



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA FÍSICA

**“DIFUSIÓN Y ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO
EN SISTEMAS BIDIMENSIONALES: UN ENFOQUE AB-INITIO”**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

FÍSICO

AUTOR: WILLIAM FABRICIO ASTUDILLO TOBAR

DIRECTOR(A): BIOF. ROSA ORMAZA, MsC

CO DIRECTOR: DR. JOSÉ MEJÍA LÓPEZ

Riobamba – Ecuador

2023

© 2023, William Fabricio Astudillo Tobar

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, William Fabricio Astudillo Tobar, declaro que el presente Trabajo de Integración Curricular es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor/autora asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este Trabajo de Integración Curricular; el patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 01 de mayo de 2023



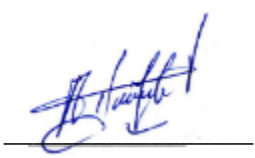


William Fabricio Astudillo Tobar

172619158-6

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA FÍSICA

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: El Trabajo de Integración Curricular; tipo: Proyecto de Investigación, **DIFUSIÓN Y ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN SISTEMAS BIDIMENSIONALES: UN ENFOQUE AB-INITIO**, realizado por el señor: **WILLIAM FABRICIO ASTUDILLO TOBAR**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Mónica Tamara Heredia Muñoz, MsC PRESIDENTE DEL TRIBUNAL		2023-06-01
Biof. Rosa Maricela Ormaza Hugo, MsC DIRECTORA DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2023-06-01
Dr. Arquímedes Xavier Haro Velasteguí ASESOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2023-06-01

DEDICATORIA

Dedico el presente Trabajo de Integración Curricular a mis padres, Victor Astudillo y Sandra Tobar, quienes han sido la base de mi crecimiento personal y académico. Agradezco también a mis hermanos, Javier, Christian y Diana Astudillo, por ser mis compañeros de vida y mi fortaleza en momentos difíciles. A mis sobrinos, Kelly y Sairy, les agradezco por su ternura y alegría, que han sido una gran motivación para seguir adelante. Este trabajo es un homenaje a todos ustedes, por ser parte integral de mi vida y contribuir en gran medida a la persona que soy hoy. Gracias por su amor, apoyo y sabiduría.

William

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han sido fundamentales en mi vida y en la culminación de esta etapa académica. Agradezco sinceramente a mi familia, especialmente a mis padres y hermanos, por su amor incondicional, apoyo constante y por ser mi fuente de inspiración en cada paso que he dado. Asimismo, quiero agradecer a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo por brindarme la oportunidad de formarme académicamente y desarrollar mis habilidades en mi campo de estudio de elección. Agradezco profundamente a mis maestros por su orientación, conocimientos y valiosos consejos durante mi formación. Por último, pero no menos importante, deseo expresar mi gratitud a mi compañera Karla Thome por su apoyo y comprensión, así como a mis mejores amigos, quienes han estado a mi lado en los momentos buenos y malos, compartiendo risas, lágrimas y momentos inolvidables. Su amistad y apoyo han sido de gran valor durante este recorrido. A todos ustedes, les expreso mi más profundo agradecimiento. Sin su apoyo, comprensión y amor, este logro no habría sido posible. Agradezco sinceramente por ser parte de mi vida y por contribuir a mi crecimiento personal.

William

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	VIII
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	X
RESUMEN.....	XI
ABSTRACT.....	XII
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPÍTULO I

1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	2
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Problema general de investigación.....	2
1.3 Problemas específicos de investigación.....	3
1.4 Objetivos.....	3
1.4.1 Objetivo general.....	3
1.4.2 Objetivos específicos.....	3
1.5 Justificación.....	3
1.5.1 Justificación teórica.....	3
1.5.2 Justificación metodológica.....	4
1.5.3 Justificación práctica.....	4

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 Antecedentes de investigación.....	6
2.2 Sistemas bidimensionales.....	7
2.2.1 Triyoduro de cromo (CrI_3).....	8
2.2.2 Cloruro ferroso (FeCl_2).....	8
2.3 Adsorción.....	9
2.4 Método ab initio.....	9
2.4.1 <i>Aproximación de Born- Oppenheimer</i>	11
2.4.2 <i>Teoría del funcional de la densidad (DFT)</i>	12
2.5 Fundamentos del DFT.....	12
2.5.1 <i>Teorema de Hohenberg-Kohn</i>	12

2.5.2	<i>Método de Kohn-Sham</i>	13
2.6	Funcionales de correlación de intercambio	15
2.6.1	<i>Aproximación de densidad local (LDA)</i>	15
2.6.2	<i>Aproximación de gradiente generalizado (GGA)</i>	16

CAPÍTULO III

3.	MARCO METODOLÓGICO	17
3.1	Tipo de investigación	17
3.2	Diseño de investigación	17
3.3	Simulación de las monocapas	17
3.3.1	<i>Monocapa de triyoduro de cromo (CrI₃)</i>	18
3.3.2	<i>Monocapa de cloruro ferroso (FeCl₂)</i>	18

CAPÍTULO IV

4.	MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	20
4.1	Estructura electrónica de las monocapas	20
4.1.1	<i>Monocapa de triyoduro de cromo (CrI₃)</i>	20
4.1.2	<i>Monocapa de cloruro ferroso (FeCl₂)</i>	22
4.2	Actividad catalítica	25
4.2.1	<i>Búsqueda de sitios de adsorción</i>	25
4.2.1.1	<i>H con monocapa de CrI₃ (sitio 1 y 2)</i>	25
4.2.1.2	<i>H₂ con monocapa de CrI₃ (sitio 3)</i>	28
4.2.1.3	<i>Monocapa de FeCl₂</i>	31
4.3	Análisis gravimétrico	34
4.3.1	<i>Gravimetría de H/H₂ en la monocapa de CrI₃</i>	34

CONCLUSIONES

RECOMENDACIONES

BIBLIOGRAFÍA

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 3-1: (a) Vista superior y (b) vista lateral de la estructura cristalina, monocapa de CrI_3 . Las esferas azul y púrpura representan los átomos de Cr e I respectivamente.	18
Ilustración 3-2: (a) Vista superior (b) vista lateral de la estructura cristalina, monocapa de FeCl_2 . Las esferas verdes representan a los átomos de Cloro y los naranjas átomos de Hierro.	19
Ilustración 4-1: Densidad de estados total de CrI_3 (b) Densidad de estados elementos de CrI_3 (c) Densidad de estados orbitales de CrI_3	21
Ilustración 4-2: Celda primitiva en el espacio recíproco de la red hexagonal.	21
Ilustración 4-3: Estructura de bandas de CrI_3 ferromagnético. El nivel de Fermi está en cero. El color indica la atribución de cada espín.	22
Ilustración 4-4: Densidad de estados total de FeCl_2 (b) Densidad de estados elementos de FeCl_2 (c) Densidad de estados orbitales de FeCl_2	23
Ilustración 4-5: Celda primitiva en el espacio recíproco de la red tetragonal.	24
Ilustración 4-6: Estructura de bandas de FeCl_2 ferromagnético. El nivel de Fermi a cero. Y el color indica la atribución de cada espín.	24
Ilustración 4-7: a) Vista superior del átomo de H dentro de celda Hexagonal de la monocapa de CrI_3 b) Plano a través de los átomos de cromo y vista lateral del átomo de H enlazado al átomo de I.	25
Ilustración 4-8: Variación de la energía en función de la distancia del átomo de H con respecto al plano de los I en la monocapa de CrI_3	26
Ilustración 4-9: a) Vista superior del átomo de H centrada en la celda Hexagonal de la monocapa b) Vista superior y lateral del átomo de H dentro del plano de átomos de Cr.	27
Ilustración 4-10: Variación de la energía en función de la distancia del átomo de H con respecto al plano de los Cr en la monocapa de CrI_3	28
Ilustración 4-11 : a) Vista superior de la molécula de H centrada en la celda Hexagonal de la monocapa b) Vista superior y lateral del átomo de H dentro del plano de átomos de Cr.	29
Ilustración 4-12: Barrera de energía de la absorción y desorción de la molécula H_2 en la monocapa de CrI_3	30
Ilustración 4-13: Evolución energética de la formación del H_2 a partir de los dos átomos de H en los sitios 1 y 2.	30

Ilustración 4-14: a) Vista superior del H ₂ en la orilla del anillo formado por los átomos de Cr y I de la monocapa de CrI ₃ b) Vista lateral del H ₂ en la orilla del anillo formado por los átomos de Cr y I de la monocapa de CrI ₃ c) rotura de la molécula de H ₂ y la monocapa de CrI ₃	31
Ilustración 4-15 : a) Vista superior de la molécula, H ₂ sobre el Cl de la monocapa de FeCl ₂ b) Repulsión de la molécula H ₂ de la estructura.....	32
Ilustración 4-16: a) Vista superior del H en la monocapa de FeCl ₂ b) Desplazamiento del Fe de la red y c) La deformación de la celda.....	33
Ilustración 4-17: a) Vista superior de la molécula, H ₂ sobre el Cl de la monocapa de FeCl ₂ b) Repulsión de la molécula H ₂ de la estructura.....	34
Ilustración 4-18: a) Vista superior de los átomos de H dentro de celda Hexagonal de la monocapa de CrI ₃ b) Plano a través de los átomos de cromo y vista lateral del átomo de H enlazados a los átomos de I.....	35
Ilustración 4-19: a) Vista superior de los átomos de H dentro de celda Hexagonal de la monocapa de CrI ₃ b) Plano a través de los átomos de cromo y vista lateral de los átomos de H.....	35
Ilustración 4-20: a) Vista superior de las moléculas de H ₂ dentro de celda Hexagonal de la monocapa de CrI ₃ b) Plano a través de los átomos de cromo y vista lateral de las moléculas.....	36

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

DOE (La Agencia Internacional de Energía)
VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)
Van der Waals (VDW)
Teoría de funcional de la densidad (DFT),
Ferromagnéticos (FM)
Kohn-Sham (KS)
Triioduro de cromo (CrI₃)
Cloruro ferroso (FeCl₂)
Hidrógeno (H/H₂).
Máximo de la banda de valencia (MBV)
Mínimo de la banda de conducción (MBC)

RESUMEN

En la actualidad, la demanda y la escasez de combustibles fósiles, como el petróleo, el carbón y el gas licuado, representan al menos un tercio del consumo energético mundial. Sin embargo, estos combustibles generan graves problemas ambientales, incluyendo la contaminación y el cambio climático. Por esta razón, existe un creciente interés en el desarrollo de energías alternativas renovables y respetuosas con el medio ambiente. En este contexto, el hidrógeno se ha reconocido como un combustible ideal debido a su eficiencia energética, su abundancia en la naturaleza y su menor impacto ambiental en comparación con los combustibles fósiles. Sin embargo, su comercialización tecnológica basada en hidrógeno enfrenta desafíos en las etapas de almacenamiento y suministro. Para superar estos desafíos, es necesario desarrollar materiales adecuados que cumplan con requisitos específicos, como una termodinámica favorable para los procesos de adsorción y desorción, una alta densidad de almacenamiento y una buena reversibilidad. En este estudio, se investigó la difusión de hidrógeno en sistemas bidimensionales, específicamente en el cloruro ferroso (FeCl_2) y el triioduro de cromo (CrI_3), utilizando simulaciones computacionales. Las monocapas de CrI_3 y FeCl_2 son sistemas ferromagnéticos, con CrI_3 actuando como semiconductor y FeCl_2 como aislante. Se identificaron sitios de adsorción en la capa de CrI_3 con una energía de adsorción moderada, mientras que la capa de FeCl_2 mostró una energía de adsorción débil. La capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la monocapa de CrI_3 fue del 1.23% en peso, lo cual es prometedor y requiere investigaciones adicionales para su optimización. En conclusión, este estudio contribuye al desarrollo de soluciones para el almacenamiento y suministro de hidrógeno, en línea con la transición hacia una economía más sostenible y libre de combustibles fósiles.

Palabras clave: <DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO>, <SISTEMAS BIDIMENSIONALES>, <ENERGÍA DE ADSORCIÓN>, <ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO>, <CLORURO FERROSO>, <TRIYODURO DE CROMO>, <SEMICONDUCTOR>, <AISLANTE>.

1438-DBRA-UPT-2023



ABSTRACT

Currently, the demand and scarcity of fossil fuels such as oil, coal, and liquefied gas represent at least one-third of global energy consumption. However, these fuels generate serious environmental problems, including pollution and climate change. For this reason, there is a growing interest in the development of renewable alternative energies that are environmentally friendly. In this context, hydrogen has been recognized as an ideal fuel due to its energy efficiency, abundance in nature, and lower environmental impact compared to fossil fuels. However, its technological commercialization based on hydrogen faces challenges in the storage and supply stages. To overcome these challenges, it is necessary to develop suitable materials that meet specific requirements, such as favorable thermodynamics for adsorption and desorption processes, high storage density, and good reversibility. In this study, the diffusion of hydrogen in two-dimensional systems, specifically ferrous chloride (FeCl_2) and chromium triiodide (CrI_3), was investigated using computational simulations. Monolayers of CrI_3 and FeCl_2 are ferromagnetic systems, with CrI_3 acting as a semiconductor and FeCl_2 as an insulator. Adsorption sites were identified in the CrI_3 layer with moderate adsorption energy, while the FeCl_2 layer exhibited weak adsorption energy. The hydrogen storage capacity of the CrI_3 monolayer was 1.23% by weight, which is promising and requires further research for optimization. In conclusion, this study contributes to the development of solutions for hydrogen storage and supply, in line with the transition towards a more sustainable and fossil fuel-free economy.

Keywords: <HYDROGEN DIFFUSION>, <TWO-DIMENSIONAL SYSTEMS>, <ADSORPTION ENERGY>, <GRAVIMETRIC ANALYSIS>, <FERROUS CHLORIDE>, <CHROMIUM TRIIODIDE>, <SEMICONDUCTOR>, <INSULATOR>.



Dra. Carmita Eulalia Rojas Castro. Mgs.

0602890469

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de energía y la necesidad de reducir la emisión de gases de efecto invernadero han llevado a buscar fuentes alternativas limpias (Viswanathan 2017: p. 188). El hidrógeno se ha convertido en un portador de energía prometedor debido a su alta densidad energética y su carácter respetuoso con el medio ambiente. Sin embargo, existen desafíos en el almacenamiento y suministro de hidrógeno para tecnologías basadas en él hidrógeno (Butler et al. 2013: p. 2899). Por lo tanto, el desarrollo de materiales que faciliten la adsorción y desorción del hidrógeno es fundamental (Cai, Yang, Gao 2020: p. 2). Los materiales bidimensionales son prometedores para el almacenamiento de hidrógeno. La investigación busca analizar el almacenamiento de hidrógeno en sistemas bidimensionales mediante simulación computacional utilizando el software de simulación Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).

El Capítulo I se encarga de establecer los objetivos y la justificación de la investigación de manera detallada, brindando una visión clara de la importancia y relevancia del estudio en cuestión. Además, se ofrece una completa introducción al software VASP, destacando sus características, funcionalidades y su papel fundamental en el desarrollo de la investigación.

Por otro lado, el Capítulo II profundiza en los fundamentos teóricos de la teoría de la función de densidad (DFT), abordando en detalle los principios físicos que gobiernan la interacción del hidrógeno con sistemas bidimensionales. Se exploran conceptos esenciales, teorías relevantes y se presentan los marcos conceptuales necesarios para comprender el análisis posterior.

En el Capítulo III se detallan las metodologías que se utilizarán en la investigación, proporcionando una descripción exhaustiva de los pasos y enfoques que se seguirán en el estudio de las monocapas de CrI_3 y FeCl_2 . Además, se explora en profundidad la simulación de estas monocapas, presentando las herramientas y técnicas empleadas en su modelado y análisis.

Finalmente, el Capítulo IV se encarga de presentar de manera minuciosa los resultados obtenidos a lo largo de la investigación. Se realiza un análisis riguroso y exhaustivo de los datos recopilados, y se evalúa en detalle si los objetivos planteados inicialmente se han cumplido satisfactoriamente. Se destacan los hallazgos significativos, las tendencias observadas y se brindan conclusiones basadas en los resultados obtenidos, contribuyendo así al avance del conocimiento en el área de estudio.

CAPÍTULO I

1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 Planteamiento del problema

En la actualidad la demanda y la escasez de combustibles fósiles, tales como el petróleo, carbón y gas licuado representan al menos un tercio del consumo de energía actual, y además cuenta con el problema de la contaminación emitida por estos combustibles causando problemas como el cambio climático y el efecto invernadero (Wang, Choi 2022: p. 16063). Por esta razón hay un creciente interés en el desarrollo de energías alternativas renovables y amigables con el medio ambiente. Bajo este contexto, el estudio del hidrógeno como portador de energía ha ganado reconocimiento como un combustible ideal debido a su eficiencia, abundancia, respeto al medio ambiente y mayor densidad energética por unidad de masa. Sin embargo, para su comercialización tecnológica basada en hidrógeno, hay que superar obstáculos principalmente en las etapas de almacenamiento y suministro. Los materiales adecuados para el almacenamiento de hidrógeno deben cumplir parámetros como adoptar una termodinámica favorable para los procesos de adsorción y desorción, soportar un gran número de ciclos, tener una cinética rápida, una buena reversibilidad y una alta densidad gravimétrica/volumétrica de almacenamiento (Hirscher et al. 2020: p. 2). Es importante destacar que, además de los parámetros mencionados, los materiales para el almacenamiento de hidrógeno también deben ser seguros y económicos (Viswanathan 2017: p. 186). La Agencia Internacional de Energía (DOE) formó el "Grupo de trabajo de Almacenamiento de Hidrógeno", encargado de establecer parámetros de almacenamiento, al igual que para otros combustibles. También se debe guardar la relación gravimetría/volumen. de 9.0 wt% de peso y 81 kg H/m³ (Tozzini, Pellegrini 2013: p. 81) Por lo tanto, es crucial que los materiales de almacenamiento de hidrógeno cumplan con todos estos criterios para poder ser utilizados en la comercialización tecnológica del hidrógeno como combustible

1.2 Problema General de Investigación

¿Cómo se produce la actividad catalítica en sistemas bidimensionales como Triyoduro de cromo (CrI₃) y Cloruro ferroso (FeCl₂)?

1.3 Problemas específicos de investigación

¿Cuáles son los sitios adecuados para la adsorción de H en las monocapa de Triyoduro de cromo (CrI_3) y Cloruro ferroso (FeCl_2)?

¿Qué capacidad de almacenamiento gravimétrico de Hidrogeno se encuentra dentro los sistemas bidimensionales?

¿Cómo se comporta la estructura electrónica y su mecanismo de transferencia de carga en sistemas bidimensionales?

1.4 Objetivos

1.4.1 *Objetivo general*

Estudiar la difusión y adsorción de Hidrógeno en sistemas Bidimensionales un enfoque ab-initio.

1.4.2 *Objetivos específicos*

- Estudiar la estructura electrónica y el mecanismo de transferencia de carga en estos sistemas bidimensionales, (CrI_3) y (FeCl_2).
- Encontrar los sitios más adecuados para la adsorción de Hidrógeno (H/H_2) en la monocapa de Triyoduro de cromo (CrI_3) y Cloruro ferroso (FeCl_2).
- Calcular la capacidad de almacenamiento gravimétrico de hidrógeno en sistemas bidimensionales, (CrI_3) y (FeCl_2).

1.5 Justificación

1.5.1 *Justificación teórica*

En el presente trabajo, se pretende explorar la posibilidad de utilizar sistemas bidimensionales (2D) como material de almacenamiento de hidrógeno. Se busca estudiar los procesos catalíticos, como la adsorción del átomo y la molécula de hidrógeno en materiales 2D, como el CrI_3 y FeCl_2 . Además, se busca modelar la capacidad de almacenamiento del hidrógeno, su difusión y propiedades en relación con el material, con el objetivo de formar una perspectiva del estudio de las propiedades catalíticas dentro de estos sistemas (Wang, Choi 2022: p. 16064).

El CrI_3 está compuesto de átomos de cromo que se encuentran rodeados por átomos de yodo en un arreglo hexagonal, con una superficie que presenta algunos defectos lo que podría ser perfecto para el estudio (Wu, Yu, Yuan 2019: p. 3).

Por otro lado, el FeCl_2 en combinación con el H/H_2 forma hidruros metálicos, esta combinación nos brinda un indicador, de que dicho material tiene una mayor capacidad de adsorción.

1.5.2 Justificación metodológica

La investigación propuesta, explora la posibilidad de obtener información sobre la adsorción de H/H_2 en sistemas 2D. Utilizando la herramienta de cálculo VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) por su capacidad de simulado a niveles atómicos y materiales. El paquete se basa en la teoría de la función de densidad (DFT).

La DFT describe los sistemas de muchos electrones en términos de la densidad electrónica. La densidad electrónica es una función de la posición en el espacio y proporciona información sobre la distribución de los electrones en un sistema. La DFT se utiliza para resolver la ecuación de Schrödinger de muchos electrones, que describe el comportamiento cuántico de los electrones en un sistema (Sholl, Steckel 2009: p. 48).

El uso de la DFT en la simulación de materiales permite predecir con precisión las propiedades electrónicas y estructurales de los sistemas. En particular, se utiliza para calcular la energía total de un sistema, lo que permite determinar la estructura más estable del material. Además, la DFT también se utiliza para calcular las propiedades de transporte, las propiedades ópticas y las propiedades magnéticas de los materiales (Lee 2016: p. 245).

1.5.3 Justificación práctica

El almacenamiento de hidrógeno es una tecnología esencial para el desarrollo de nuevas fuentes de energía, especialmente en relación con la movilidad, y ha sido propuesta como una "economía del hidrógeno" desde 1972. La tecnología actual de almacenamiento se basa principalmente en tanques de alta presión y tanques criogénicos (Edge 2014: p. 30). Sin embargo, estos métodos presentan problemas de eficiencia, seguridad y economía, por lo que se busca alternativas seguras y económicas para el almacenamiento de hidrógeno.

Una de las alternativas prometedoras es la adsorción de hidrógeno en materiales de estado sólido. Los parámetros objetivos para los materiales de almacenamiento de hidrógeno son una capacidad gravimétrica del 5.5% en peso y una capacidad volumétrica del 4.0% en volumen a una temperatura de funcionamiento de -40 a 60°C a una presión de 5-12 bares (Tozzini, Pellegrini 2013: p.

81). Estos parámetros solo pueden alcanzarse si la energía de enlace del hidrógeno se mantiene entre la fisisorción y quimisorción.

Por lo tanto, la búsqueda de materiales en estado sólido que puedan almacenar grandes cantidades de hidrógeno a temperatura ambiente y presión moderada es un área de gran interés actual. Es importante mencionar que estos materiales no solo deben cumplir con estos parámetros, sino que además tienen que ser estables y seguros en su almacenamiento (Viswanathan 2017: p. 189).

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes de investigación

Mitigar el impacto ambiental y la crisis energética requiere la investigación de nuevas formas de abordar ambas emergencias. Una de las soluciones es el uso de fuentes de energía limpias y renovables. El hidrógeno molecular es un combustible cuyo producto de combustión es el agua. Actualmente, el mejor catalizador para el hidrógeno es el Pt, esto por la alta actividad catalítica del mismo (Pašti, Gavrilov, Mentus 2011: p. 2), pero la falta de almacenamiento y la eficiencia económica lleva a la búsqueda de mejores materiales que puedan mejorar este proceso.

Además, otras formas de mitigar el impacto ambiental y la crisis energética incluyen el uso de paneles solares y energía eólica, así como la reducción del consumo de energía en las viviendas y los edificios comerciales mediante la eficiencia energética (Edge 2014: p. 7).

Los materiales de carbono, gracias a su capacidad de adsorción, microestructura porosa y baja densidad de masa, adquieren una relevancia importante en la sorción de hidrogeno. La alotropía del carbón y la fuerte covalencia, además de la débil covalencia gracias a los enlaces Van der Waals (VDW), convierten al carbono en un candidato para ser un material que contenga al H. Cuando el H se adsorbe en la lámina de grafeno, por ejemplo, lo hace sobre los átomos de carbono, cambiando parcialmente su hibridación de sp^2 a sp^3 . En la quimisorción de la molécula de H sobre la lámina, los dos átomos se pueden situar principalmente de 3 formas distintas: Configuración orto, en la que los dos átomos de H se sitúan en carbonos adyacentes; Configuración meta, en la que los dos átomos se sitúan dejando un carbono libre entre ambos; y Configuración para, en la que los dos átomos se establecen en carbonos opuestos dentro de un hexágono (Navarrete Manso, Molina Martín 2021: p. 4).

El dopaje con paladio mejora las propiedades intrínsecas del catalizador y a su vez aumenta su rendimiento de almacenamiento. Otras formas prometedoras para el almacenamiento de H son el uso de nanopartículas, en las cuales se aumenta la superficie del sistema, y la combinación de varios materiales bidimensionales, en donde varias capas se apilan con interacciones de Van der Waals (VDW) creando un tipo de estructura denominada heteroestructura vertical.

Se ha encontrado que la transferencia de carga en electrodos 2D de capas de grafeno lo modifica haciéndolo apto para almacenar H, el rendimiento catalítico mejora y además se muestra una mejor transferencia de carga en esta heteroestructura. Si se dopa el grafeno se podría obtener mejores resultados, además de reducir significativamente la energía de Gibbs en la fase de adsorción (Wang, Choi 2022: p. 16064). La expectación de que el H juegue un papel importante como

un futuro combustible para aplicaciones de movilidad, transporte y que su almacenamiento sea viable es muy grande.

Las simulaciones con grafeno y óxido de grafeno muestran buenos resultados y se acercan a los objetivos del D.O.E. En los estudios realizados se muestra que la adsorción del grafeno tiene una capacidad de almacenamiento gravimétrico de un 4%, estos resultados iniciales son alentadores. Esto demuestra que el grafeno puede desempeñar un papel importante en el desarrollo de tecnologías de almacenamiento eficientes y sostenibles (Tozzini, Pellegrini 2013: p. 83).

2.2 Sistemas bidimensionales

Los materiales bidimensionales son una clase de materiales con estructura cristalina de una sola capa de átomos, los cuales tienen propiedades únicas y diferentes a las de los materiales tridimensionales debido a la limitación en la movilidad de las cargas en solo un plano. Estos materiales han sido objeto de estudio en las últimas décadas debido a su potencial en la tecnología, en especial en la electrónica. Los materiales bidimensionales más estudiados incluyen, los dichalcogenuros de metales de transición y el óxido de tungsteno. La síntesis de estos materiales puede ser realizada mediante técnicas como la exfoliación mecánica y química (Kang et al. 2019: p. 5).

La exfoliación mecánica consiste en obtener materiales bidimensionales a partir de estructuras tridimensionales mediante la aplicación de fuerzas. El objetivo es separar capas individuales de átomos. El método más común es utilizar cinta adhesiva para pegar y retirar repetidamente un trozo de la estructura cristalina. La exfoliación química se realiza mediante un solvente con una tensión superficial que elimina moléculas y átomos intercalados para exfoliar las capas. Estos solventes suelen ser polares (Butler et al. 2013: p. 2900). Además, estos materiales pueden ser combinados para formar estructuras heterogéneas conocidas como heteroestructuras de VDW, las cuales tienen propiedades únicas y aplicaciones potenciales en dispositivos electrónicos y de optoelectrónica.

Los defectos juegan un rol importante en los materiales bidimensionales, a diferencia de los materiales tridimensionales. Estas estructuras son variaciones en la disposición de los átomos o en la estructura cristalina que afectan las propiedades del material, como la eléctrica, óptica y mecánica. Dependiendo del tipo de defecto, también puede afectar la integridad estructural del material y su estabilidad a largo plazo. Estos defectos actúan como dispensadores (impurezas) que limitan el movimiento de electrones a través del material y pueden ser causados por factores como la tensión mecánica, gradientes de temperatura y exposición a ambientes corrosivos (Miró, Audiffred, Heine 2014: p. 6541).

Los materiales bidimensionales son estudiados utilizando una combinación de técnicas experimentales y modelos computacionales. Estos modelos son utilizados para simular sistemas

continuos finitos, lo que permite ser eficientes en términos de recursos computacionales y tiempo. Además, estos modelos nos permiten entender la estructura y comportamiento de los electrones en una sola capa de átomos de manera precisa (Miró, Audiffred, Heine 2014: p. 6539). Es importante tener en cuenta que estos modelos computacionales son una herramienta importante y útil para el estudio de los materiales bidimensionales.

Uno de los modelos para el estudio de estos sistemas es la teoría del funcional de la densidad (DFT), que es un método eficiente para describir la estructura electrónica de un material. La idea principal es que la energía total de un sistema puede ser descrita en términos de la densidad electrónica del mismo. Las ventajas de este modelo es su capacidad para describir sistemas de partículas desde un punto de vista cuántico, en principio, sin utilizar ningún parámetro.

2.2.1 Triioduro de cromo (CrI_3)

Los materiales bidimensionales que muestran propiedades ferromagnéticas son de alto interés en la comunidad científica, principalmente por sus aplicaciones dentro del campo de la computación cuántica y la electrónica de baja energía. El Triioduro de cromo, debido a sus propiedades este, es un material de alto interés entre los sistemas ferromagnéticos (FM) 2D.

El CrI_3 es intrínsecamente magnético, con una temperatura de Curie de 45 K dependiendo del espesor de la capa: la monocapa y la tricapa muestran un comportamiento FM mientras que una bicapa es antiferromagnético. Su comportamiento bajo presiones biaxiales también muestra rasgos interesantes, ya que presenta una transición FM-AFM a presiones positivas según los cálculos de (Wu, Yu, Yuan 2019: p. 2), o a presiones negativas entre -3% y -5 % de estiramiento de acuerdo con (León et al. 2020: p. 3).

2.2.2 Cloruro ferroso ($FeCl_2$)

La monocapa de $FeCl_2$ es un material bidimensional (2D) compuesto de una sola capa de átomos de hierro y cloro, que ha sido objeto de estudio en los últimos años debido a sus propiedades únicas y potenciales aplicaciones tecnológicas.

Se ha demostrado que la monocapa de $FeCl_2$ tiene propiedades magnéticas semimetálicas, lo que significa que solo una de las dos direcciones de espín es conductora. Esto es interesante para su posible uso en dispositivos espintrónicos, ya que permite controlar la conducción de espín independientemente de la conducción de carga. Además, se ha encontrado que la monocapa de $FeCl_2$ es estable estructuralmente y se ha observado un patrón isotrópico de semi-metalicidad en diferentes estructuras a medida que se aumenta el estrés en el material.

Además, es importante mencionar que la monocapa de FeCl_2 es considerada un material de transición bidimensional (TMD) ya que es una clase de materiales compuestos de una sola capa de átomos de un elemento de transición (como el hierro) y un grupo de calcógenos (como el cloro). Los TMDs son materiales con propiedades únicas debido a su geometría bidimensional y su alta relación área-superficie (Torun et al. 2015: p. 2).

2.3 Adsorción

La adsorción es el proceso en el que átomos, iones o moléculas (adsorbatos) se adhieren a la superficie de un material sólido o líquido (adsorbente). Hay dos tipos principales de adsorción: física y química.

Adsorción física o fisisorción, se basa en fuerzas débiles, como las fuerzas de van der Waals, entre el adsorbente y el adsorbato. Es un proceso reversible que generalmente ocurre a bajas temperaturas y presiones moderadas. No hay cambios en la estructura electrónica o en la geometría molecular de las especies adsorbidas. Adsorción química o quimisorción, implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbente y el adsorbato, lo que resulta en interacciones más fuertes y específicas. Es un proceso generalmente irreversible y ocurre a temperaturas más altas en comparación con la adsorción física. La adsorción química puede causar cambios en la estructura electrónica y/o la geometría molecular de las especies adsorbidas (Haul 1982: p. 6).

Las propiedades de la superficie del material, como la composición química, la estructura cristalina, influyen significativamente en la adsorción de átomos y moléculas.

Los factores que afectan la adsorción son: (1) la composición química de la superficie de adsorción, i.e., la adsorción depende de la composición química del adsorbente debido a las diferentes interacciones que existen entre diferentes tipos de átomos. (2) La estructura cristalina del material que afecta la distribución y densidad de los sitios de adsorción en la superficie. En efecto, diferentes estructuras cristalinas pueden contener diferentes sitios de adsorción que afectan la selectividad y la capacidad de adsorción. (3) Los defectos tales como vacíos, límites de grano y dislocaciones pueden actuar como sitios de adsorción primarios y afectar la cinética y las propiedades de adsorción (Sinfelt 1983: p. 31).

2.4 Método Ab initio

En este texto se discutirá la importancia del método ab-initio para resolver sistemas como, CrI_3 y FeCl_2 . ab-initio es un enfoque computacional que se utiliza para resolver problemas mecánico-cuánticos sin necesidad de utilizar parámetros empíricos. Este método se basa en la solución de

la ecuación de Schrödinger para describir los estados cuánticos de los sistemas, lo que permite predecir las propiedades moleculares y materiales de manera precisa.

Los métodos de primeros principios consideran a los núcleos y electrones como las partículas básicas y describen los eventos en un mundo subatómico. Por lo tanto, el sistema solo puede expresarse mediante la mecánica cuántica que implica ecuaciones diferenciales parciales relativamente difíciles. Estos cálculos no dependen de ningún parámetro externo excepto los números atómicos de los átomos constituyentes que se simularán. En la década de 1930, solo se calcularon átomos simples parecidos al hidrógeno mediante métodos cuánticos mecánicos, pero ahora el número de átomos ha aumentado a varios miles gracias a la teoría del funcional de la densidad (DFT). Todas las propiedades, incluyendo las electrónicas y magnéticas, se pueden obtener siempre y cuando se consideren núcleos y electrones en el método (Lee 2016: p. 7).

El Hamiltoniano que nos permite describir un sistema de muchos cuerpos constituido por electrones y núcleos se expresa como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\nabla_I^2}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_e} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1)$$

En la ecuación (1) m_e es la masa del electrón, M_I y Z_I son la masa y el número atómico del núcleo, respectivamente, R_I y r_i son las coordenadas del núcleo y del electrón respectivamente. Si desglosamos la contribución de cada uno de los términos del Hamiltoniano, tendremos que los dos primeros términos corresponden a la energía cinética de los núcleos y de los electrones respectivamente, el tercer término es la atracción electrón – núcleo, el cuarto término es la energía potencial de repulsión coulombiana núcleo – núcleo y el último término es la repulsión coulombiana electrón -electrón. Dada la complejidad del sistema debido principalmente a que se encuentra compuesto de muchas partículas interactuantes al mismo tiempo, no es posible resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H\Psi(\{\vec{r}_i, \vec{R}_I\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i, \vec{R}_I\}) \quad (2)$$

que puede determinar las propiedades del sistema de electrones y núcleos. En la ecuación (2), $\Psi(\{\vec{r}_i, \vec{R}_I\})$ es la función de onda de los electrones y núcleos, E es la energía total del sistema, y, como se mencionó, el operador Hamiltoniano H representa la interacción entre núcleos y electrones. Debido a que no se puede escribir ecuaciones independientes entre sí como una

solución, el primer paso para resolver la ecuación (2) es introducir la aproximación de Born Oppenheimer.

2.4.1 Aproximación de Born- Oppenheimer

Esta aproximación nos ayuda a desacoplar los grados de libertad de electrones y núcleos. Esta simplificación se puede realizar si se considera que la masa relativa de los núcleos M_I es mucho mayor que la de los electrones m_e , y por lo tanto podemos considerar que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, de modo que a estos últimos se los se consideran estacionarios. La función de onda $\Psi(\{\vec{r}_i, \vec{R}_I\})$ se descompone en

$$\Psi(\{\vec{r}_i, \vec{R}_I\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i, R_I\})\chi(\{R_I\}) \quad (3)$$

donde ψ_e es la función de onda electrónica y $\chi(\{R_I\})$ es la función de onda de los núcleos. De esta manera, la función de onda eléctrica será la solución de la ecuación de Schrödinger independiente de tiempo para los núcleos estacionarios

$$H_e \psi_e(\{\vec{r}_i, \vec{R}_I\}) = E_e(\{R_I\})\psi_e(\{\vec{r}_i, R_I\}) \quad (4)$$

donde el hamiltoniano para el sistema eléctrico es;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (5)$$

y el hamiltoniano del movimiento de los núcleos en el campo generado por los electrones es;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_e} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + E_e(\{R_I\}) \quad (6)$$

La resolución del problema involucra una gran cantidad de grados de libertad e interacciones entre electrones por lo cual se aborda la solución del problema ayudándose del formalismo del DFT, uno de los métodos ab-initio más usados para el cálculo de estructuras e interacciones eléctricas de átomos moléculas y sólidos.

2.4.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

En 1998, Walter Kohn ganó el premio nobel en química por el desarrollo del DFT, teoría introducida en dos papers Hohenberg – Kohn (1964) y Kohn – Sham (1965), la aproximación es de las más prometedoras en el área de la estructura electrónica de la materia, su aplicación va desde átomos, moléculas y sólidos.

El éxito sin precedentes de la DFT para explicar el comportamiento físico-químico de los materiales, ha dado lugar al concepto de "materiales por diseño", es decir, la idea de que, para cualquier conjunto de propiedades, podamos predecir nuevos materiales que superen a cualquiera de los conocidos. Aunque todavía falta algunos detalles para alcanzar completamente este elevado objetivo, los cálculos de DFT ya permiten predecir una parte significativa de las propiedades de un material determinado. A partir de un modesto conjunto de elementos, ya es posible predecir las estructuras cristalinas termodinámicamente estables, no sólo en condiciones ambientales, sino también en una amplia gama de presiones hasta terapascales y más allá (Hasnip et al. 2014: p. 5), y de ahí calcular sus propiedades mecánicas, un amplio rango de propiedades espectrales (espectros ópticos y de pérdida de energía de electrones EELS, resonancia magnética nuclear RMN, infrarrojos IR, Raman y dispersión inelástica de neutrones INS), como también propiedades termodinámicas y magnéticas.

2.5 Fundamentos del DFT

La densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ depende solamente de 3 variables espaciales (x, y, z) a diferencia de las funciones de onda que requieren de $3N$ coordenadas para los N electrones que contenga el sistema bajo estudio. La probabilidad de encontrar al electrón en un punto del espacio \vec{r} , está asociada al valor de la densidad electrónico en ese punto, y además con ρ se puede construir el Hamiltoniano asociado y encontrar la función de onda asociada de manera que se puede obtener los observables del sistema.

2.5.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

El punto de partida para hablar sobre DFT son los teoremas de HK, que demuestran que un sistema de muchas partículas, en estado estacionario, pueden ser caracterizados por la densidad de estado fundamental (Hohenberg, Kohn 1964: p. 865).

El trabajo de HK se logra sintetizar en dos teoremas, el primero menciona la correspondencia uno a uno entre la densidad de estado base $\rho(\vec{r})$ de un sistema y el potencial externo V_{ext} , como consecuencia se tiene que el valor esperado de cualquier observable del estado base será un

funcional de la densidad eléctrica del estado base, de modo que la energía total puede expresarse como

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (7)$$

donde H es el hamiltoniano electrónico, las funciones de onda son las que aparecen en el término de la derecha que solo podrán ser aquellas compatibles con la densidad $\rho(\vec{r})$.

El segundo teorema permite encontrar la densidad electrónica que minimizara la energía del funcional general, esta densidad es la que corresponde a una solución para la ecuación de Schrödinger (David S. Sholl, 2009). Variando la densidad de electrones hasta que esta se minimice se encuentra una densidad electrónica relevante, de modo que la energía funcional se puede escribir como:

$$E_{V_{ext}}(\rho) = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (8)$$

en donde \hat{T} corresponde a la energía cinética y \hat{V}_{ee} corresponde a la interacción de repulsión electrón – electrón, que no dependen del potencial externo. El primer término de la ecuación (8), es el funcional de HK, expresado como:

$$F_{HK} = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (9)$$

Este funcional es universal para un sistema de muchos electrones. Desde estos dos teoremas se puede ver que tan solo teniendo la densidad del sistema $\rho(r)$ en un potencial externo $V_{ext}(r)$ se tiene el estado del solido cristalino. La forma funcional de la energía cinética es desconocida por lo que se requieren aproximaciones.

2.5.2 Método de Kohn-Sham

La introducción de las ecuaciones de Kohn-Sham (KS), permiten el cálculo de la energía cinética. Es logrado gracias a la elección de un sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad de un sistema interactuante, en un potencial externo. La energía de Kohn-Sham se escribe entonces como

$$E_{KS}(\rho) = T_0(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ext}(\rho) \quad (10)$$

donde el primer término $T_0(\rho)$ es la energía cinética de las partículas no interactuantes cuyo funcional de la densidad es conocido y el segundo término $E_{ee}(\rho)$ es la energía clásica de repulsión Coulombiana entre electrones, conocida como energía de Hartree y cuyo funcional de la densidad también es conocida. El tercer término $E_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación que contiene los efectos de la interacción de los electrones (correlación) y los efectos cuánticos no considerados en el término de Hartree (intercambio). El último término es la energía potencial externa. La energía de intercambio y correlación es un funcional desconocido de la densidad y es donde radica las aproximaciones que se debe realizar en la DFT para obtener una solución de las ecuaciones KS. E_{xc} , puede entenderse mejor si separamos las aportaciones en dos términos

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (11)$$

Aquí E_x será la energía de intercambio entre electrones que tienen el mismo espín, y E_c es la energía de correlación entre electrones con diferente espín. La energía de intercambio conducirá a una minimización de la densidad de los electrones, lo que de cierta forma minimiza la energía de repulsión entre electrones. El valor mínimo del funcional de KS corresponde a la energía en el estado fundamental, y el proceso de minimización del funcional se lleva a cabo resolviendo las ecuaciones KS:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (12)$$

que se diferencia de la ecuación de Schrödinger principalmente porque las soluciones para KS son aplicadas para un solo electrón y son funciones que depende de 3 variables espaciales $\psi_i(\vec{r})$. Usando la solución $\psi_i(\vec{r})$ de las ecuaciones KS (12), que depende de $\rho(\vec{r})$, se obtiene la densidad electrónica como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \psi_j^*(r) \psi_j(r) \quad (13)$$

Es decir, las ecuaciones KS (12) se deben resolver autoconsistentemente.

2.6 Funcionales de correlación de intercambio

El estado fundamental electrónico se calcula a partir de las ecuaciones de KS, minimizando el funcional de energía que toma en cuenta la interacción electrón-electrón, la cual es repulsiva. Esto significa que se debería minimizar esta interacción, i.e., el sistema cuántico se comporta de tal manera que un electrón evita acercarse a otro. Se puede entonces pensar que cada electrón está acompañado de un hueco (conocido como el agujero de intercambio-correlación), una zona que excluye al resto de los electrones evitando que se acerquen a una cierta distancia mínima r . En otras palabras, El agujero de intercambio-correlación se refiere al hecho de que la probabilidad de encontrar un electrón en una determinada posición \vec{r}_1 dado que hay un electrón en otra posición \vec{r}_2 disminuye cuando la distancia entre los dos electrones disminuye. Este agujero nos ayuda a comprender un poco mejor la energía XC, además de dar una guía hacia la selección de un funcional. La contribución de la energía XC a la energía total del sistema suele ser baja, alrededor de un 10% de la energía verdadera, sin embargo, es suficiente para comprender propiedades de los materiales como la polarización del espín, la formación de bandas (Sholl, Steckel 2009: p. 15). En los funcionales modernos de intercambio-correlación, la energía electrónica por unidad de volumen puede depender de varias propiedades o funcionales de la densidad electrónica, tanto locales (por ejemplo, densidades de espín, sus gradientes y densidades locales de energía cinética de espín) como no locales (como el intercambio Hartree-Fock). La mayoría de los funcionales que dependen sólo de las densidades de espín y sus gradientes son las llamadas aproximaciones de gradiente generalizado (GGAs). Si se añade la dependencia de las densidades locales de energía cinética de espín, se obtienen las meta-GGA. Si se añade dependencia del intercambio Hartree-Fock se obtienen funcionales híbridos (que a veces también se denominan hiper-GGA).

2.6.1 Aproximación de densidad local (LDA)

En esta aproximación se asume que la densidad de energía XC en cada posición en el espacio para el sistema estudiado es la misma que sería para un sistema de gas de electrones uniforme que tiene la misma densidad que se encuentra en esa posición. Dicho de otra forma, cada región alrededor de los átomos que componen el sistema son reemplazadas por un sistema de gas uniforme de electrones $\varepsilon_{xc}^{\Omega}$.

La energía de intercambio es aproximada con la energía de correlación dentro del gas de electrones de modo que su energía y sus funcionales son:

$$\varepsilon_x^{\Omega}(\rho) = -C \int_0^3 \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (14)$$

donde C es una constante. La energía de correlación para el gas de electrones es $\varepsilon_x^\Omega(\rho) = C_1 + C_2 \ln(r_s) + r_s(C_3 + C_4 \ln(r_s))$, donde los C_i son costes y r es el radio de Wigner-Seitz relacionado con una esfera y la densidad del electrón, o sea entre mayor sea este radio mucho menor será la densidad electrónica y menor que la energía de intercambio (Lee 2016: p. 157). Por lo tanto, la energía de intercambio y correlación en la aproximación LDA se escribe como

$$E_x^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^\Omega(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (15)$$

Las representaciones del hueco XC no son tan precisas, sin embargo, se obtiene buenos resultados a distancias lejanas al núcleo, en regiones cercanas a este las energías de enlace no son tan precisas.

2.6.2 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

Un sistema real no es homogéneo, estos tienen densidades electrónicas que varían alrededor de un punto dado del espacio. El funcional usado para tomar en cuenta estas variaciones, se conoce como la aproximación de gradiente generalizado GGA, el cual captura la información local y semilocal en un punto dado. La introducción del gradiente mejora las frecuencias y densidades calculadas en comparación al método LDA.

$$E_x^{GGA}(p) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (16)$$

Con un ajuste apropiado se puede satisfacer algunas propiedades físicas, en general este es expresado con base en el LDA, pero con un factor que modifica la energía de este. Existen muchas formas diferentes de este parámetro algunas son:

- Perdew–Wang 91, PW91, donde muestran los cálculos LDA con correcciones GGA para el potencial XC, el funcional PW91 no consta de parámetros empíricos y muestran una excelente correlación atómica (Langlet, Bergès, Reinhardt 2004: p. 12).
- Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE. Es una versión mejorada del PW91, en el cual todos los parámetros (diferentes a aquellos del LDA) son constantes fundamentales. PBE muestra mejoras en los cálculos de procesos de quimisorción de CO, indicando que calcula de mejor manera los estados autoconsistentes de XC(Langlet, Bergès, Reinhardt 2004; McCullough, Aprà, Nichols 1997: p. 2504).

CAPÍTULO III

3. MARCO METODOLÓGICO

3.1 Tipo de investigación

La presente investigación será de carácter cuantitativo, especialmente por el estudio de los parámetros catalíticos, fenómenos tales como la adsorción química y física, que componen el fenómeno central de la investigación. Por lo que para cumplir con los objetivos propuestos el estudio tendrá un enfoque teórico – computacional que nos brinde una perspectiva del estudio y su viabilidad para ser llevado a la parte aplicativa y que se corrobore los datos de manera experimental, práctica. La selección de un funcional acorde al estudio, proporcionado por el software VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), nos permite partir desde un conocimiento deductivo que nos brinda una posibilidad de entender los procesos catalíticos en las diferentes superficies de elección.

3.2 Diseño de investigación

El presente trabajo de investigación está ubicado en el ámbito de la física computacional, aplicado a la interacción de sistemas bidimensionales tales como el Triyoduro de cromo (CrI_3), y el Cloruro ferroso (FeCl_2), con el Hidrógeno (H/H_2). En este caso los escenarios de desarrollo serán los sistemas bidimensionales y las propiedades para analizar será el hidrógeno y la interacción con estas monocapas, proceso realizado mediante simulación.

3.3 Simulación de las monocapas

3.3.1 *Monocapa de triyoduro de cromo (CrI_3)*

El estudio de la monocapa de CrI_3 se realizó mediante cálculos de primeros principios basados en el DFT implementado dentro del paquete VASP. Se utilizó un funcional GGA para describir la energía XC y obtener las propiedades electrónicas en los sistemas estudiados. La energía de corte de onda se estableció en 450 eV, y la minimización de energía se detiene cuando la diferencia de energía entre dos iteraciones consecutivas es menor que 1×10^{-6} eV para las iteraciones electrónica y las fuerzas en todas las componentes de los átomos (relajación iónica) es menor que $0.008 \text{ eV}/\text{Å}$. Se estableció un vacío de 24.6 Å, con el fin de reducir posibles interacciones con las capas adyacentes. Los puntos K, para el muestro de la zona de Brillouin, se consideraron en una

mallas regular de $6 \times 8 \times 1$ dentro del esquema Monkhorst – Pack tanto para la relajación del sistema como para la auto consistencia.

La geometría de la celda unitaria de CrI_3 , indica que los vectores primitivos resultantes son, $a=6.8$, $b=6.8$ y $c=24.6$, donde la distancia a lo largo del vector c es considerablemente larga para evitar interacciones entre las capas adyacentes. Como resultado se obtiene una celda bidimensional que se presenta como una monocapa hexagonal que consta de 2 átomos de Cr y 6 de I como se muestra en la Ilustración 3-1.

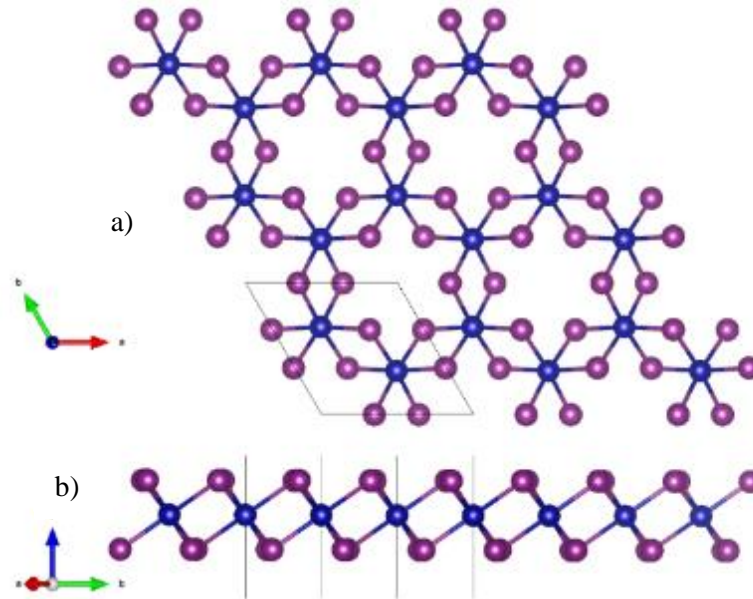


Ilustración 3-1: (a) Vista superior y (b) vista lateral de la estructura cristalina, monocapa de CrI_3 . Las esferas azul y púrpura representan los átomos de Cr e I respectivamente.

Realizado por: Astudillo W. 2023

3.3.2 Monocapa de cloruro ferroso (FeCl_2)

El estudio de la monocapa de FeCl_2 se realizó mediante cálculos de primeros principios basados en el DFT implementado dentro del paquete VASP. Se utilizó un funcional de GGA para describir la energía XC y obtener las propiedades electrónicas en los sistemas estudiados. La energía de corte de onda se estableció en 450 eV, la minimización de energía se detiene cuando la diferencia de energía entre dos iteraciones consecutivas es menor que 1×10^{-6} . Se estableció un vacío de 18.3 Å, con el fin de reducir posibles interacciones con las estructuras adyacentes. Los puntos K, para el muestro de la zona de Brillouin, se consideraron en una malla regular centrada de $6 \times 12 \times 1$ dentro del esquema Gamma tanto para la relajación del sistema como para la auto consistencia.

La geometría de la celda unitaria de FeCl_2 , indica que tenemos vectores resultantes $a=6.3$, $b=3.8$ y $c=19.3$, la distancia a lo largo del vector c es considerablemente larga para evitar interacciones entre las capas adyacentes. Como resultado se obtiene una celda bidimensional que se presenta como una monocapa hexagonal que consta de 4 átomos de Cl y 2 de Fe como se muestra en la Ilustración 3-2.

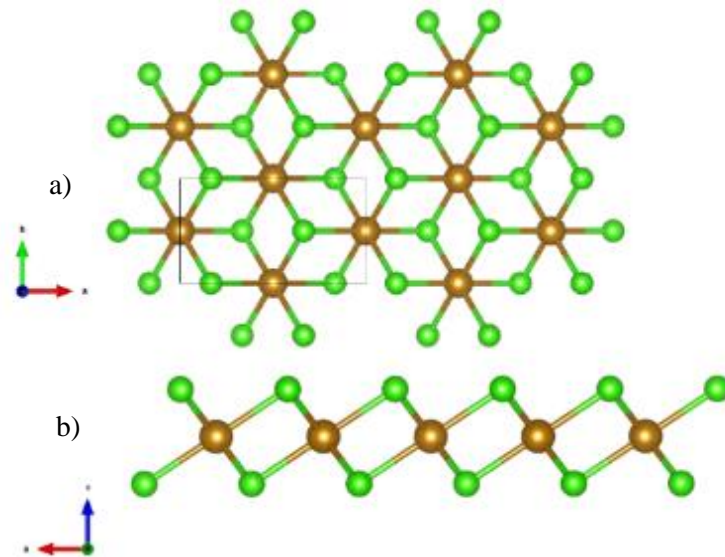


Ilustración 3-2: (a) Vista superior (b) vista lateral de la estructura cristalina, monocapa de FeCl_2 . Las esferas verdes representan a los átomos de Cloro y los naranjas átomos de Hierro.

Realizado por: Astudillo W. 2023

CAPÍTULO IV

4. MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1 Estructura electrónica de las monocapas

4.1.1 Monocapa de triyoduro de cromo (CrI_3)

El estudio de la monocapa con espín polarizado mostró un estado FM más favorable que un estado AFM, con una energía por celda unidad de 28.18 eV y un momento magnético de $48 \mu_B$. En el **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta la densidad de estados total y parcial, fijando el nivel de Fermi en 0 eV. Se puede observar que existe una banda completamente ocupada de electrones (los estados que se encuentran por debajo de la energía de Fermi), conocida como banda de valencia, y separada de la banda de conducción (primera banda completamente desocupada) por una brecha de energía de 1.08 eV. Esto implica que esta monocapa es un semiconductor que tiene un gap muy similar al del Silicio (1.11 eV).

Desde la contribución parcial atómica y orbital a la DOS, mostrada en la Ilustración 4-1, 1b y 1c, se concluye que hay una contribución neta de los orbitales d, con espín up, del Cr en la parte inferior (energías más bajas) de la banda de valencia, que es la responsable del carácter ferromagnético del sistema. Sin embargo, la parte superior de la banda de valencia tiene una contribución mayoritaria de los espines up y down del I, y por lo tanto las propiedades de transporte (que depende de los electrones que se encuentran cerca de la energía de Fermi) estarán gobernadas principalmente por el átomo I. La banda de conducción es una hibridización de los orbitales p del I con los orbitales d del Cr.

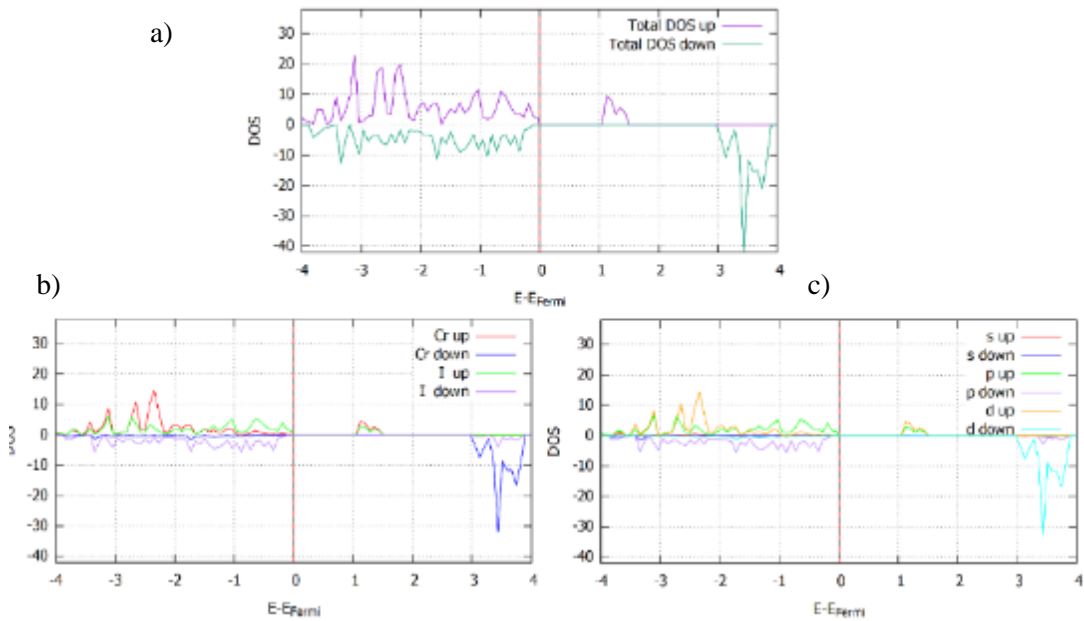


Ilustración 4-1: Densidad de estados total de CrI_3 (b) Densidad de estados elementos de CrI_3 (c) Densidad de estados orbitales de CrI_3 .

Realizado por: Astudillo W. 2023

La Ilustración 4-2 muestra la primera zona de Brillouin de un sistema Hexagonal, que es una celda definida en el espacio recíproco. Los puntos de alta simetría son puntos específicos en el espacio que representa la simetría en la estructura de bandas electrónicas. Los puntos seleccionados son, 1) Γ (0,0,0) es el punto central en el espacio k conocido como punto de simetría de la red recíproca, 2) M (1/2,0,0) es el punto centrado en uno de los lados del hexágono 3) K (1/3,1/3,0) es el punto ubicado en el vértice del hexágono y nuevamente el punto Γ (0,0,0).

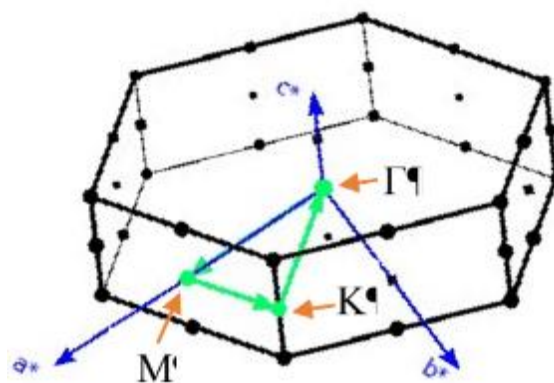


Ilustración 4-2: Celda primitiva en el espacio recíproco de la red hexagonal

Realizado por: Astudillo W. 2023

La Ilustración 4-3 muestra la estructura de bandas, con la selección de puntos de alta simetría, ya mencionadas. Se muestra a los espines up con líneas moradas y espines down con líneas verdes, con el nivel de Fermi fijo en 0 eV. Se observa una estructura de bandas muy planas en la dirección M-K, es decir con muy poca dispersión, lo que significa una masa efectiva de los electrones muy grande y por tanto con difícil transporte electrónico en esa dirección. El máximo de la banda de valencia (MBV) se encuentra en el punto Γ el cual es degenerado con masas efectivas de -1.63 y -0.26 veces la masa del electrón. Aunque la banda de conducción es muy plana, se observa que el mínimo de esta banda (MBC, mínimo de la banda de conducción) se encuentra en el punto K, lo que significa que este sistema es un semiconductor de gap indirecto, es decir, necesita la intervención de fonones para que el electrón pase desde el MBV a MBC

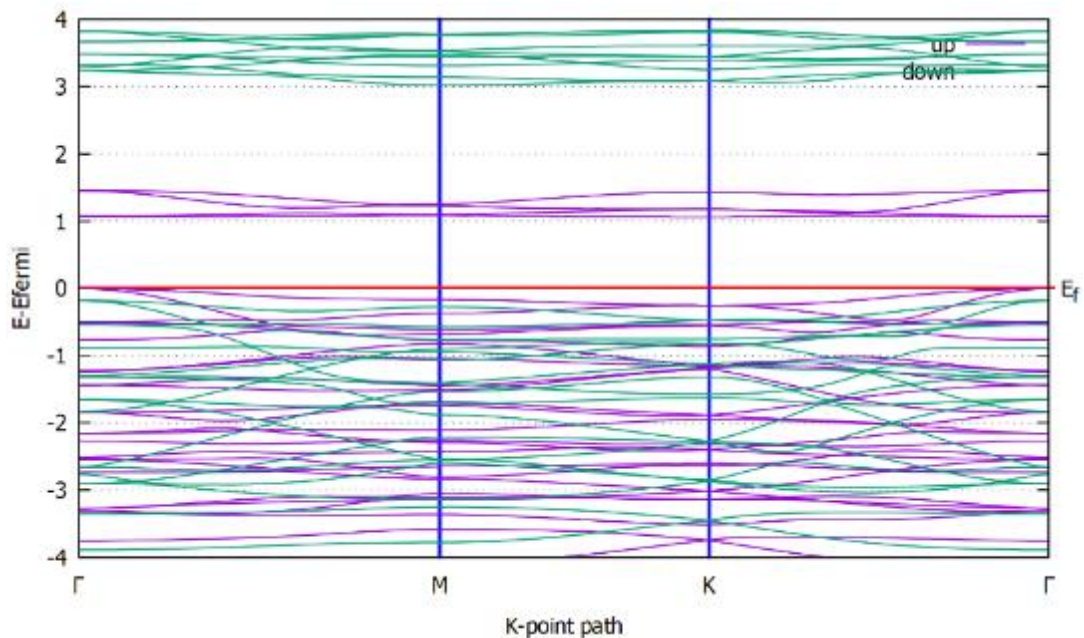


Ilustración 4-3: Estructura de bandas de CrI_3 ferromagnético. El nivel de Fermi está en cero. El color indica la atribución de cada espín.

Realizado por: Astudillo W. 2023

4.1.2 Monocapa de cloruro ferroso (FeCl_2)

El estudio de la monocapa con espín polarizado mostró un estado FM más favorable que un estado AFM y que un estado no polarizado, con una energía en celda de 23.72 eV . En el **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta la densidad de estados total y parcial, fijando el nivel de Fermi en 0 eV y un momento magnético de $32\mu_B$. Se puede observar que existe una banda completamente ocupada de electrones (los estados que se encuentran por debajo de la

energía de Fermi), conocida como banda de valencia, y separada de la banda de conducción (primera banda completamente desocupada) por una brecha de energía de 3.34 eV. Lo que implica que el material es un aislante por el gap tan grande que tiene.

Desde la contribución parcial atómica y orbital a la DOS, mostrada en la Ilustración 4-4, 4b y 4c, se concluye que hay una contribución neta de orbitales d, con espines up del Fe en la parte inferior de la banda de valencia, que da el carácter ferromagnético del sistema. Sin embargo, cerca del nivel de Fermi en la parte superior de la banda de valencia se tiene una contribución mayoritaria de los orbitales p con espín up de los átomos Cl, seguido por espines up de los orbitales d del Fe, por lo que las propiedades de transporte están gobernadas principalmente por los estados p del Cl. La banda de conducción está gobernada en su mayoría por los espines down del Fe, con la contribución del orbital d.

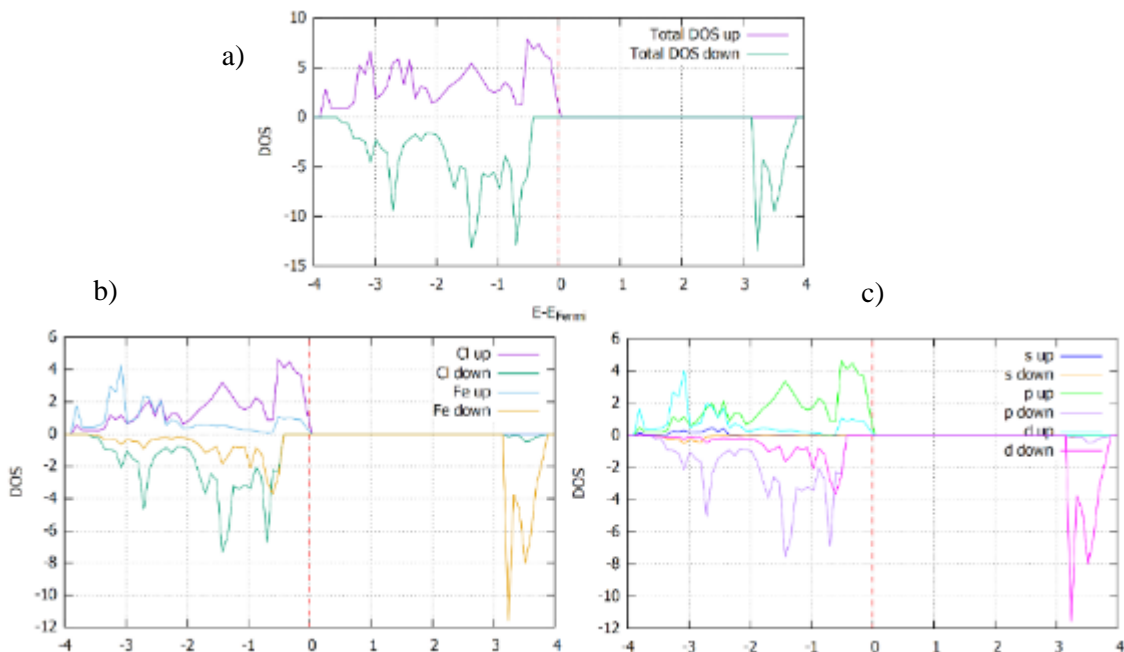


Ilustración 4-4: Densidad de estados total de FeCl_2 (b) Densidad de estados elementos de FeCl_2 (c) Densidad de estados orbitales de FeCl_2

Realizado por: Astudillo W. 2023

La Ilustración 4-5 muestra la primera zona de Brillouin de un sistema tetragonal. Los puntos de alta simetría seleccionados son, 1) Γ (0,0,0) el punto central en el espacio k, 2) X (0,1/2,0) el punto centrado en uno de los lados del tetraedro 3) M (1/2,1/2,0) que es el punto ubicado una de las aristas y nuevamente el punto Γ (0,0,0).

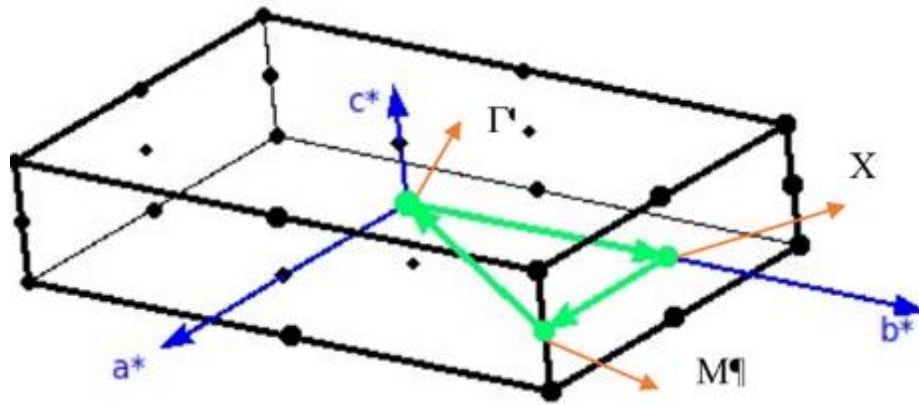


Ilustración 4-5: Celda primitiva en el espacio recíproco de la red tetragonal

Realizado por: Astudillo W. 2023

En la Ilustración 4-6 muestra la estructura de bandas, con la selección de puntos de alta simetría, ya mencionados. Se observa una estructura de bandas con mayor dispersión la dirección Γ -X, es decir, el transporte electrónico es mayor en esta dirección. El MBV se encuentra en el punto Γ con una masa efectiva de -0.91 veces la masa del electrón. El MBC se encuentra en el punto M, es decir este sistema tiene un gap indirecto, con una brecha entre la banda de valencia y de conducción de 3.38 eV (o sea es un aislador).

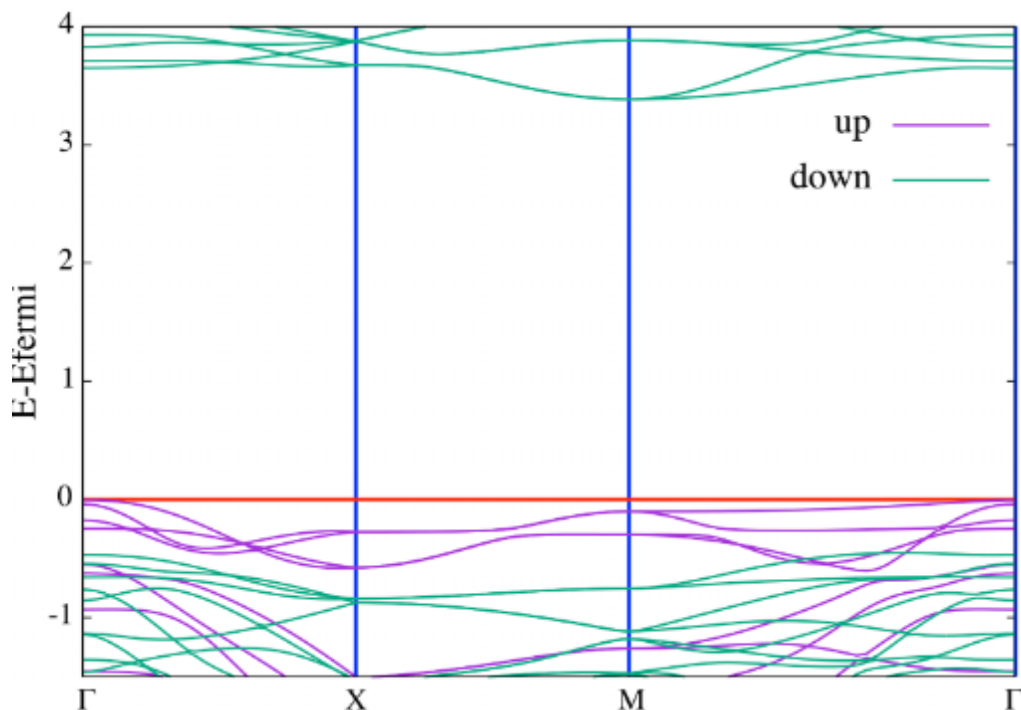


Ilustración 4-6: Estructura de bandas de FeCl_2 ferromagnético. El nivel de Fermi a cero. Y el color indica la atribución de cada espín.

Realizado por: Astudillo W. 2023

4.2 Actividad catalítica

4.2.1 Búsqueda de sitios de adsorción

4.2.1.1 H con monocapa de CrI₃ (sitio 1 y 2)

Con el fin de estudiar la adsorción de H/H₂ se aumentó el tamaño de la celda al doble en las dos direcciones del plano. Para el caso de los átomos de H, se tiene dos posibles lugares de adsorción, ambos dentro de la red hexagonal que es formada por los átomos de I.

El primer caso se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, que muestra a 1 átomo H debajo del plano de los átomos de Cr, formando un enlace con un átomo de I con una distancia $d_{I-H} = 1.66 \text{ \AA}$. Se observa que hay una pequeña deformación de la red alrededor del átomo H adsorbido, en particular se rompe un el enlace de I – Cr, separándose desde una distancia $d_{I-Cr} = 2.77 \text{ \AA}$ a una distancia $d_{I-Cr} = 3.64 \text{ \AA}$. La energía por celda es 115.02 eV, con un momento magnético de $25 \mu_B$.

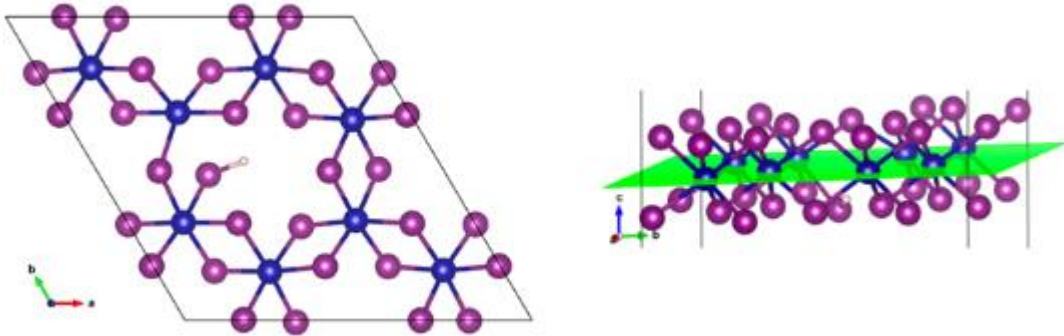


Ilustración 4-7: a) Vista superior del átomo de H dentro de celda Hexagonal de la monocapa de CrI₃ b) Plano a través de los átomos de cromo y vista lateral del átomo de H enlazado al átomo de I.

Realizado por: Astudillo W. 2023

La energía de adsorción se calcula de la siguiente manera:

$$E_{adso} = (E_{system} - E_{CrI3} - nE_H)/n \quad (17)$$

$$E_{adso} = \frac{(115.027 - 4 * 28.178 - 0.00866712) \text{ eV}}{1 \text{ partícula}} \quad (18)$$

$$E_{adso} = 2.30633 \frac{eV}{particula} \quad (19)$$

$$E_{adso} = 53.1887 \frac{Kcal}{mol} \quad (20)$$

Como la energía de adsorción es mayor que $40 \frac{Kcal}{mol}$, se trata de una adsorción química. La Ilustración 4-8 muestra como varía la energía en función de la distancia del átomo H con respecto al plano de los I en la monocapa de CrI_3 , perpendicularmente al plano de los Cr. La distancia cero corresponde al sitio de adsorción para este caso. Inicialmente se tiene al sistema en su punto mínimo, es decir el estado más estable del sistema. Al aumentar la distancia del H a la estructura la energía del sistema empieza a subir gradualmente, y se observa que H desplaza consigo al átomo I, como que se tratará de una molécula IH. Sin embargo, llegado a los -2 \AA , se rompe el enlace IH, esto tiene un costo grande de energía. Luego de eso el átomo H se aleja de la estructura, mientras que el átomo I regresa a su posición en la red cristalina del CrI_3 . Esto indica que el mecanismo de adsorción y desorción de un átomo H procede a través de la formación de una molécula IH, regresando a la estructura inicial.

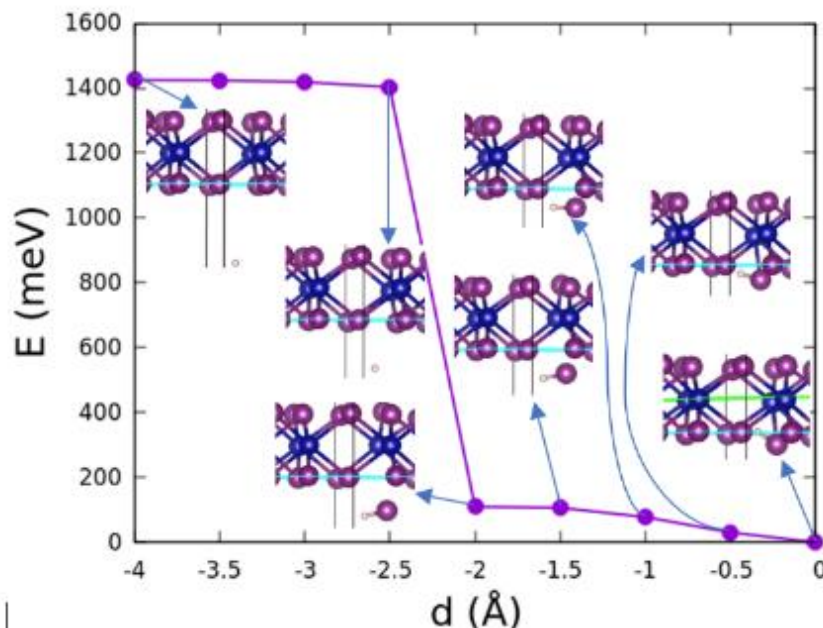


Ilustración 4-8: Variación de la energía en función de la distancia del átomo de H con respecto al plano de los I en la monocapa de CrI_3

Realizado por: Astudillo W y Mejía-López J. 2023

El otro sitio de adsorción del átomo H es en el centro de la red hexagonal, en el plano de los Cr, como se muestra en la. En esta configuración se obtuvo una energía por celda de 113.78 eV, con un momento magnético de $25 \mu_B$.

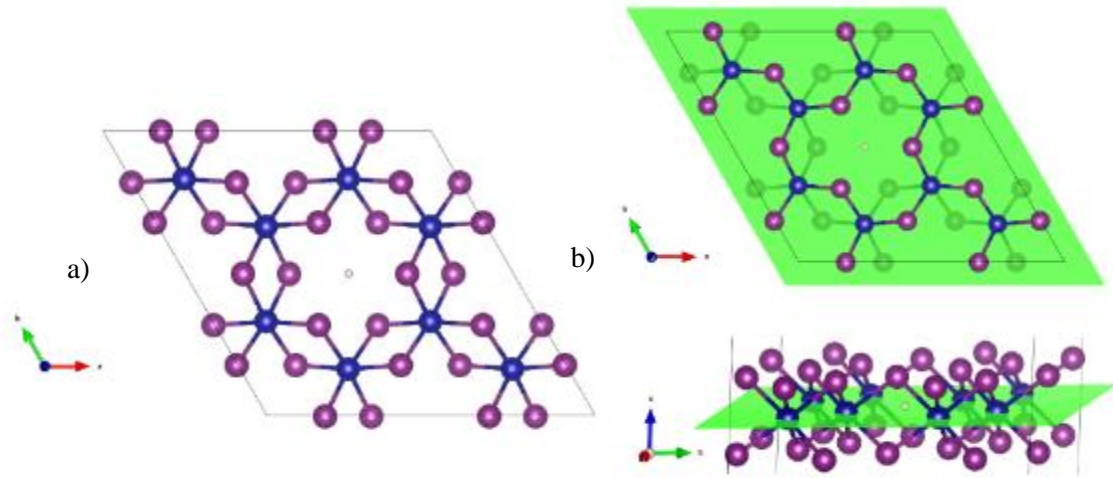


Ilustración 4-9: a) Vista superior del átomo de H centrada en la celda Hexagonal de la monocapa
b) Vista superior y lateral del átomo de H dentro del plano de átomos de Cr

Realizado por: Astudillo W y Mejía-López J. 2023

$$E_{adso} = \frac{(113.782 - 4 * 28.178 - 0.00866712) eV}{1 \text{ partícula}} \quad (21)$$

$$E_{adso} = 1.06133 \frac{eV}{\text{partícula}} \quad (22)$$

$$E_{adso} = 24.4765 \frac{Kcal}{mol} \quad (23)$$

Como esta energía es menor que $40 \frac{Kcal}{mol}$, se trata de una adsorción física. La Ilustración 4-10 muestra como varía la energía en función de la distancia del átomo de H y la monocapa de CrI_3 , perpendicularmente al plano de los Cr. La distancia cero corresponde al sitio de adsorción para este caso. Cuando el sistema se encuentra en el sitio de adsorción ($d = 0$), el átomo H está ubicado en un punto simétricamente equidistante a los átomos que componen la monocapa CrI_3 . A la distancia $d = 0.25 \text{ \AA}$, cuando H sale del plano de los Cr, se rompe esta simetría y por esta razón aumenta la energía de sistema a un máximo de $1.5 eV$. La energía vuelve a disminuir cuando el átomo H se enlaza con un átomo I ($d = 0.5 \text{ \AA}$) y, como antes, se mueven juntos saliendo más allá del plano de los átomos I ($d = 2.75 \text{ \AA}$). La energía sube cuando se rompe el enlace IH, alejándose el átomo H del sistema y regresando el átomo I a su sitio cristalino. Nuevamente se observa aquí

que la adsorción y desorción de un átomo H en la monocapa CrI_3 se produce mediante la formación de un enlace IH.

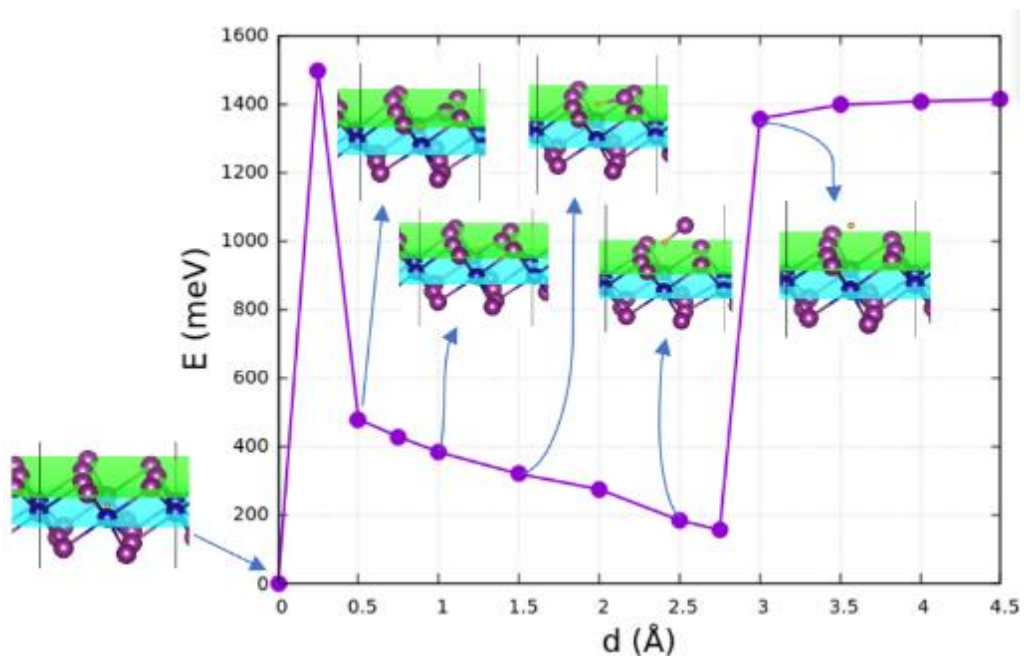


Ilustración 4-10: Variación de la energía en función de la distancia del átomo de H con respecto al plano de los Cr en la monocapa de CrI_3

Realizado por: Astudillo W y Mejía-López J. 2023

4.2.1.2 H_2 con monocapa de CrI_3 (sitio 3)

En el estudio de la molécula H_2 se encontró un solo sitio de adsorción, el cual se encuentra en el centro de la red Hexagonal de la monocapa con el centro de la molécula H_2 sobre el plano de los átomos Cr, como se muestra en la Ilustración 4-11. La energía de la celda es de $E = -119.06763 \text{ eV}$, con un momento magnético de $24 \mu_B$

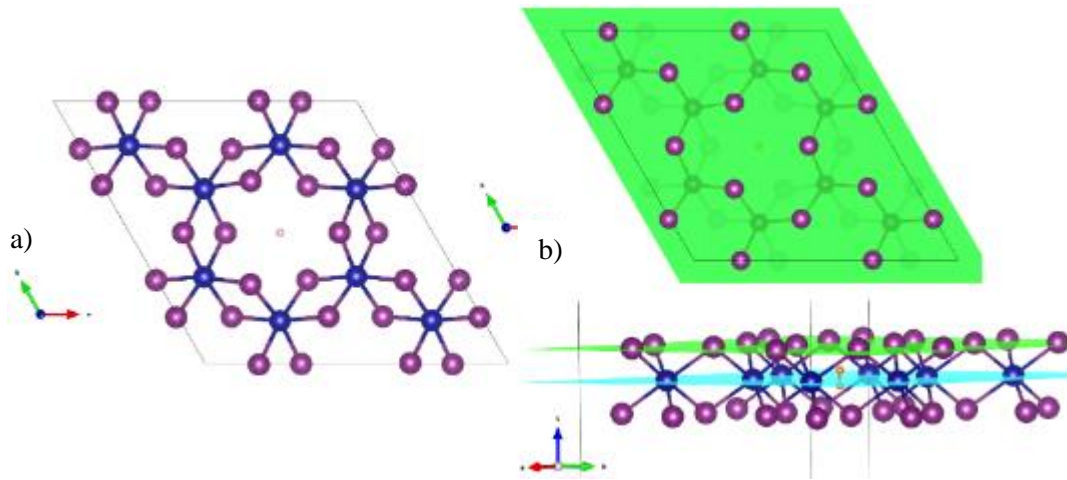


Ilustración 4-11 : a) Vista superior de la molécula de H centrada en la celda Hexagonal de la monocapa b) Vista superior y lateral del átomo de H dentro del plano de átomos de Cr

Realizado por: Astudillo W. 2023

La energía de adsorción de la molécula H₂ está dada por:

$$E_{adso} = \frac{(119.067 - 4 * 28.178 - 6.767) eV}{1 \text{ partícula}} \quad (24)$$

$$E_{adso} = 0.412 \frac{eV}{\text{partícula}} \quad (25)$$

$$E_{adso} = 9.502 \frac{Kcal}{mol} \quad (26)$$

cómo es menor que $40 \frac{Kcal}{mol}$, por tanto, se trata de una adsorción física. La Ilustración 4-12 muestra la variación de la energía como función de la distancia perpendicular al plano de los Cr. La distancia cero corresponde al sitio de adsorción. Podemos observar desde el Ilustración 4-12 que existe una barrera de energía de $190 meV$ para que la molécula H₂ salga hacia afuera de la monocapa CrI₃. Este punto de transición (el máximo en la figura) se obtiene cuando H₂ está atravesando el plano de los átomos I. Sin embargo, también encontramos que existe otro estado de menor energía ($E = -119.51535 eV$) con una energía de adsorción de $0.036 eV = 0.83 Kcal/mol$. Es decir, que existe otro punto de adsorción física de H₂ en el CrI₃ antes que penetre al interior de la monocapa. La barrera de energía que debe sortear la molécula para llegar al punto de adsorción interno es de $640 meV$.

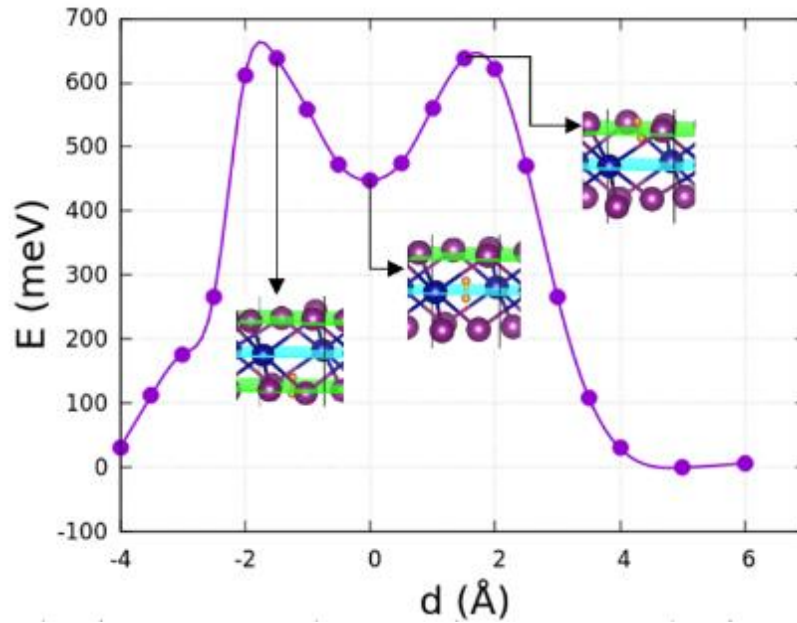


Ilustración 4-12: Barrera de energía de la absorción y desorción de la molécula H_2 en la monocapa de CrI_3

Realizado por: Astudillo W y Mejía-López J. 2023

Hay que destacar el siguiente hecho: si se pone los dos átomos H inicialmente en los sitios de adsorción discutidos en la sección 4.2.1.1, se obtiene que esta configuración no es estable y se observa que el sistema evoluciona espontáneamente formando la molécula H_2 y desplazándose al sitio de adsorción que se encuentra en el plano de los Cr.

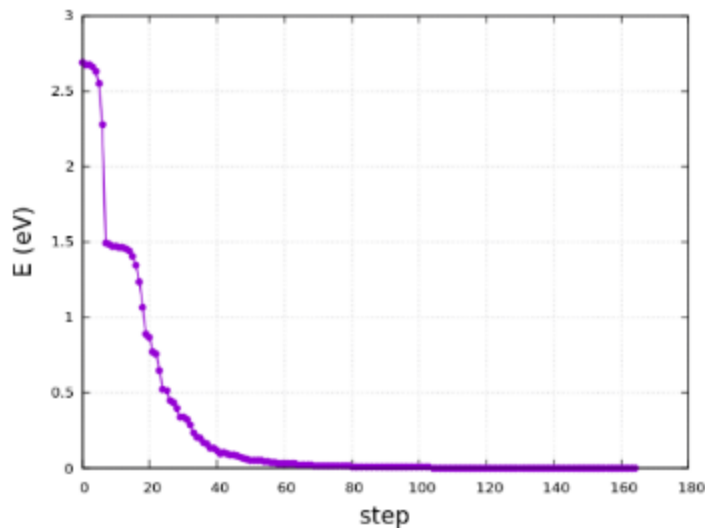


Ilustración 4-13: Evolución energética de la formación del H_2 a partir de los dos átomos de H en los sitios 1 y 2.

Realizado por: Astudillo W y Mejía-López J. 2023

Si se coloca la molécula en la orilla del anillo como en la Ilustración 4-14, la molécula se rompe y es expulsada del sistema.

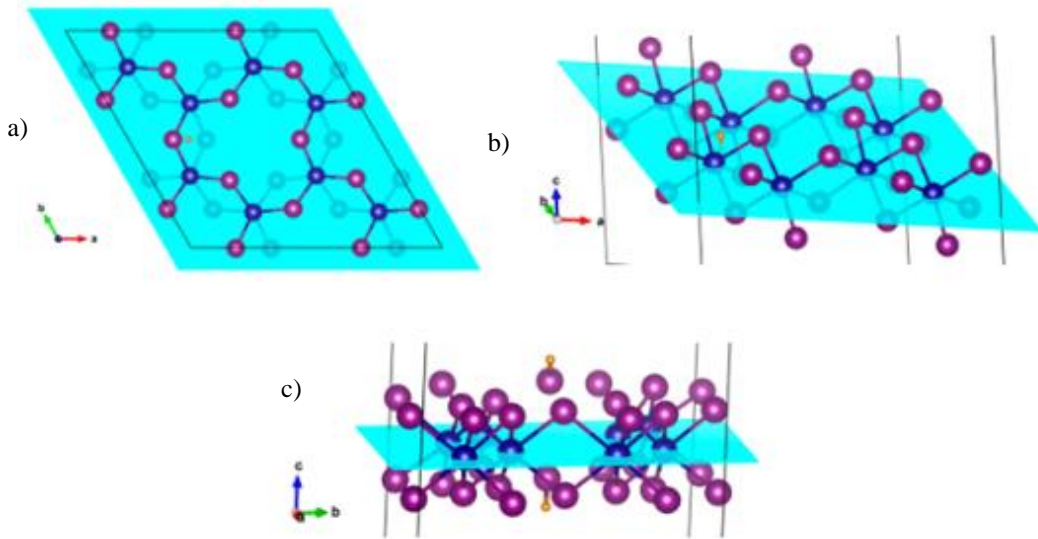


Ilustración 4-14: a) Vista superior del H₂ en la orilla del anillo formado por los átomos de Cr y I de la monocapa de CrI₃ b) Vista lateral del H₂ en la orilla del anillo formado por los átomos de Cr y I de la monocapa de CrI₃ c) rotura de la molécula de H₂ y la monocapa de CrI₃

Realizado por: Astudillo W y Mejía-López J. 2023

4.2.1.3 Monocapa de FeCl₂

El estudio de H/H₂ sobre la monocapa de FeCl₂ mostró que los puntos analizados, en el interior de la monocapa, no fueron sitios adecuados para que se realice la adsorción de los átomos y moléculas de Hidrógeno.

La Ilustración 4-15 muestra al H₂ sobre un átomo de Cl a una distancia de, $d_{H_2-Cl} = 1.35 \text{ \AA}$, que se encuentra posicionado en el centro de una red hexagonal conformada por Fe, (además, uno de los átomos H se encuentra en el plano de los Cl). En la sección b se ve como la molécula es repelida de la estructura.

La nueva configuración del sistema tiene una energía por celda de -101.90 eV , con un momento magnético de $32 \mu_B$, a una distancia de enlace de 3.27 \AA con el Cl y una distancia de 5.60 \AA con el Fe:

$$E_{adso} = \frac{(101.902 - 4 * 23.789 - 6.767) \text{ eV}}{1 \text{ partícula}} = -0.021 \frac{\text{eV}}{\text{partícula}} \quad (27)$$

$$E_{adso} = -0.484 \frac{Kcal}{mol}$$

esta posición es un estado estable del sistema, i.e., existe una adsorción física de H₂ con una energía $E_{adso} = 0.48 \frac{Kcal}{mol}$.

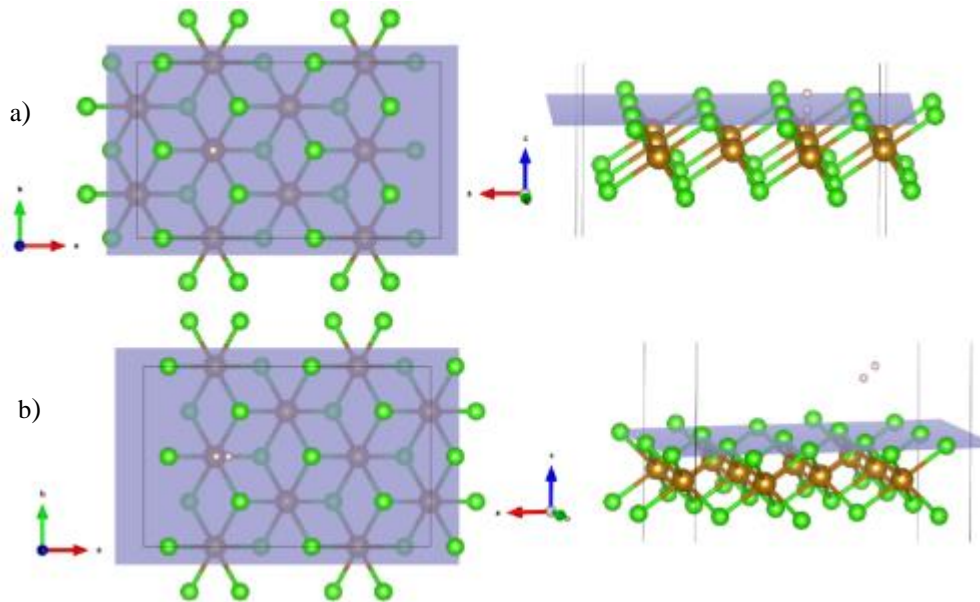


Ilustración 4-15 : a) Vista superior de la molécula, H₂ sobre el Cl de la monocapa de FeCl₂ b) Repulsión de la molécula H₂ de la estructura.

Realizado por: Astudillo W. 2023

Para el H atómico se tiene $d_{H_2-Cl} = 1.35 \text{ \AA}$ la misma distancia y ubicación como se muestra en **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** En sección b. el H se acerca más a la estructura, pero no logra adentrarse más dentro de la estructura pasa de $d_{H-Fe} = 1.35 \text{ \AA}$ a $d_{H-Fe} = 1.72 \text{ \AA}$, esto pueda deberse a las fuerzas electrostáticas del Fe y Cl, se puede decir que la interacción del H con la monocapa induce una ruptura entre el enlace de Fe y Cl, pasa $d_{Fe-Cl} = 2.52 \text{ \AA}$ a $d_{Fe-Cl} = 3.47 \text{ \AA}$

En la sección c. se puede mirar que el H se queda en el mismo sitio, sin embargo, se rompe el equilibrio en la red y causa una deformación en la celda.

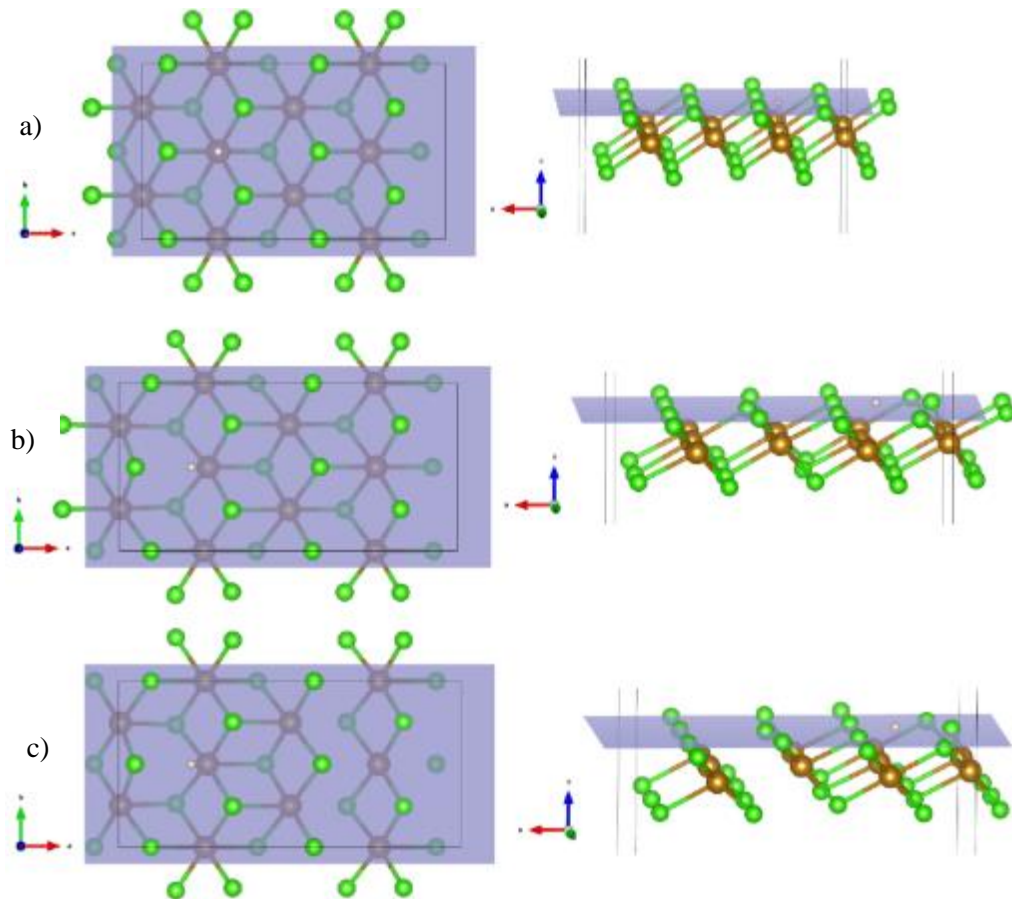


Ilustración 4-16: a) Vista superior del H en la monocapa de FeCl₂ b) Desplazamiento del Fe de la red y c) La deformación de la celda

Realizado por: Astudillo W. 2023

El siguiente punto está en el centro de la red hexagonal sobre el Fe rodeado de 3 átomos de Fe y Cl con $d_{H_2-Fe} = 2.42 \text{ \AA}$, al igual que el primer caso la molécula es repelida fuera de la estructura con una distancia de $d_{H_2-Fe} = 5.24 \text{ \AA}$.

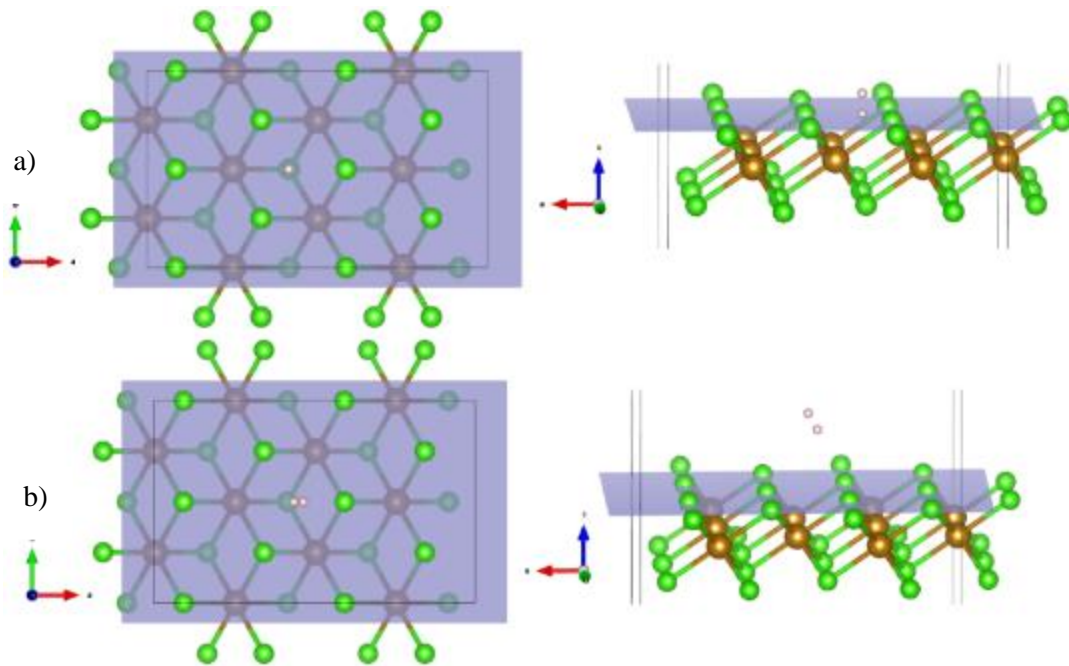


Ilustración 4-17: a) Vista superior de la molécula, H₂ sobre el Cl de la monocapa de FeCl₂
 b) Repulsión de la molécula H₂ de la estructura.

Realizado por: Astudillo W. 2023

4.3 Análisis gravimétrico

4.3.1 Gravimetría de H/H₂ en la monocapa de CrI₃

Describir el párrafo correspondiente Para determinar la capacidad de almacenamiento gravimétrica se aplica la siguiente formula:

$$C_g = \frac{n_H \times m_H}{(n_H \times m_H) + m_{CrI_3}} \times 100 \quad (28)$$

en donde $m_{CrI_3} = (m_{Cr} \times n_{Cr}) + (m_I \times n_I)$, y m son las masas molares de los elementos y n el nombre de átomos que se encuentran dentro de la celda.

En la Ilustración 4-18, se muestra al H que se encuentra enlazado con el I, para el supuesto caso donde el H ingrese en la estructura, la celda solo aceptaría 4 H.

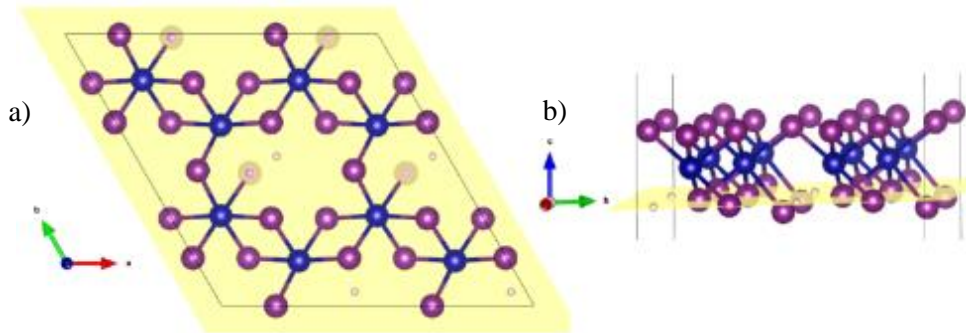


Ilustración 4-18: a) Vista superior de los átomos de H dentro de celda Hexagonal de la monocapa de CrI₃ b) Plano a través de los átomos de cromo y vista lateral del átomo de H enlazados a los átomos de I.

Realizado por: Astudillo W. 2023

para el segundo caso el H se ubica en 4 puntos en el centro de la red hexagonal, como se ve en Ilustración 4-19.

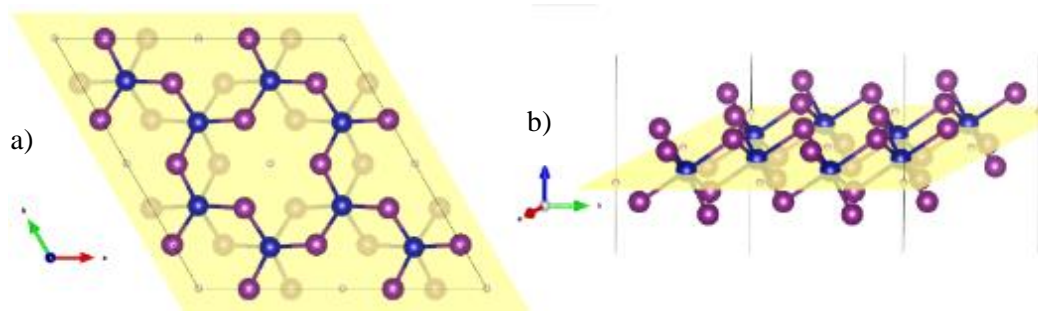


Ilustración 4-19: a) Vista superior de los átomos de H dentro de celda Hexagonal de la monocapa de CrI₃ b) Plano a través de los átomos de cromo y vista lateral de los átomos de H

Realizado por: Astudillo W. 2023

Cuando se trata del H₂ tendremos un único punto en el centro de la red hexagonal como se ve en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, para este caso la molécula se ubicará en 8 puntos dentro de la celda, al tratarse de la misma celda.

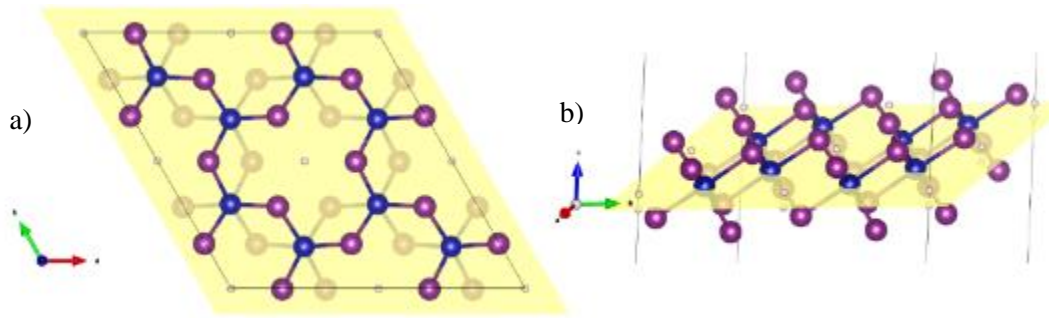


Ilustración 4-20: a) Vista superior de las moléculas de H₂ dentro de celda Hexagonal de la monocapa de CrI₃ b) Plano atreves de los átomos de cromo y vista lateral de las moléculas

Realizado por: Astudillo W. 2023

Para lo que el cálculo gravimétrico en la monocapa es:

$$m_{CrI_3} = \left(55.85 \frac{g}{mol} \times 8 \right) + \left(35.54 \frac{g}{mol} \times 24 \right) = 1297.6 \text{ g/mol} \quad (29)$$

$$C_g = \frac{16 \times 1.01 \text{ g/mol}}{(16 \times 1.01 \text{ g/mol}) + 1297.6 \text{ g/mol}} \times 100 = 1.23 \text{ wt \%} \quad (30)$$

CONCLUSIONES

- En el estudio de la estructura electrónica y el mecanismo de transferencia en las monocapas CrI_3 y FeCl_2 , observamos que la capa de CrI_3 mostró un estado FM, con una brecha de energía de 1.08 eV , lo que indica que la monocapa es un semiconductor, la transferencia de carga involucra principalmente una contribución de los espines up y down del I. Por otro lado, la monocapa de FeCl_2 también mostró un estado FM, con una brecha de energía de 3.33 eV , lo que sugiere que actúa como un aislante debido a su amplio gap, la transferencia de carga en esta monocapa se debe principalmente a los espines up del Cl.
- A través la investigación, identificamos varios sitios de adsorción preferentes para el H/H_2 en las monocapas de CrI_3 y FeCl_2 . En el caso del CrI_3 , encontramos tres sitios diferentes. Uno de ellos presenta una adsorción química y el resto son adsorciones físicas. Esto se diferencia principalmente en la forma en que las moléculas se adhieren a la superficie, ya que la adsorción química se implica enlaces químicos, mientras que la adsorción física involucra fuerzas de VDW. Nuestros resultados indican una energía de adsorción de 9.50 Kcal/mol para la molécula de hidrógeno (H_2), lo que representa una energía moderada que puede ser útil para el almacenamiento de hidrógeno, proporcionando un equilibrio adecuado entre la capacidad de almacenamiento y la facilidad de liberación del H. Por otro lado, la monocapa de FeCl_2 muestra una energía de adsorción de -0.48 Kcal/mol . Esta energía negativa de adsorción, indica un proceso exotérmico. La energía es bastante baja, sugiriendo que la interacción de la molécula con la superficie es débil, esto deriva a que no es ideal para aplicaciones como el almacenamiento.
- A partir de los cálculos gravimétricos, determinamos que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en la monocapa de CrI_3 es de 1.23 wt\% . Este valor representa una fracción en peso del hidrógeno con respecto al peso total del sistema $\text{H}/\text{H}_2 - \text{CrI}_3$. Aunque el valor está debajo de 9 wt\% que es el establecido por el DOE, lo que sugiere que la monocapa no es óptima para aplicaciones prácticas no quiere decir que sea descartable de echo es prometedor, se requieren estudios experimentales adicionales para validar estos resultados y optimizar las condiciones de almacenamiento.

RECOMENDACIONES

- En la investigación se recomienda que el estudio de la adsorción de H pueda ser en defectos o vacantes de la estructura bidimensional, ya que en ciertos casos estos defectos suelen proporcionar sitios activos que favorecen a la interacción de H con la estructura y a su vez mejorar la capacidad de adsorción.
- Optimizar ciertos parámetros como la temperatura, la presión y observar si al modificar dichos parámetros, mejorará la capacidad de adsorción.
- Para mejorar la gravimetría de la monocapa de CrI_3 , se puede considerar la adición de dopantes o alteraciones en la composición de la monocapa que ayuden a mejorar su capacidad de adsorción
- Finalmente se puede considerar otros materiales que tengan una capacidad de adsorción mejorada en comparación con las monocapas FeCl_2 y CrI_3 , como por ejemplo materiales similares al carbono activado que consisten en materiales con una alta porosidad, lo que lo hace tener una alta capacidad de adsorción.

BIBLIOGRAFÍA

BUTLER, Sheneve Z et al., 2013. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano*. Vol. 7, no. 4, pp. 2898–2926. DOI 10.1021/nn400280c.

CAI, Shihao, YANG, Fang and GAO, Chunlei, 2020. FeCl₂ monolayer on HOPG: art of growth and momentum filtering effect. *Nanoscale*. Vol. 12, no. 30, pp. 16041–16045. DOI 10.1039/D0NR03128C.

EDGE, J, 2014. *HYDROGEN ADSORPTION AND DYNAMICS IN CLAY MINERALS* . Online. Retrieved from : <http://discovery.ucl.ac.uk/1462102/1/Jacqueline%20Edge%20Thesis%5B1%5D.pdf>

HASNIP, Philip J et al., 2014. Density functional theory in the solid state. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. Vol. 372, no. 2011, p. 20130270. DOI 10.1098/rsta.2013.0270.

HAUL, R, 1982. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: **Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982.** 303 Seiten, Preis: \$ 49.50. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. Vol. 86, no. 10, p. 957. DOI <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>.

HIRSCHER, Michael et al., 2020. Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 827, p. 153548. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>.

HOHENBERG, P and KOHN, W, 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. Vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871. DOI 10.1103/PhysRev.136.B864.

KANG, Min-Ho et al., 2019. Structure and Chemistry of 2D Materials. In : ANDREWS, David L, LIPSON, Robert H and NANN, Thomas (eds.), *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology (Second Edition)*, pp. 55–90. Second Edition. Oxford : Academic Press. ISBN 978-0-12-812296-9. DOI <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10507-7>.

LANGLET, J, BERGÈS, J and REINHARDT, P, 2004. An interesting property of the Perdew–Wang 91 density functional. *Chemical Physics Letters*. Vol. 396, no. 1, pp. 10–15. DOI <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.07.093>.

LEE, J G, 2016. *Computational Materials Science: An Introduction, Second Edition*. Online. CRC Press. ISBN 9781498749756. Retrieved from : <https://books.google.com.ec/books?id=4eiVDQAAQBAJ>

LEÓN, A M et al., 2020. Strain-induced phase transition in CrI₃ bilayers. *2D Materials*. Vol. 7, no. 3, p. 035008. DOI 10.1088/2053-1583/ab8268.

MCCULLOUGH, E A, APRÀ, E and NICHOLS, J, 1997. Comparison of the Becke–Lee–Yang–Parr and Becke–Perdew–Wang Exchange–Correlation Functionals for Geometries of Cyclopentadienyl–Transition Metal Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*. Vol. 101, no. 13, pp. 2502–2508. DOI 10.1021/jp963430d.

MIRÓ, Pere, AUDIFFRED, Martha and HEINE, Thomas, 2014. An atlas of two-dimensional materials. *Chem. Soc. Rev.* Vol. 43, no. 18, pp. 6537–6554. DOI 10.1039/C4CS00102H.

NAVARRETE MANSO, Gabriel and MOLINA MARTÍN, Luis Miguel, 2021. *Simulaciones ab initio de la absorción de hidrógeno atómico en láminas de grafeno dopadas con metales*. Online. Retrieved from : <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/50718>

PAŠTI, Igor A, GAVRILOV, Nemanja M and MENTUS, Slavko V, 2011. Hydrogen Adsorption on Palladium and Platinum Overlayers: DFT Study. JAKSIC, Milan M (ed.), *Advances in Physical Chemistry*. Vol. 2011, p. 305634. DOI 10.1155/2011/305634.

SHOLL, David S and STECKEL, Janice A, 2009. *Density functional theory : a practical introduction*. Hoboken, N.J: Wiley. ISBN 9780470373170.

SINFELT, J H, 1983. *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts, and Applications*. Online. Wiley. Exxon Monographs Series. ISBN 9780471883210. Retrieved from : <https://books.google.com.ec/books?id=K-uFAAAAIAAJ>

TORUN, E et al., 2015. Stable half-metallic monolayers of FeCl₂. *Applied Physics Letters*. Vol. 106, no. 19, p. 192404. DOI 10.1063/1.4921096.

TOZZINI, Valentina and PELLEGRINI, Vittorio, 2013. Prospects for hydrogen storage in graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 15, no. 1, pp. 80–89. DOI 10.1039/C2CP42538F.

VISWANATHAN, Balasubramanian, 2017. Chapter 10 - Hydrogen Storage. In : VISWANATHAN, Balasubramanian (ed.), *Energy Sources*, pp. 185–212. Amsterdam : Elsevier. ISBN 978-0-444-56353-8. DOI <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56353-8.00010-1>.

WANG, Hexiang and CHOI, Jin-Ho, 2022. Hydrogen Adsorption on the Vertical Heterostructures of Graphene and Two-Dimensional Electrides: A First-Principles Study. *ACS Omega*. Vol. 7, no. 18, pp. 16063–16069. DOI 10.1021/acsomega.2c01324.

WU, Zewen, YU, Jin and YUAN, Shengjun, 2019. Strain-tunable magnetic and electronic properties of monolayer CrI₃. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 21, no. 15, pp. 7750–7755. DOI 10.1039/C8CP07067A.



epoch

**Dirección de Bibliotecas y
Recursos del Aprendizaje**

**UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y
DOCUMENTAL**

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 23/08/2023

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: William Fabricio Astudillo Tobar
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Ciencias
Carrera: Fisica
Título a optar: Fisico
f. Analista de Biblioteca responsable: Ing. Rafael Inty Salto Hidalgo



1438-DBRA-UPT-2023