<sup>b</sup>

<sup>a</sup> IFISUR, Universidad Nacional del Sur, CONICET, Departamento de Química-UNS, Av. Alem 1253, B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina.

<sup>b</sup> IFISUR, Universidad Nacional del Sur, CONICET, Departamento de Física-UNS, Av. Alem 1253, B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina

[vverdinelli@uns.edu.ar](mailto:vverdinelli@uns.edu.ar)

### INTRODUCCIÓN

Existe en la sociedad una creciente necesidad y demanda de energías alternativas y limpias debido a la fuerte disminución de los hidrocarburos y otras fuentes de carbono. El hidrógeno es el portador de energía limpia que representa una de las formas más prometedoras y sustentables. Su propiedad más atractiva es su natural compatibilidad con las celdas de combustibles (FC), dispositivos efectivos de energía que logran generar electricidad con cero emisiones contaminantes lo que los hace intrínsecamente amigables para el medio ambiente. Uno de los problemas importantes a resolver es el almacenamiento de H y los sistemas de nanotubos de carbono (CNT) se presentan como una solución [1]. Desafortunadamente, los CNTs puros presentan una baja capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, estudios experimentales y teóricos han demostrado que la funcionalización con metales de transición (TM) de estos nanomateriales mejora considerablemente la adsorción del H<sub>2</sub> [2].

En el presente trabajo estudiamos mediante cálculos a primeros principios la adsorción de hidrógeno sobre un nanotubo de capa simple (SWCNT) (8,0) dopando al mismo con un átomo de Ru en vistas a su posible uso en el almacenamiento de hidrógeno.

### METODOLOGÍA

Los cálculos se llevaron a cabo en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT) teniendo en cuenta la polarización de spin, haciendo uso del gradiente generalizado (GGA) de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) para el funcional de intercambio-correlación y del paquete Viena Ab-initio (VASP) [3]. La zona de Brillouin fue muestreada mediante un esquema de Monkhorst-Pack [4] 1 x 5 x 1 puntos *k*, y se usó una energía de corte de 700 eV. Las interacciones de van der Waals fueron consideradas mediante la aproximación DFT-D2 de Grimme [5].

El nanotubo semiconductor (8,0) SWCNT zigzag fue modelado con una supercelda conteniendo 64 átomos de C (20 x 8.52 x 20 Å<sup>3</sup>) [2].

Los sitios posibles de adsorción del H<sub>2</sub> sobre el CNT analizados fueron: sobre el hexágono, sobre los enlaces C-C y sobre un átomo de Ru con el eje molecular paralelo y perpendicular a la pared de nanotubo.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La energía de adsorción del hidrógeno molecular sobre el nanotubo sin decorar y decorado en los sitios mencionados anteriormente se calculó mediante las siguientes ecuaciones:

$$E_{\text{ads}}(\text{H}_2) = E_{(\text{H}_2\text{-SWCNT})} - E_{(\text{SWCNT})} - E_{(\text{H}_2)} \quad (1)$$

$$E_{\text{ads}}(\text{H}_2) = E_{(\text{H}_2\text{-Ru / SWCNT})} - E_{(\text{Ru/SWCNT})} - E_{(\text{H}_2)} \quad (2)$$

siendo  $E_{(\text{H}_2\text{-SWCNT})}$  y  $E_{(\text{H}_2\text{-Ru / SWCNT})}$  la energía total del sistema con hidrógeno adsorbido sin decorar y decorado, respectivamente;  $E_{(\text{SWCNT})}$  la energía del nanotubo puro,  $E_{(\text{Ru/SWCNT})}$  la

energía del nanotubo decorado con Ru y  $E_{(H_2)}$  la energía del  $H_2$  libre.

Luego de la relajación, el sitio preferencial de adsorción energéticamente favorable resultó ser: sobre el hexágono en el nanotubo sin decorar (dentro y fuera del CNT) y sobre el Ru en el nanotubo decorado, con el eje molecular del  $H_2$  paralelo a la pared del nanotubo.

En la Figura 1 se detallan las configuraciones más estables de adsorción de  $H_2$ .

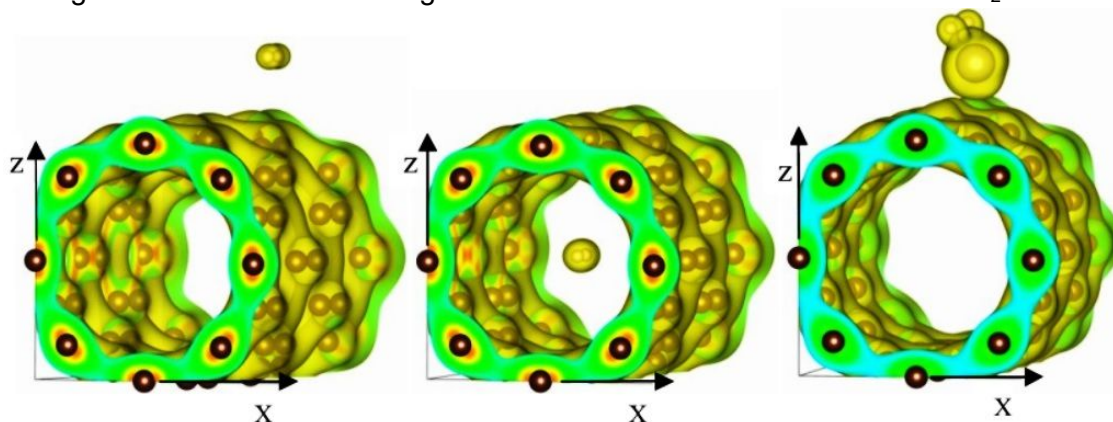


Fig. 1. Geometrías óptimas de adsorción de los sistemas  $H_2$ -CNT y  $H_2$ -Ru/CNT.

Los resultados obtenidos para los sistemas estudiados se resumen en la tabla 1. Puede verse que la adsorción de  $H_2$  resulta energéticamente más favorable sobre el nanotubo decorado que sobre el nanotubo sin decorar. Además, se observa que el enlace H-H se mantiene intacto al adsorberse en el CNT puro mientras que sufre un elongación de 0.75 a 2.35 Å luego de la adsorción en el Ru-CNT. Por otra parte, la adsorción de rutenio resulta en la obtención de sistemas con efectos magnéticos los cuales no se ven afectados por la adsorción de  $H_2$ .

**Tabla 1.** Energías de adsorción ( $E_{ads}$ ), distancias de enlace ( $d$ ) y momento magnético para el CNT<sub>puro</sub> y para los sistemas:  $H_2$ -CNT, Ru-CNT y  $H_2$ -Ru/CNT

	CNT (8,0) <sup>a</sup>	$H_2$ -CNT interior	$H_2$ -CNT exterior	Ru-CNT <sup>a</sup>	$H_2$ -Ru/CNT
$E_{ads}$ (eV)	-	-0.19	-0.07	-2.15	-0.70
$d_{C-C}$ (Å) <sup>*</sup>	1.47	1.42	1.42	1.41	1.42
	1.43	1.43	1.43	1.47	1.46
$d_{C-Ru}$ (Å)	-	-	-	2.27	2.55
$d_{C-H}$ (Å)	-	2.90	2.89	-	-
$d_{Ru-H}$ (Å)	-	-	-	-	1.61
$d_{H-H}$ (Å)	-	0.75	0.75	-	2.35
mag( $\mu_B$ )	0.00	0.00	0.00	2.00	2.00

<sup>a</sup> Ref. [2]

<sup>\*</sup> Distancias C-C para los enlaces C-C de los primeros y segundos vecinos a las especies adsorbidas respectivamente

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se estudió la adsorción de hidrógeno en un nanotubo de carbono de pared simple decorado con rutenio mediante cálculos DFT.

Los resultados preliminares muestran que el metal de transición incrementa considerablemente la adsorción del hidrógeno al SWCNT, lo que hace a este sistema un gran candidato para el almacenamiento de hidrógeno.

## REFERENCIAS

- 1- Niaz S., Manzoor T., Pandith A.H. *Renew Sust Energ Rev* 50 (2015) 457-469.
- 2- Verdinelli V., Germán E., Luna C. R., Marchetti J.M., Volpe M.A. and Juan A. J. *Phys. Chem. C* 118 (2014) 27672-27680
- 3- Kresse G. and Furthmuller J. *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996)15-50.
- 4- Monkhorst H.J. and Pack, J.D. *Phys. Rev. B*. 13 (1976)5188-5192.
- 5- Grimme S. J. *Comput. Chem.*, 27 (2006)1787-1799.