

# Adsorción de H<sub>2</sub> sobre clusters de Paladio soportados en una lámina de GDY

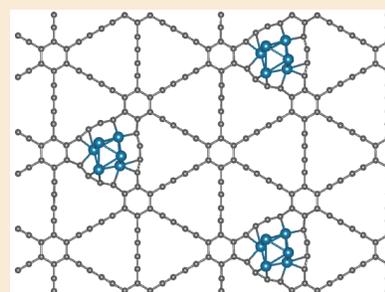
Johanna Sandoval,<sup>a</sup> Estefania Germán<sup>b</sup> & María J. López<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Máster en Física, Universidad de Valladolid, 47011 Valladolid, España.

<sup>b</sup>Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid, 47011 Valladolid, España.

**Resumen:** Estudios anteriores han demostrado que la funcionalización de Carbons porosos y laminares con átomos metálicos mejoran su capacidad para adsorber Hidrógeno, atribuyendo esta mejora a un posible mecanismo de Spill-over en el cual el Hidrógeno inicialmente se adsorbe sobre el metal donde se disocia y posteriormente migra hacia el sustrato de Carbono. En este trabajo se ha estudiado, utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad, la adsorción de Hidrógeno sobre clusters de Paladio (Pd<sub>1</sub>, Pd<sub>6</sub>) soportados sobre una lámina de Grafiino. Dos casos fueron estudiados: la adsorción molecular y disociativa de H<sub>2</sub>. Los cálculos muestran que la adsorción de la molécula disociada es energéticamente más favorable respecto a la adsorción molecular, induciendo cambios estructurales en la geometría del cluster. Los resultados obtenidos sugieren que un mecanismo de Spill-over podría ocurrir.

**Abstract:** Previous works have shown that functionalization of porous and lamellar Carbons with metal atoms improves their ability to adsorb Hydrogen, attributing this improvement to a possible Spill-over mechanism in which Hydrogen initially is adsorbed on the metal where it dissociates and subsequently migrates towards the Carbon substrate. In this work we have studied, using the Density Functional Theory, the adsorption of Hydrogen on Palladium clusters (Pd<sub>1</sub>, Pd<sub>6</sub>) supported on graphdiyne layers. Two cases were studied: molecular and dissociative H<sub>2</sub> adsorption. Calculations show that adsorption of the dissociative molecule is energetically more favorable with respect to molecular adsorption, inducing structural changes in the cluster geometry. The results obtained suggest that a Spill-over mechanism could occur.



## 1. Introducción

En las últimas décadas y como un esfuerzo por hacer una transición hacia sistemas energéticos más limpios en los que se pueda evitar o reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, el Hidrógeno se ha convertido en objeto de mucho interés, siendo la cantidad de energía producida durante su combustión superior a la del metano, gasolina y carbón,<sup>1</sup> con la principal ventaja de la ausencia de emisiones de CO<sub>2</sub>. Como portador de energía el Hidrógeno es especialmente atractivo para ser utilizado en vehículos, pero debido a su naturaleza inflamable<sup>2</sup>

presenta dificultades en cuanto a su transporte y almacenamiento, lo que ha conllevado a muchos estudios en búsqueda de las más seguras y eficientes condiciones para su aplicación.

En este contexto, el estudio de diferentes materiales que presenten buena capacidad de almacenamiento de hidrógeno se ha convertido en un importante tema de investigación. El carbono y sus alótropos (Grafiño, fullerenos, nanotubos de carbono, grafiino) se perfilan como excelentes candidatos para esta aplicación. Estudios más recientes han demostrado que el dopaje con metales de estos materiales mejora significativamente la energía de adsorción del Hidrógeno.<sup>3-7</sup> Una forma de explicar esta mejora ha sido a partir de asumir un meca-

nismo conocido como Spill-over, en el cual inicialmente las moléculas de Hidrógeno se adsorben y disocian en la superficie de la nanopartícula metálica seguida de una migración de los átomos de Hidrógeno hacia el sustrato de carbono.<sup>8,9</sup> El Paladio es un metal muy prometedor en aplicaciones con H<sub>2</sub>, puede absorber grandes cantidades de Hidrógeno en la forma de Hidruros de Paladio,<sup>10</sup> de ahí que muchos grupos se han interesado en el estudio de la adsorción de H<sub>2</sub> sobre alótopos de Carbono funcionalizados con Paladio.<sup>11–13</sup>

Uno de estos alótopos que desde su síntesis en 2010 ha llamado mucho la atención es el grafiino (GDY), está formado por enlaces diacetilenos entre anillos benzocicos, presentando átomos de carbono con hibridación sp y sp<sup>2</sup>.<sup>14,15</sup>

En 2017 Seif *et al.*<sup>16</sup> investigaron la adsorción de clusters de Paladio sobre una lámina de GDY, concluyendo que el GDY puede ser usado como un sustrato eficiente para sostener átomos de Paladio y reportando como sitio preferencial para la adsorción de Paladio la región triangular del GDY.

Considerando este escenario, el objetivo de este trabajo es estudiar la adsorción de Hidrógeno sobre clusters de Paladio (Pd<sub>1</sub> y Pd<sub>6</sub>) soportados sobre una lámina de GDY. En la Sección 2 se presentan brevemente los detalles del método computacional utilizado para realizar las simulaciones. En la Sección 3 se discuten los diferentes resultados obtenidos para la adsorción de Hidrógeno sobre los dos sistemas estudiados, se ha encontrado que es energéticamente favorable la adsorción disociada de Hidrógeno respecto a la molecular. También los cálculos realizados sugieren que un posible mecanismo de Spill-over puede ocurrir. Finalmente en la Sección 4 se resumen las principales conclusiones.

## 2. Metodología Computacional

Los cálculos teóricos aquí presentados fueron realizados basados en la Teoría del Funcional de la densidad de Kohn Sham (DFT)<sup>17</sup> y utilizando el paquete computacional Quantum Espresso.<sup>18</sup> Se utilizaron los pseudopotenciales tipo PAW (Projector-Augmented Wave), con los funcionales de intercambio y correlación Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE),<sup>19</sup> se utilizó la configuración electrónica de valencia 1s<sup>1</sup> para el átomo de Hidrógeno,<sup>20</sup> 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup> para el Carbono<sup>21</sup> y 5s<sup>1</sup>4d<sup>9</sup> para el átomo de Paladio.<sup>22</sup> Los efectos de la dispersión debido a las interacciones de tipo Van der Waals en el sistema fueron tomadas en cuenta utilizando el método DFT-D3 de Grimme.<sup>23,24</sup>

Previo al estudio de la adsorción de Hidrógeno sobre el sistema y con el objetivo de encontrar la configuración de mínima energía para el sustrato utilizado (GDY), se comenzó con la optimización de diferentes parámetros y de esta manera asegurar la representatividad de los

resultados. Fueron optimizados el parámetro de red, la energía de corte para onda plana y densidad, y los puntos K para el GDY.

Durante este proceso se optimizó la constante de red *a* en 18.8986 Å, con una energía de corte para la base de ondas planas que se utiliza para expandir las funciones de onda y la densidad electrónica de 45 Ry y 360 Ry, respectivamente. Con estos parámetros se optimizó la red con los puntos 3 × 3 × 1 del espacio recíproco en la zona de Brillouin.

Con la geometría optimizada para el GDY se adsorbieron sobre esta lámina un átomo de Paladio Pd<sub>1</sub> y un cluster de Paladio Pd<sub>6</sub>, para posteriormente estudiar la adsorción de Hidrógeno sobre el sistema Pd<sub>n</sub>-GDY. Para las optimizaciones y todos los cálculos aquí presentados se consideró como criterio para la convergencia de energía un valor umbral de 3.7 × 10<sup>-5</sup> Ry y una fuerza actuando por átomo menor a 0.001 Ry/Bohr.

Cabe añadir que todos los cálculos se llevaron a cabo en modo spin polarizado.

Inicialmente se calculó la energía de adsorción del cluster de Paladio sobre el GDY utilizando la ecuación:

$$E_{\text{ad/Pd}_n} = E_{\text{GDY}} + E_{\text{Pd}_n} - E_{\text{Pd}_n\text{-GDY}} \quad (1)$$

Las energías E<sub>GDY</sub>, E<sub>Pd<sub>n</sub></sub>, E<sub>Pd<sub>n</sub>-GDY</sub> hacen referencia a las energías totales del GDY, cluster de Paladio libre y Paladio adsorbido sobre GDY, respectivamente. El término E<sub>ad/Pd<sub>n</sub></sub> es la energía de adsorción del cluster de Paladio (Pd<sub>1</sub> y Pd<sub>6</sub>) sobre la lámina de GDY.

Para determinar la energía en el proceso de adsorción de Hidrógeno en el sistema Pd<sub>n</sub>-GDY se utiliza la siguiente ecuación:

$$E_{\text{ad/H}_2} = E_{\text{Pd}_n\text{-GDY}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{H}_2/\text{Pd}_n\text{-GDY}} \quad (2)$$

Donde las energías E<sub>Pd<sub>n</sub>-GDY</sub>, E<sub>H<sub>2</sub>/Pd<sub>n</sub>-GDY</sub>, son las energías totales de los sistemas, Pd adsorbido sobre una lámina de GDY, H<sub>2</sub> adsorbido sobre Pd<sub>n</sub>-GDY, respectivamente y E<sub>H<sub>2</sub></sub> es la energía correspondiente a la molécula de H<sub>2</sub> aislada, determinada utilizando los mismos parámetros y la misma celda que la utilizada para el GDY. El término E<sub>ad/H<sub>2</sub></sub> es la energía de adsorción del H<sub>2</sub> (molecular y disociado) sobre el sistema Pd<sub>n</sub>-GDY. De forma análoga a la energía de adsorción, se determina la contribución de la corrección de la dispersión a la energía de adsorción:

$$E_{\text{disp}} = E_{\text{disp/Pd}_n\text{-GDY}} + E_{\text{disp/H}_2} - E_{\text{dispH}_2/\text{Pd}_n\text{-GDY}} \quad (3)$$

Se estudiaron las propiedades electrónicas, la diferencia de la densidad de carga (Δρ) y densidad de estados electrónicos (DOS), del sistema adsorbido (Pd<sub>n</sub>-GDY y H<sub>2</sub>/Pd<sub>n</sub>-GDY), la redistribución de la densidad de carga de los diferentes sistemas se define como:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Pd}_n/\text{GDY}} - \rho_{\text{GDY}} - \rho_{\text{Pd}_n} \quad (4)$$

$$\Delta\rho = \rho_{\text{H}_2/\text{Pd}_n\text{-GDY}} - \rho_{\text{Pd}_n\text{-GDY}} - \rho_{\text{H}_2} \quad (5)$$

La ecuación 4 es la diferencia de la densidad de carga del Pd adsorbido sobre el GDY y la ecuación 5 es la diferencia de la densidad de carga del Hidrógeno adsorbido sobre Pd<sub>n</sub>-GDY, resultante de la suma de los sistemas aislados ( $\rho_{\text{Pd}_n\text{-GDY}}$  y  $\rho_{\text{H}_2}$ ) y el sistema total ( $\rho_{\text{H}_2/\text{Pd}_n\text{-GDY}}$ ).

Adicionalmente un cálculo utilizando el método NEB (Nudged Elastic Band)<sup>25</sup> fue realizado para encontrar la Energía de activación necesaria para hacer el paso entre una configuración a otra del sistema Pd<sub>6</sub>-GDY.

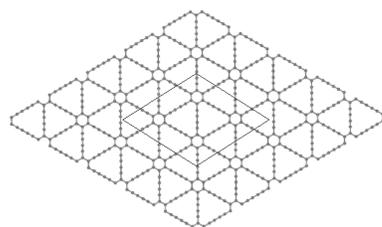
### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Optimización Estructura GDY

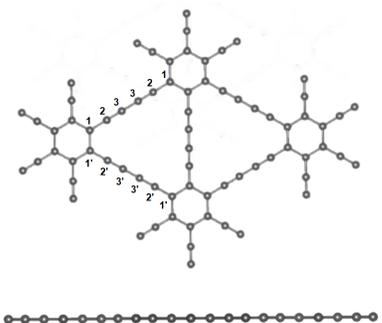
Para estudiar la adsorción de Hidrógeno sobre el cluster de Paladio que está soportado sobre una lámina de GDY, primero se consideró una supercelda consistente en una estructura periódica repetitiva de la celda unitaria de GDY conformada por 72 átomos de carbono (Figura 1).

Para identificar cada uno de los carbonos de la estructura, cíclicos y lineales, se les asignó un número de acuerdo a su posición (Figura 1b), asignando el mismo número a los carbonos equivalentes dentro de una misma cadena y los mismos número primados para los carbonos equivalentes de una cadena diferente.

La distancia entre cada centro del ciclo hexagonal corresponde a 9.448 Å, equivalente a 1/2 de la constante de red y en común acuerdo con otros resultados anteriormente reportados para el GDY.<sup>14,16,26</sup>



(a) Lámina de GDY



(b) Supercelda GDY

Figura 1: Estructura optimizada del GDY

La longitud de los enlaces a lo largo de la cadena lineal - C<sup>2</sup>≡ C<sup>3</sup> - C<sup>3</sup>≡ C<sup>2</sup> -, varía de acuerdo al tipo de enlace, siendo de 1.231 Å para el triple enlace (C<sup>2</sup> ≡ C<sup>3</sup>) y de 1.338 Å para el enlace sencillo (C<sup>3</sup>-C<sup>3</sup>). La distancia de enlace entre el carbono del hexágono y el primer carbono acetilénico es de 1.395 Å (C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>).

En cuanto a las distancias entre átomos de la unidad triangular es de 2.824 Å para C<sup>2</sup>-C<sup>2'</sup> y de 4.056 Å entre átomos C<sup>3</sup>-C<sup>3'</sup>.

#### 3.2. Adsorción de Hidrógeno sobre Clusters de Paladio en GDY

Para estudiar la adsorción de Hidrógeno sobre Paladio usando como sustrato una lámina de GDY se consideraron dos sistemas, GDY con un átomo de Paladio y GDY con 6 átomos de Paladio, que de ahora en adelante se identificarán como Pd<sub>1</sub>-GDY y Pd<sub>6</sub>-GDY, respectivamente.

##### 3.2.1 Adsorción sobre Pd<sub>1</sub>-GDY

Inicialmente se estudia el sistema con un átomo de Paladio adsorbido sobre el GDY. Con base en el resultado obtenido por Seif *et al.*<sup>16</sup> se escogió la estructura con el Paladio ubicado en una de las esquinas dentro del triángulo (Figura 2a). La distancia entre el Pd y los átomos C<sup>2</sup>, C<sup>2'</sup> es de 2.057 Å y 2.176 Å con C<sup>3</sup>, C<sup>3'</sup> en concordancia con los resultados reportados por Seif *et al.* La presencia del Paladio distorsiona ligeramente la estructura del GDY, modificando las distancias de los carbonos enlazantes C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup>, C<sup>2</sup>-C<sup>2'</sup> y C<sup>3</sup>-C<sup>3'</sup>, siendo estas 1.280 Å, 2.673 Å y 4.213 Å respectivamente. La distancia del triple enlace C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup> se ve reducido en un 4.5% (0.06 Å), mientras que la distancia C<sup>2</sup>-C<sup>2'</sup> se reduce en 5.3% (0.15 Å), por su parte la distancia entre C<sup>3</sup>-C<sup>3'</sup> sufre un aumento de 0.14 Å.

La adsorción del Paladio en el sistema Pd<sub>1</sub>-GDY tiene una energía de 2.596 eV y una Magnetización total de 0 Bohr mag/cell.

Para la adsorción de Hidrógeno sobre el átomo de Paladio en Pd<sub>1</sub>-GDY se estudió la interacción con dos átomos de Hidrógeno, molecular y disociado. La configuración de mínima energía fue la adsorción de H<sub>2</sub> molecular a 78 ° sobre el Paladio (Figura 2b) con una energía de adsorción de 0.390 eV. La distancia Pd-H es de 1.855 Å y 0.810 Å H-H. La interacción de H<sub>2</sub> con Pd<sub>1</sub>-GDY resultó ser más débil en comparación a la reportada para el H<sub>2</sub> sobre Pd soportado en Grafeno de 1.878 eV Corral *et al.*<sup>12</sup> y de 0.96 eV por Cabria *et al.*<sup>11</sup> En cuanto a la estructura de Pd<sub>1</sub>-GDY la presencia de la molécula de Hidrógeno induce una ligera modificación en las distancias de Carbono y Paladio adyacentes, siendo las más notables las distancias Pd-C<sup>2</sup>, C<sup>2</sup>-C<sup>2'</sup> y C<sup>3</sup>-C<sup>3'</sup>, en 2.11 Å, 2.65 Å y 4.15 Å respectivamente.

Por su parte el H<sub>2</sub> disociado sobre el Pd no presentó una

adsorción favorable. Inicialmente se indagó colocando los 2 átomos de Hidrógeno sobre el Pd y a distancia de partida de 2.06 Å H-H, resultando en una tendencia de estos dos a asociarse tal como en la configuración para el H<sub>2</sub> molecular (Figura 2b). Asimismo se estudió la ad-

sorción en ambas caras de la lámina como se muestra en la figura 2c no siendo posible la adsorción de Hidrógeno en esta configuración.

Los diferentes resultados para este sistema se presentan en la Tabla 1

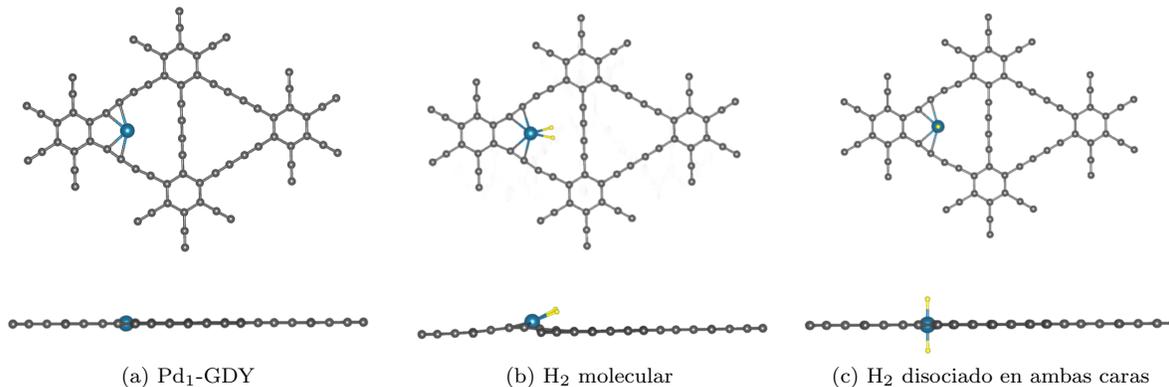


Figura 2: Configuraciones de adsorción de H<sub>2</sub> sobre el sistema Pd<sub>1</sub>-GDY

Sistema	d <sub>Pd-H</sub>	d <sub>H-H</sub>	d <sub>Pd-C<sup>2</sup></sub>	d <sub>Pd-C<sup>3</sup></sub>	E <sub>ads</sub>	E <sub>disp</sub>
Pd <sub>1</sub> -GDY			2.056	2.175	2.596	0.124
H <sub>2</sub> -Pd <sub>1</sub> -GDY	1.855	0.810	2.106	2.184	0.390	0.083
H-Pd-H/GDY	1.655	3.311	2.095	2.253	-1.644	0.078

Tabla 1: Energías de adsorción y distancias de enlace del H<sub>2</sub> con el sistema Pd<sub>1</sub>-GDY. Las distancias están dadas en Å y Energías en eV.

En la Figura 3 se presenta la diferencia de la densidad de carga de la adsorción de Paladio sobre GDY (Figura 3a) y la de Hidrógeno sobre Pd<sub>1</sub>-GDY (Figura 3b). Las regiones coloreadas en amarillo representan un incremento en la densidad de carga y las regiones en azul indican una disminución.

De la figura 3b se puede observar un incremento en la

densidad electrónica alrededor del átomo de Paladio respecto a la del sistema Pd<sub>1</sub>-GDY (Figura 3a), esto debido a la presencia del enlace con la molécula de Hidrógeno haciéndose notar la polarización del enlace del H<sub>2</sub> con el Pd y un ligero incremento de densidad de carga de los átomos de carbono más cercanos al Paladio.

La densidad de estados de estos dos sistemas se presenta en la Figura 4. Del lado izquierdo se muestra la densidad para el Pd<sub>1</sub>-GDY, alrededor del nivel de Fermi se observa la contribución del Paladio, debida a los electrones de su capa más externa, la 4d. En la Figura de la derecha en la región entorno a -7.4 eV se ve la densidad de estados proyectada sobre los átomos de Hidrógeno adsorbidos sobre Pd<sub>1</sub>-GDY, notándose la hibridación del enlace Pd-H. Ambos sistemas presentan spin compensado.

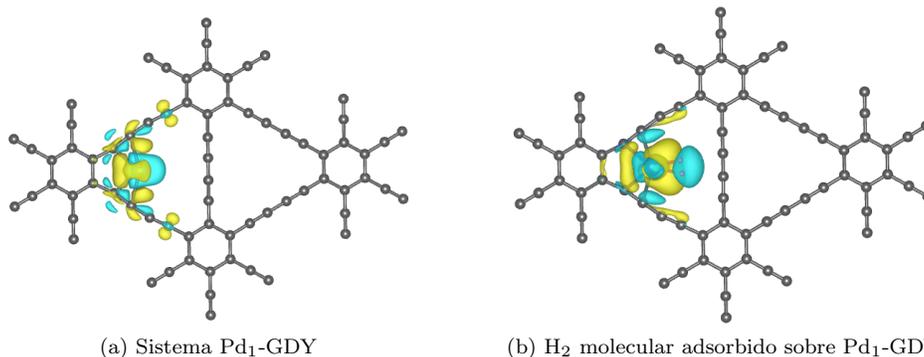


Figura 3: Diferencia de la densidad de carga de la adsorción de Pd<sub>1</sub>/GDY y H<sub>2</sub>/Pd<sub>1</sub>-GDY

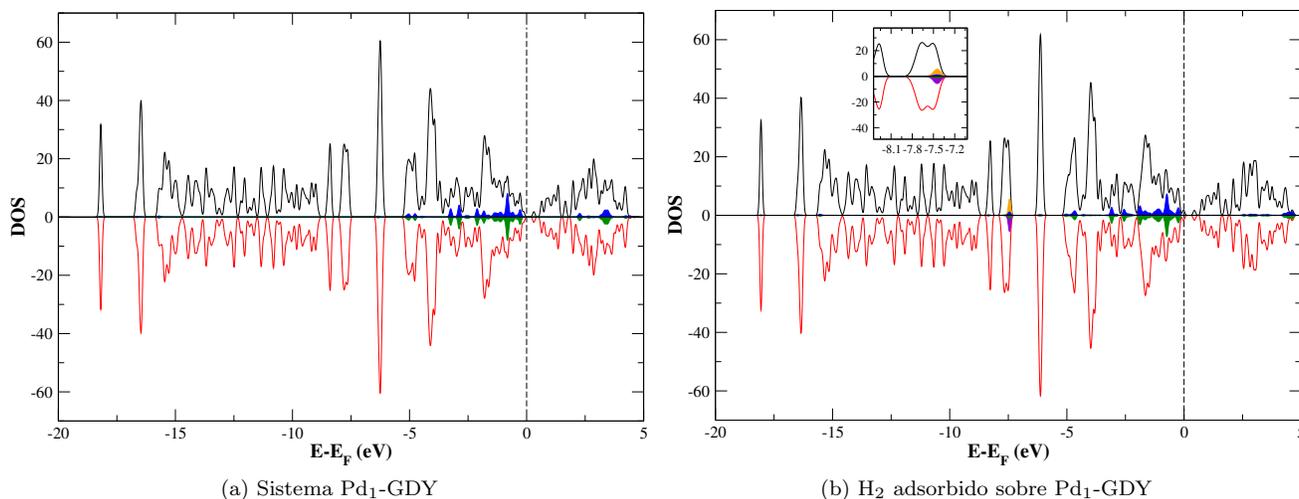


Figura 4: Densidad de estados de la adsorción de  $H_2$  sobre  $Pd_1$ -GDY. La región arriba de 0 representa spin up, abajo del 0 spin down. La proyección sobre Pd es representada por las áreas coloreadas en verde y azul. La contribución del Hidrógeno se representa en color violeta y naranja. La línea punteada indica el nivel de Fermi.

### 3.2.2 Adsorción sobre $Pd_6$ -GDY

Antes de estudiar la adsorción de  $H_2$  sobre el cluster de 6 átomos de Paladio, dos configuraciones para el sistema  $Pd_6$ -GDY fueron consideradas. La configuración propuesta por Seif *et al.*<sup>16</sup> (Figura 5), con tres átomos de Paladio interactuando con la lámina de GDY y 3 átomos en la cara superior paralela a estos.

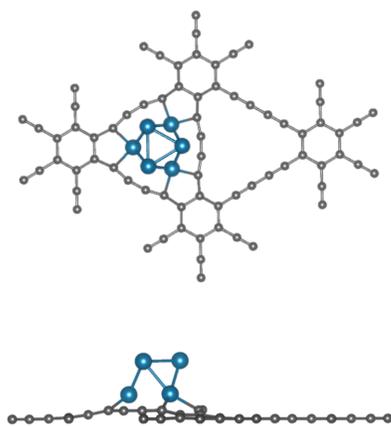


Figura 5: Configuración  $Pd_6$ -GDY propuesta por Seif *et al.*<sup>16</sup>

Y se propone una segunda configuración en la que 4 átomos de Paladio están interactuando directamente con la lámina de GDY y 2 átomos en la cara superior paralela a estos (Figura 6a). Este cluster de 4 átomos de Pd en contacto directo con el sustrato, se adsorbe con una energía de 4.705 eV sobre la lámina de GDY, siendo 0.008 eV más estable respecto a la configuración con 3 átomos en la base que se adsorbe con una energía de 4.697 eV, tomando esto como criterio se continuó con la

adsorción de Hidrógeno sobre la configuración con 4 Pd en la base. Comparado a estudios anteriores en los que se ha estudiado la adsorción del cluster  $Pd_6$  sobre otros materiales, presenta una mejor adsorción sobre GDY que en Grafeno (1.14 eV, Cabria *et al.*<sup>11</sup>) y en BGDY (4.21 eV, Germán *et al.*<sup>27</sup>) y solo ligeramente inferior al valor reportado por López *et al.*<sup>28</sup> en el cual el  $Pd_6$  se adsorbe con 5.62 eV sobre una vacante de Grafeno.

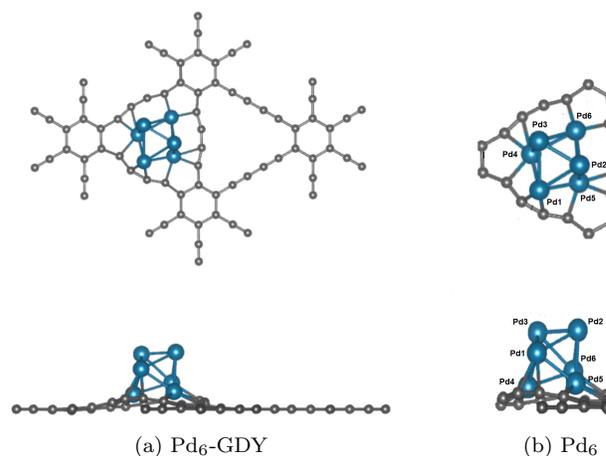


Figura 6: Cluster de  $Pd_6$  adsorbido sobre GDY

El cluster se encuentra ubicado en el hueco triangular del GDY y para identificar cada Paladio se les asignó un número de acuerdo a la posición que ocupan en la lámina (Figura 6b). Tres de los cuatro átomos de la base ( $Pd_4$ ,  $Pd_5$ ,  $Pd_6$ ) se encuentran ubicados en las esquinas del triángulo y más cercanos a la lámina, 2.056 Å  $Pd_4$ -C<sup>2</sup> y  $Pd_5$ -C<sup>2</sup> y 2.122 Å el  $Pd_6$ -C<sup>2</sup>, mientras que el  $Pd_1$  se encuentra ubicado entre el  $Pd_4$  y  $Pd_5$  a una distan-

cia de 2.551 Å de ambos y a 2.250 Å de los átomos C<sup>3</sup> de la cadena lineal. El Pd2 se ubica sobre el Pd5 a una distancia de 2.667 Å y el Pd3 sobre el Pd4 a distancia de 2.683 Å. La distancia de enlace Pd2-Pd3 es de 2.545 Å. La presencia del cluster modifica el área del hueco triangular del GDY, distorsionando las distancias de los carbonos entre cadenas de la unidad triangular. La distancia C<sup>2</sup>- C<sup>2'</sup> de una cadena a otra disminuye en 5.9% (2.656 Å) respecto al GDY libre y la distancia C<sup>3</sup>- C<sup>3'</sup> aumenta en un 11.7% (4.530 Å).

Hemos estudiado la adsorción de Hidrógeno sobre este sistema tanto como Hidrógeno molecular y disociado. Con el fin de encontrar las configuraciones de mayor estabilidad se estudió la adsorción sobre diferentes sitios del cluster (aristas, caras, encima de Pd).

Comenzando con la adsorción de una única molécula de Hidrógeno sobre los distintos átomos de Paladio, se encontró que la posición de mayor estabilidad corresponde a la adsorción sobre Pd2 (Figura 7a) o su equivalente el

Pd3, con una energía de 0.554 eV, valor comparable a la energía con la que se adsorbe sobre Pd<sub>6</sub> soportado en Grafeno de (0.50-0.56) eV por Cabria *et al.* No obstante la adsorción sobre las posiciones Pd4, Pd5 y Pd6 no fue posible, siendo estos los átomos con mayor número de enlaces en el cluster.

La distancia del enlace H-H es de 0.837 Å y Pd-H de 1.775 Å, esta adsorción realiza ligeras modificaciones en la estructura del cluster, siendo la más destacada la distancia Pd2-Pd5 que aumentó en 0.097 Å.

Para la adsorción de Hidrógeno disociado inicialmente se ubicaron los átomos en aristas a una distancia Pd-H de 1.5 Å y 1.7 Å, esta distancia es menor que la distancia de equilibrio del enlace Pd-H y la acción ejercida por el Hidrógeno sobre el Paladio ocasionó cambios estructurales en el sistema, moviendo el cluster hacia las geometrías mostradas en las Figuras 7b y 7c, respectivamente.

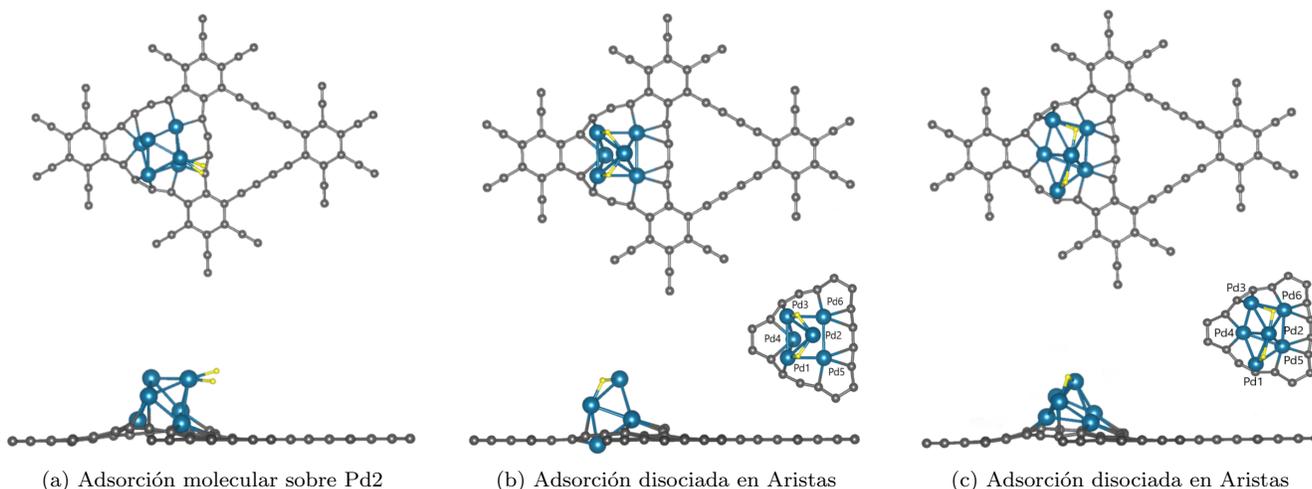


Figura 7: Configuraciones adsorción de H<sub>2</sub> sobre Pd<sub>6</sub>-GDY

Comenzando con la configuración mostrada en la Figura 7b, los átomos de Hidrógeno se encuentran ubicados entre las aristas formadas por los átomos Pd1-Pd2 y Pd2-Pd3, la interacción con estos hidrógenos ha forzado un desplazamiento del cluster, conservando su estructura octaédrica, de manera que uno de los átomos de Paladio (Pd4) se ubica por abajo de la lámina de GDY. En esta nueva geometría 5 Paladios interactúan directamente con la lámina, 3 de ellos ubicados en las esquinas de la región triangular (Pd4, Pd5 y Pd6), dos átomos en la cadena acetilénica (Pd1 y Pd3).

Las distancias entre los Paladios se encuentran en el rango de 2.645-2.946 Å. La longitud del enlace Pd-H está comprendida entre 1.681-1.738 Å. Estos dos áto-

mos de Hidrógeno se adsorben al sistema Pd<sub>6</sub>-GDY con una energía de 1.084 eV.

Adicionalmente se estudió la estabilidad de la geometría de este cluster en ausencia del Hidrógeno, adsorbiéndolo sobre el GDY, resultando en una E<sub>ads</sub> de 4.749 eV, siendo 0.045 eV más estable que la presentada hasta ahora (Figura 6).

El camino de difusión se ha calculado\* mediante el método NEB (Nudge Elastic Band). La transición entre estas dos configuraciones requiere una energía de tan solo 0.178 eV, siendo este un coste energético pequeño para el desplazamiento del cluster hacia el estado final (Figura 8).

\*El cálculo fue realizado por una de las tutoras, Estefanía Germán.

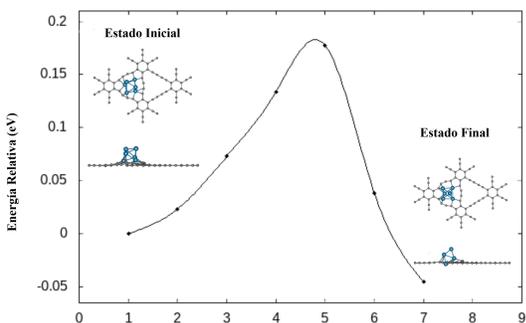


Figura 8: Curva NEB: Estado inicial y final del sistema Pd<sub>6</sub>-GDY.

Para el segundo sistema presentado (Figura 7c), la interacción del cluster con los Hidrógenos induce una transformación estructural, perdiendo la estructura octaédrica y al igual que la geometría anterior, 5 de los Paladios interactúan con la lámina, ubicándose Pd4, Pd5 y Pd6 en las esquinas del triángulo, todos ellos ubicados por encima de la lámina. Pd1 y Pd3 sobre la cadena acetilénica, mientras que el Pd2 se encuentra entre el Pd4 y Pd5 a distancia de 2.771 y 2.866 Å sobre estos.

Los dos Hidrógenos se ubican en aristas formando los enlaces Pd1-H-Pd2 y Pd2-H-Pd3, con distancia Pd-H en el rango de 1.694 - 1.875 Å. Para este sistema los Hidrógenos se adsorben con una energía de 1.375 eV, 2.5 veces más estable que la adsorción molecular y energéticamente más favorable que la adsorción en la configuración donde uno de los Paladios se sitúa ligeramente por abajo de la lámina (Figura 7b). Para este sistema también se estudió la estabilidad de la geometría del cluster sin los átomos de Hidrógeno, adsorbiéndose con 4.670 eV sobre el GDY, no superando las geometrías anteriormente reportadas.

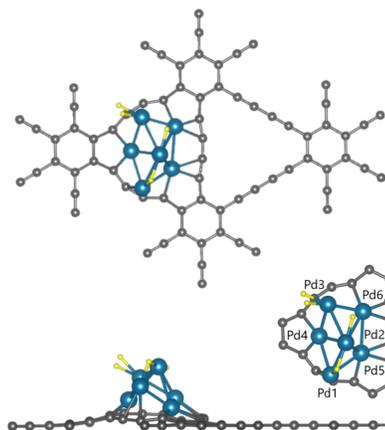
Una segunda molécula de Hidrógeno (Figura 9) fue adsorbida sobre la configuración que dió mínima energía en la adsorción de la primera molécula (Figura 7c) y al igual que ocurrió en la primera adsorción, se dieron cambios significativos en la geometría del cluster cuando el Hidrógeno se adsorbe de forma dissociada sobre las aristas, como se muestra en la Figura 9b.

Para la adsorción de la segunda molécula, dos casos fueron estudiados, la adsorción de una molécula de H<sub>2</sub> dissociada y la segunda molecular (Figura 9a) y el caso dos en el cual las dos moléculas se adsorben de forma dissociada sobre el cluster (Figura 9b).

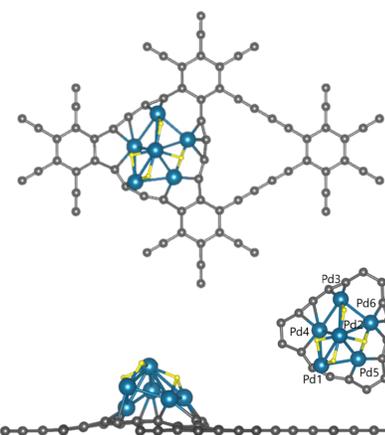
Para el caso de la segunda molécula de H<sub>2</sub> adsorbida de forma molecular, el cluster no sufre alteraciones importantes en su geometría, obteniendo la misma geometría que en la adsorción de la primera molécula. Esta adsorción igualmente fue estudiada sobre los diferentes átomos de Paladio del cluster, sin embargo la molécula

únicamente se adsorbe sobre los átomos nombrados como Pd1, Pd2 y Pd3 (Figura 9a), siendo la adsorción en la posición Pd3 la configuración que presentó mínima energía con  $E_{\text{ads}}$  de 0.374 eV, con una distancia H-H de 0.824 Å y Pd-H de 1.827 Å.

La adsorción de la segunda molécula dissociada forzó un desplazamiento del cluster, de modo que se mantienen 5 átomos de Pd interactuando con la lámina de GDY, pero en esta geometría 2 átomos se ubican en las esquinas del triángulo (Pd4 y Pd5) y 3 de ellos sobre las cadenas acetilénicas (Pd1, Pd3 y Pd6). Los dos átomos de Hidrógeno se ubican en las caras formadas por Pd1-Pd2-Pd4 y la cara Pd2-Pd5-Pd6. La segunda molécula dissociada se adsorbe con una energía de 0.697 eV, siendo favorable la adsorción dissociada respecto a la molecular, pero comparada a la energía con la que se adsorbe la primera molécula dissociada resultó ser más débil.



(a) Segunda molécula de H<sub>2</sub> adsorbida de forma molecular



(b) Segunda molécula de H<sub>2</sub> dissociada adsorbida en Aristas

Figura 9: Adsorción de la segunda molécula de H<sub>2</sub> sobre Pd<sub>6</sub>-GDY con una molécula de H<sub>2</sub> preadsorbida en forma dissociada.

En la tabla 2 se resumen los diferentes resultados obtenidos para la adsorción molecular y disociada de  $H_2$  sobre  $Pd_6$ -GDY.<sup>†</sup>

Sistema	$d_{H-H}$	$d_{Pd-H}$	$E_{ads}$	$E_{disp}$
$Pd_6$ -GDY	-	-	4.705	0.653
$H_2$ molecular	0.837	1.775	0.554	0.052
$H_2$ disociado	3.491	1.694-1.875	1.375	0.001
1 $H_2$ molecular, 1 $H_2$ disociado <sup>‡</sup>	0.824	1.827	0.374	0.056
2 $H_2$ disociados <sup>§</sup>	1.966-3.534	1.698-1.895	0.697	0.120

Tabla 2: Energías de adsorción en eV y distancias de enlace (Å) más relevantes de la adsorción molecular y disociada de Hidrógeno sobre el sistema  $Pd_6$ -GDY. Para los sistemas con 2 moléculas de  $H_2$ , la  $E_{ads}$  corresponde a la energía con la que se adsorbe la segunda molécula.

Continuando con el estudio de las propiedades electrónicas, en la Figura 10 se presentan las diferencias de las densidades electrónicas para estos sistemas. La Figura 10a muestra la  $\Delta\rho$  para el cluster de  $Pd_6$  adsorbido sobre el GDY, se puede observar un aumento en la densidad electrónica en la región comprendida entre los átomos de Paladio de la base y los carbonos enlazantes. Cuando la molécula de  $H_2$  es adsorbida hay una polarización de la densidad de electrones hacia el átomo de Paladio enlazado al  $H_2$  (Figura 10b).

Para el caso de la adsorción disociada, en la Figura 10c se observan dos regiones con acumulación de densidad de electrones alrededor de cada átomo de Hidrógeno y distribuida con los átomos de Paladio, notándose el comportamiento de tipo Hidruro.

En la Figura 11a se presenta la densidad de estados para el sistema  $Pd_6$ -GDY. Alrededor del nivel de Fermi se proyecta la contribución de los átomos de Paladio, notándose el solapamiento con los niveles del GDY entre -6.99 eV y 0 eV y entorno a -16 eV.

La DOS de la adsorción molecular de  $H_2$  se presenta en la Figura 11b, la región entre -7.93 eV y -7.65 eV corresponde a densidad de estados proyectada sobre los átomos de Hidrógeno. En esta región se puede apreciar la hibridación del enlace con el Paladio.

Para el caso de la adsorción disociada (Figura 11c) se observan dos regiones entre el solapamiento de los niveles del Hidrógeno y Paladio de -6.73 eV a -0.24 eV.

La adsorción de la segunda molécula de  $H_2$  con la adsorción molecular se presenta en la Figura 11d, la hibridación del enlace de esta molécula de  $H_2$  con el Paladio se observa entre -7.85 eV a -7.61 eV.

En cuanto a la segunda molécula de Hidrógeno adsorbida de forma disociativa sobre el cluster esta región estaría comprendida entre -7.14 eV y -5.32 eV como se

observa en la Figura 11e.

Los cinco sistemas presentan compensación de spin.

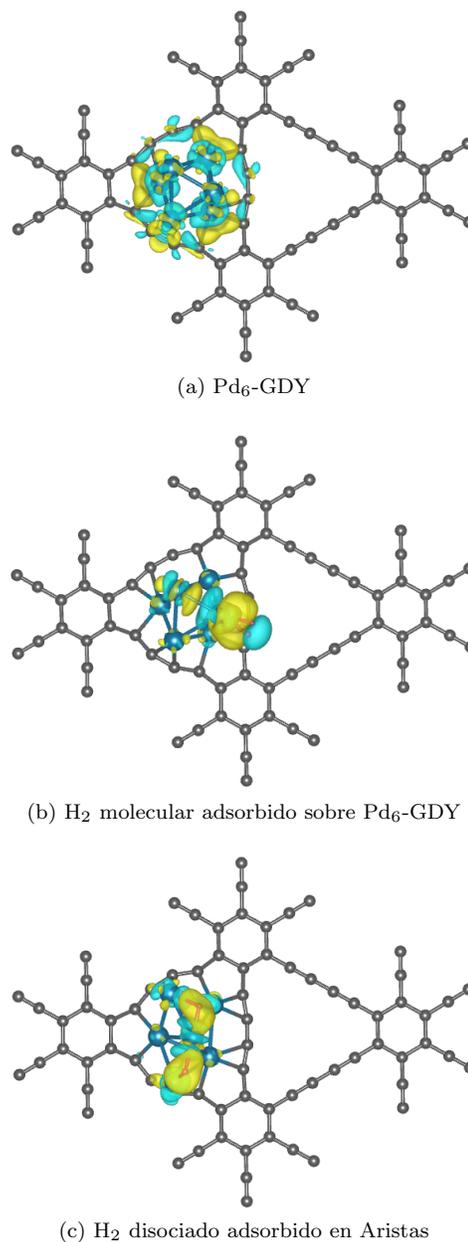


Figura 10: Diferencia de Densidades de carga de la adsorción de  $H_2$  sobre  $Pd_6$ -GDY, dadas por la ecuación 4 para la Figura 10a y ecuación 5 para las Figuras 10b y 10c.

<sup>†</sup>Solo las geometrías con mejor energía de adsorción son presentadas.

<sup>‡</sup>Mejor  $E_{ads}$  obtenida para la segunda adsorción molecular de  $H_2$ .

<sup>§</sup>Mejor  $E_{ads}$  obtenida para la segunda adsorción disociada de  $H_2$ .

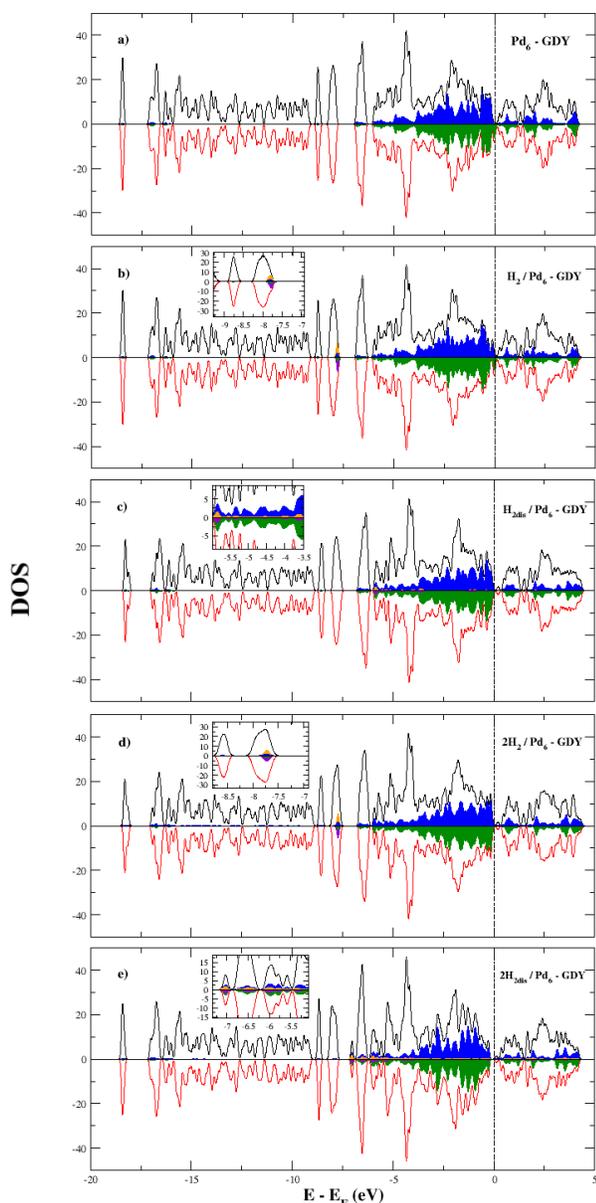


Figura 11: DOS de la adsorción de  $H_2$  sobre  $Pd_6$ -GDY. La región arriba de 0 representa spin up, abajo del 0 spin down. La proyección del Pd es representada por las áreas coloreadas en verde y azul. La contribución del Hidrógeno se representa en color violeta y naranja. La línea punteada indica el nivel de Fermi.

Una tercera molécula de  $H_2$  fue agregada sobre el cluster, sin embargo, para los casos estudiados los resultados nos indican que ya tenemos saturación y esta molécula no se adsorbe sobre el Paladio, obteniendo Energías de adsorción negativas de  $-0.189$  eV y  $-0.340$  eV.

Considerando la hipótesis de un mecanismo de Spill-over, estudiamos la adsorción de la tercera molécula disociada sobre aristas Pd-C, obteniendo la configuración mostrada en la Figura 12.

Como resultado, los átomos de Hidrógeno se enlazaron

directamente con los carbonos ( $C^3$ ) de la cadena acetilénica con una distancia de enlace C-H de  $1.093$  Å y  $1.094$  Å.

Esta molécula se adsorbe con una Energía de  $1.975$  eV, siendo superior a la Energía con la que se adsorbió la segunda molécula ( $0.697$  eV) e incluso superando la  $E_{ads}$  de la primera molécula ( $1.375$  eV).

Este resultado nos indica que el Hidrógeno que se disocia sobre el cluster de Paladio podría difundir hacia la lámina de GDY en donde se enlaza fuertemente a los carbonos de las cadenas acetilénicas. Este es el paso clave del mecanismo Spill-over que permitiría aumentar de forma significativa la cantidad de Hidrógeno adsorbido en la lámina.

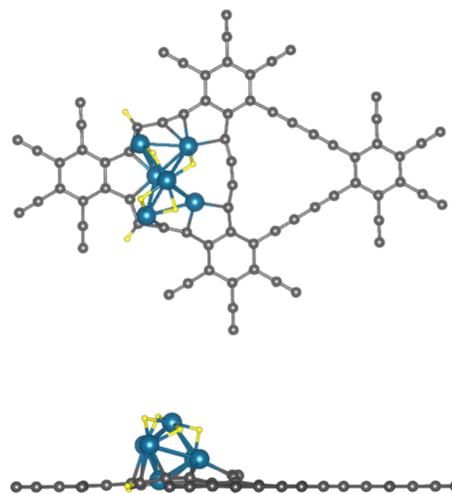


Figura 12: Adsorción de la tercera molécula de  $H_2$  sobre  $Pd_6$ -GDY

En la Figura 13 se presenta la diferencia de la densidad de carga para esta adsorción. Se pueden observar cuatro regiones con aumento en la densidad electrónica, correspondientes a los enlaces hidruro, H-Pd. En las cadenas acetilénicas se observa la hibridación del enlace del átomo de Hidrógeno con el Carbono  $C^3$ , presentando este enlace un comportamiento diferente a la redistribución de carga observada para el enlace del átomo de Hidrógeno con el Paladio.

Cuando el Hidrógeno se enlaza al Paladio hay un incremento en la densidad de carga alrededor del átomo de Hidrógeno, siendo esto característico de un enlace tipo Hidruro. Para el caso del Hidrógeno con el átomo de Carbono se tiene un enlace covalente con un aumento de la densidad electrónica entre estos átomos. La carga para este enlace C-H es proporcionada tanto por el Hidrógeno como por el Carbono, por lo que alrededor de ellos se observan regiones en las que disminuye la densidad electrónica.

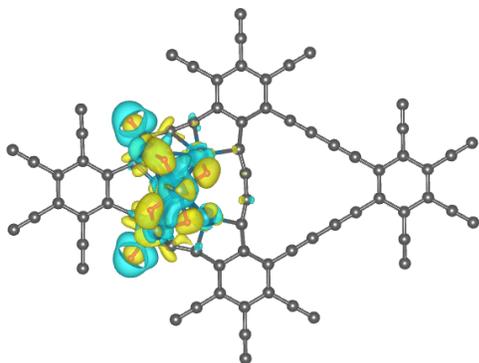


Figura 13: Diferencia de Densidades de carga de la adsorción de tres moléculas de H<sub>2</sub> sobre Pd<sub>6</sub>-GDY.

En cuanto a la densidad de estados para esta configuración, en la Figura 14 en la proyección de estados sobre los átomos de Hidrógeno en la región entorno -6.9 eV y -3 eV se observa la hibridación del enlace con los átomos de Paladio, luego una segunda región comprendida entre -8.8 eV y -7.7 eV de la hibridación del enlace tipo C-H.

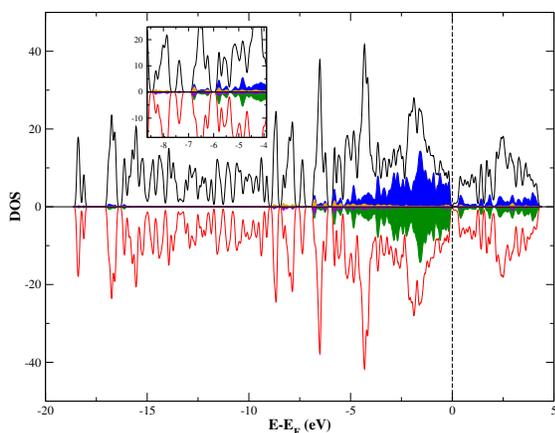


Figura 14: DOS de la adsorción de tres moléculas de Hidrógeno sobre Pd<sub>6</sub>-GDY.

Además de los mecanismos de adsorción de H<sub>2</sub> que fueron estudiados en este trabajo, la adsorción de Hidrógeno molecular también sería posible sobre el cluster de Paladio presaturado con dos moléculas de Hidrógeno disociado. Este mecanismo se ha visto favorable para el caso de la adsorción de Hidrógeno en Pd<sub>6</sub> sobre una vacante de Grafeno,<sup>9</sup> aumentando la capacidad de adsorción de Hidrógeno del cluster.

#### 4. Conclusiones

Se ha estudiado, mediante simulaciones basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad, la adsorción de Hidrógeno sobre clusters de Paladio soportados sobre

una lámina de Grafdiino. Hemos encontrado que la adsorción disociativa de Hidrógeno es energéticamente favorable respecto a la adsorción molecular, esta interacción del sistema Pd<sub>6</sub>-GDY con los átomos de Hidrógeno induce transformaciones estructurales en el cluster. La saturación del cluster se logró con 2 moléculas de Hidrógeno, no siendo posible la adsorción de una tercera molécula H<sub>2</sub> disociado sobre el cluster de Pd<sub>6</sub> soportado sobre la lámina de GDY, no obstante un resultado de mucha relevancia de este trabajo es que se ha detectado un posible mecanismo de Spill-over, logrando adsorber una tercera molécula de Hidrógeno directamente sobre la lámina de Grafdiino, lo que nos lleva a concluir que este mecanismo podría ocurrir, sin embargo más casos deberán ser estudiados para verificar la validez de este resultado.

#### 5. Agradecimientos

Agradecemos las facilidades computacionales aportadas por el Centro de Procesos de Datos del Parque Científico de la Universidad de Valladolid y un agradecimiento especial a Estefanía Germán y María José López por todo el apoyo y asesoría brindada durante esta investigación.

#### Referencias

- [1] Marbán, G., & Valdés-Solís, T. Towards the hydrogen economy? *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007**, 32(12), 1625–1637. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.12.017
- [2] Butler, M. S., Moran, C. W., Sunderland, P. B., & Axelbaum, R. L. Limits for hydrogen leaks that can support stable flames. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34(12), 5174–5182. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.04.012
- [3] Srinivasu, K., Ghosh, S. K., Das, R., Giri, S., & Chattaraj, P. K. Theoretical investigation of hydrogen adsorption in all-metal aromatic clusters. *RSC Advances* **2012**, 2(7), 2914. doi:10.1039/c2ra00643j
- [4] Liu, E., Gao, Y., Zhao, N., Li, J., He, C., & Shi, C. Adsorption of hydrogen atoms on graphene with TiO<sub>2</sub> decoration. *Journal of Applied Physics* **2013**, 113(15), 153708. doi:10.1063/1.4802445
- [5] Lu, J., Guo, Y., Zhang, Y., & Cao, J. Li decorated 6,6,12-graphyne: A new star for hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39(30), 17112–17117. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.066

- [6] Kumar, R. M., Sundar, J. V., & Subramanian, V. Improving the hydrogen storage capacity of metal organic framework by chemical functionalization. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37(21), 16070–16077.  
[doi:10.1016/j.ijhydene.2012.08.052](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.052)
- [7] Krishnakumar, M., & Ramaprabhu, S. Palladium dispersed multiwalled carbon nanotube based hydrogen sensor for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32(13), 2518–2526.  
[doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.015](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.015)
- [8] Blanco-Rey, M., Juaristi, J. I., Alducin, M., López, M. J., & Alonso, J. A. Is Spillover Relevant for Hydrogen Adsorption and Storage in Porous Carbons Doped with Palladium Nanoparticles? *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120(31), 17357–17364.  
[doi:10.1021/acs.jpcc.6b04006](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04006)
- [9] Alejandra Granja-DelRío, Maite Alducin, J. Iñaki Juaristi, María J. López, & Julio A. Alonso. Absence of spillover of hydrogen adsorbed on small palladium clusters anchored to graphene vacancies. *Applied Surface Science* **2021**, 548, 149270.  
[doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149835](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149835)
- [10] Fang, J., Levchenko, I., Lu, X., Mariotti, D., & Ostrikov, K. (Ken). Hierarchical bi-dimensional alumina/palladium nanowire nano-architectures for hydrogen detection, storage and controlled release. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40(18), 6165–6172.  
[doi:10.1016/j.ijhydene.2015.02.134](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.134)
- [11] Cabria, I., López, M. J., Fraile, S., Alonso, J. A. Adsorption and Dissociation of Molecular Hydrogen on Palladium Clusters Supported on Graphene, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116(40), 21179–21189.  
[doi:10.1021/jp305635w](https://doi.org/10.1021/jp305635w)
- [12] López-Corral, I., Germán, E., Juan, A., Volpe, M. A., Brizuela, G. P. DFT Study of Hydrogen Adsorption on Palladium Decorated Graphene, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115(10), 4315–4323.  
[doi:10.1021/jp110067w](https://doi.org/10.1021/jp110067w)
- [13] López-Corral, I., de Celis, J., Juan, A., & Irigoyen, B. DFT study of H<sub>2</sub> adsorption on Pd-decorated single walled carbon nanotubes with C-vacancies. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37(13), 10156–10164.  
[doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.073](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.073)
- [14] Gao, X., Liu, H., Wang, D., Zhang, J. Graphdiyne: synthesis, properties, and applications, *Chem Soc Rev* **2019**.  
[doi: 10.1039/c8cs00773j](https://doi.org/10.1039/c8cs00773j)
- [15] Du, Y., Zhou, W., Gao, J., Pan, X., & Li, Y. Fundament and Application of Graphdiyne in Electrochemical Energy. *Accounts of Chemical Research* **2020**.  
[doi:10.1021/acs.accounts.9b00558](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00558)
- [16] A. Seif, M. J. Lopez, J. A. Alonso. Adsorption and growth of palladium clusters on graphdiyne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 19094.  
[doi:10.1039/c7cp03263c](https://doi.org/10.1039/c7cp03263c)
- [17] Kohn, W., Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* **1965**, 140(4A), A1133–A1138.  
[doi:10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133)
- [18] Quantum Espresso,  
<https://www.quantum-espresso.org/project/manifesto>
- [19] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, 77(18), 3865–3868.  
[doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865)
- [20] Lorenzo Paulatto. Pseudopotencial H.pbe-kjpaw\_psl.1.0.0.UPF.  
<https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/pslibrary/h>
- [21] A. Dal Corso. Pseudopotencial C.pbe-nkjpaw\_psl.1.0.0.UPF.  
<https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/pslibrary/c>
- [22] A. Dal Corso. Pseudopotencial Pd.pbe-nkjpaw\_psl.1.0.0.UPF  
<https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/pslibrary/pd>
- [23] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, 132(15), 154104.  
[doi:10.1063/1.3382344](https://doi.org/10.1063/1.3382344)
- [24] Goerigk, L. A Comprehensive Overview of the DFT-D3 London-Dispersion Correction. *Non-Covalent Interactions in Quantum Chemistry and Physics* **2017**, 195–219.  
[doi:10.1016/b978-0-12-809835-6.00007-4](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809835-6.00007-4)
- [25] Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 113(22), 9901–9904.  
[doi:10.1063/1.1329672](https://doi.org/10.1063/1.1329672)
- [26] Narita, N., Nagai, S., Suzuki, S., Nakao, K. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family. *Physical Review B* **1998**, 58(16), 11009–11014.  
[doi:10.1103/physrevb.58.11009](https://doi.org/10.1103/physrevb.58.11009)

[27] Estefanía German, Ana Alvarez-Yenes, Julio A. Alonso, María J. Lopez. Adsorption of transition metal clusters on Boron-graphdiyne, *Applied Surface Science* **2021**, 0169-4332.  
[doi:10.1016/j.apsusc.2021.149270](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149270)

[28] María J. López, Iván Cabria, and Julio A. Alonso. Palladium Clusters Anchored on Graphene Vacancies and Their Effect on the Reversible Adsorption of Hydrogen, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 10, 5081–5090.  
[doi:10.1021/jp410262t](https://doi.org/10.1021/jp410262t)