



---

**Universidad de Valladolid**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

**Grado en Física**

**SIMULACIONES DE LA ADSORCIÓN Y DISOCIACIÓN DEL AGUA  
EN CATALIZADORES DE CLÚSTER ÚNICO DE COBALTO  
SOPORTADOS EN MATERIALES LAMINARES**

**Autor/a: Rodrigo Ruiz Aguilar  
Tutor/es/as: Estefanía Germán Gorosito y  
María José López Santodomingo**

**2024**



## - Índice

1. Introducción -----	3
1.1 Producción de Hidrógeno -----	3
1.2 Co <sub>6</sub> BGDY -----	5
1.3 Objetivos -----	6
2. Metodología -----	6
2.1 Teoría del Funcional de la Densidad -----	8
2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham -----	9
2.3 Método de las superceldas -----	11
2.3 Especificaciones del Código -----	11
3. Resultados -----	12
3.1 Adsorción de una molécula de H <sub>2</sub> O -----	14
3.2 Adsorción de OH + H -----	20
3.3 Adsorción de dos moléculas de H <sub>2</sub> O -----	23
3.4 Adsorción de una molécula de agua molecular y una molécula de agua disociada -----	28
4. Conclusiones -----	31
5. Referencias -----	31

## - Lista de Acrónimos

BOA: *Born-Oppenheimer Approximation* o Aproximación de Born-Oppenheimer.

BGDY: Borón-grafdiíno.

DFT: *Density Functional Theory* o Teoría del Funcional de la Densidad.

GS: *Ground State* o Estado Fundamental.



## - Índice de tablas y figuras

Figura 1: Lámina y celdilla unidades BGDY -----	5
Figura 2: Lámina de Co <sub>6</sub> BGDY -----	6
Figura 3: Celdilla unidad de Co <sub>6</sub> BGDY -----	13
Figura 4: Sistema de numeración de los átomos de Cobalto -----	14
Figura 5: Estructuras más estables para la adsorción de una molécula de H <sub>2</sub> O ----	15-16
Figura 6: $\Delta\rho_{el}$ para la adsorción de una molécula de H <sub>2</sub> O -----	17
Figura 7: Densidad de espín para la adsorción de una molécula de H <sub>2</sub> O -----	18
Figura 8: Densidad de estados del H <sub>2</sub> O@Co <sub>6</sub> BGDY -----	19
Figura 9: Densidad de estados del Co <sub>6</sub> BGDY -----	19
Figura 10: Densidad de estados del H <sub>2</sub> O -----	20
Figura 11: Estructura más estable de (OH+H)@Co <sub>6</sub> BGDY -----	21
Figura 12: $\Delta\rho_{el}$ para la estructura de (OH+H)@Co <sub>6</sub> BGDY -----	22
Figura 13: Densidad de estados para el (OH+H)@Co <sub>6</sub> BGDY -----	23
Figura 14: Estructura más estable de 2H <sub>2</sub> O@Co <sub>6</sub> BGDY -----	24
Figura 15: 2H <sub>2</sub> O@Co <sub>6</sub> BGDY con las dos moléculas adsorbidas sobre el clúster --	24
Figura 16: 2H <sub>2</sub> O@Co <sub>6</sub> BGDY con las dos moléculas adsorbidas sobre el Co-4 ----	24
Figura 17: $\Delta\rho_{el}$ de la configuración más estable del 2H <sub>2</sub> O@Co <sub>6</sub> BGDY -----	26
Figura 18: DOS de la configuración más estable del 2H <sub>2</sub> O@Co <sub>6</sub> BGDY -----	27
Figura 19: DOS del 2H <sub>2</sub> O@Co <sub>6</sub> BGDY con las dos moléculas en el clúster -----	27
Figura 20: Estructura más estable para la absorción de H <sub>2</sub> O + OH + H -----	28
Figura 21: $\Delta\rho_{el}$ para la adsorción de H <sub>2</sub> O + OH + H -----	29
Figura 22: DOS para la adsorción de H <sub>2</sub> O + OH + H -----	30
Tabla 1: Vectores reticulares de la red de BGDY -----	7
Tabla 2: Energías de adsorción para las estructuras H <sub>2</sub> O@Co <sub>6</sub> BGDY -----	14
Tabla 3: Comparación entre puentes de Hidrógeno -----	24
Tabla 4: E <sub>ad</sub> y distancias de enlace para (H <sub>2</sub> O + OH + H)@Co <sub>6</sub> BGDY -----	29



## KEYWORDS

*Hydrogen Production*

*Green Hydrogen*

*Water Splitting*

*Nanocatalysis*

*Density Functional Theory*

## ABSTRACT

Hydrogen is taking an increasingly relevant role as a low-impact environmental alternative to energy transport and storage as fuel. The least contaminant way to produce  $H_2$  is water splitting, but the reaction's efficiency and rates are yet to be improved for its broad-scale application. Transition metals are being researched as possible catalysts for this reaction, and this work focuses on the water adsorption capabilities by  $Co_6$  nanoparticles supported on Boron-graphdiyne sheets via numerical methods based on the Density Functional Theory (DFT). Water has been found able to bind any off the six Co atoms of the cluster, which has proved being able to adsorb two water molecules simultaneously, number required to produce  $H_2$  and  $O_2$ . To develop this research Computational Physics techniques, Quantum Mechanics, Atomic Physics and Solid-State Physics concepts have been crucial, and results have been compared with those obtained experimentally in other Thermodynamics articles.

El hidrógeno está cobrando un papel cada vez más relevante como una alternativa de bajo impacto medioambiental para almacenar y transportar energía en forma de combustible. La forma menos contaminante de producir  $H_2$  es mediante la disociación del agua, sin embargo, el ritmo y la eficiencia de la reacción aún deben ser mejorados para su aplicación a gran escala. Se están investigando metales de transición como posibles catalizadores para este proceso y en este trabajo se estudia la estabilidad de la adsorción de moléculas de agua por nanopartículas de  $Co_6$  soportadas en láminas de Boro-grafdiño mediante métodos numéricos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. Se ha encontrado que el agua puede adsorberse sobre cualquiera de los átomos de Co que forman el agregado, y que este puede adsorber dos moléculas simultáneamente, cantidad necesaria para la producción de  $H_2$  y  $O_2$ . Para llevar a cabo este estudio han sido necesarias técnicas de Física Computacional, conceptos de Mecánica Cuántica, Física Atómica y Física del Estado Sólido, y se han comparado algunos resultados con los obtenidos experimentalmente.

# 1. Introducción

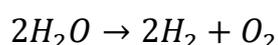
## 1.1 Producción de Hidrógeno

Uno de los mayores problemas que se presentan en la transición a energías renovables como la energía solar y la eólica es su dependencia con el clima y la incapacidad de generar energía a demanda. La tecnología de almacenamiento de hidrógeno <sup>[1]</sup> se está investigando como una solución a este problema, permitiendo almacenar la energía en momentos de alta producción para utilizarla más adelante. Sin embargo, actualmente la mayor parte del hidrógeno producido se extrae de hidrocarburos <sup>[2-3]</sup>, principalmente metano que libera monóxido y dióxido de carbono a la atmósfera. Dado que el



propósito de la transición a energías renovables es reducir el impacto medioambiental del sector energético y la dependencia de los hidrocarburos, para que la tecnología de almacenamiento de hidrógeno cumpla con estas condiciones es necesario producir  $H_2$  de una manera menos contaminante.

La electrólisis del agua se ha establecido como la opción más interesante debido a la abundancia de agua en la Tierra, la capacidad de extraer grandes cantidades de Hidrógeno y la antigüedad de la técnica, conocida desde el siglo XIX <sup>[3]</sup>, pero aún requiere de avances para su aplicación a una escala global. La producción de hidrógeno a partir del agua requiere la disociación de las moléculas de agua en sus constituyentes.



Este proceso de disociación es energéticamente desfavorable, y en condiciones normales de presión y temperatura la energía de disociación <sup>[4]</sup> que hay que aportar a las dos moléculas de agua para llevar a cabo esta reacción es de 4,92 eV o 475 kJ/mol. La reacción se produce en 4 pasos, por lo que el mínimo potencial teórico al que hay que someter al sistema en todos los pasos para disociar las moléculas de agua es de 4,92/4 o 1,23 V <sup>[5]</sup>, y todo voltaje necesario por encima de este valor se llama sobrepotencial. Se están investigando distintos catalizadores capaces de reducir el sobrepotencial con el objetivo de abaratar los costes de producción. Se han encontrado catalizadores basados en el platino capaces de reducir el sobrepotencial a valores prácticamente nulos, pero debido a la escasez y el coste del material se está investigando la viabilidad de catalizadores basados en otros metales de transición. Los nanocatalizadores muestran potencial debido al *quantum size effect*, o efecto de tamaño cuántico, que discretiza los niveles energéticos de un material al reducir su tamaño en alguna dimensión al orden de nanómetros o menor. Esto resulta en unas mejores propiedades de oxidación y reducción <sup>[6]</sup>, además de que al reducir el tamaño de la pieza catalizadora aumenta la relación entre la superficie activa y el volumen del catalizador. Al utilizar nanopartículas como catalizadores es necesario acoplarlas a un soporte adecuado donde se mantengan fijas, y que no disminuya las propiedades reactivas del catalizador. Los soportes basados en Carbono, bien en forma de materiales laminares, nanotubos o fullerenos cuentan con buenas propiedades electrónicas, así como estabilidad química y elevada superficie libre para adsorber nanopartículas. En este trabajo se estudian las capacidades de nanopartículas de Cobalto-6 soportadas en Boro-grafdiño, un material laminar de la familia del grafeno, para adsorber y reaccionar con el agua, con el fin de comprobar si puede ser un catalizador útil para su disociación.

## 1.2 Co<sub>6</sub>BGDY

El Boro-grafdiño es un material bidimensional formado por cadenas de cuatro átomos de Carbono que forman los lados de un hexágono de 11,88 Å de distancia entre lados opuestos. Estas cadenas están unidas por átomos de Boro en sus vértices, y entre dos vértices opuestos hay 13,72 Å de distancia. Su celdilla unidad es de tipo hexagonal y se puede ver en la figura 1, representados los átomos de Boro de color verde y los de Carbono de color marrón. Ha sido recientemente sintetizado y muestra buenas propiedades de transporte <sup>[7]</sup>, así como afinidad por adsorber distintos metales alcalinos y de transición <sup>[7-9]</sup>, entre ellos el Cobalto <sup>[9]</sup>. Otros metales de transición han pasado por un exhaustivo estudio <sup>[8]</sup> como potenciales catalizadores para la disociación del agua en distintos soportes. El Cobalto también ha sido estudiado como posible catalizador para esta reacción de diversas maneras por ejemplo, en forma de láminas combinado con distintos metales <sup>[10]</sup>.

Se ha elegido el Cobalto como potencial catalizador a estudiar debido a su reactividad con el agua y el hidrógeno <sup>[11-12]</sup>. El clúster de Cobalto-6 está formado por seis átomos de Cobalto en forma de octaedro. El estudio parte del Co<sub>6</sub>BGDY en su forma más estable, representada en la figura 2, de color azul los átomos de Cobalto. Dado que la lámina es una estructura periódica en el espacio la podemos describir matemáticamente con el concepto de celdilla unidad de Física del Estado Sólido. La distribución de los átomos que componen la celdilla unidad tras dopar el BGDY con Co<sub>6</sub> fue optimizada previamente, así como el tamaño y forma de la celda. Esta estructura ha sido el punto de partida para este trabajo y sobre la que se lleva a cabo el estudio.

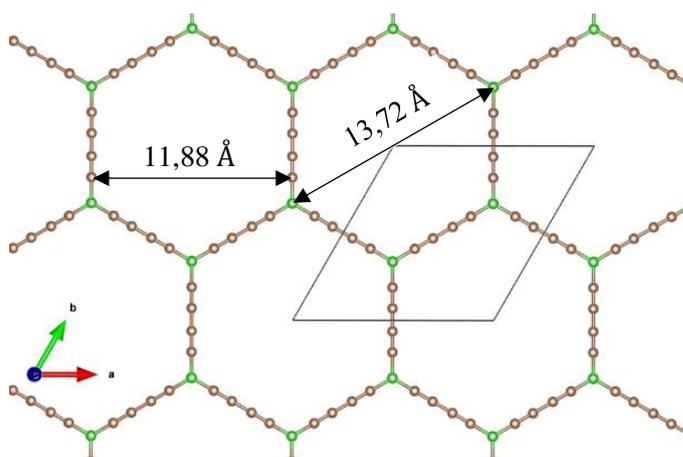


Figura 1a: Lámina de Boro-grafdiño con la celdilla unidad recuadrada.

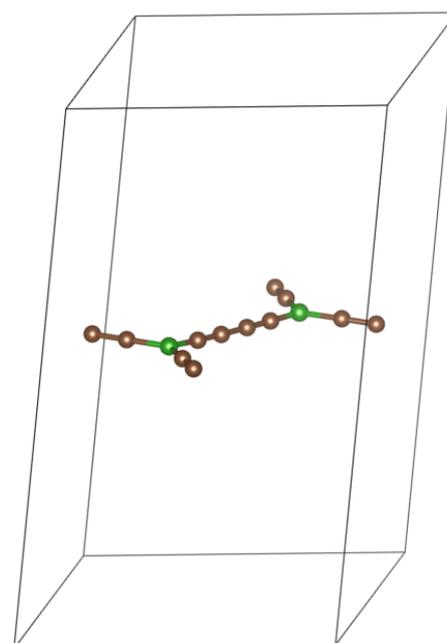


Figura 1b: Vista lateral de la celdilla unidad del Boro-grafdiño

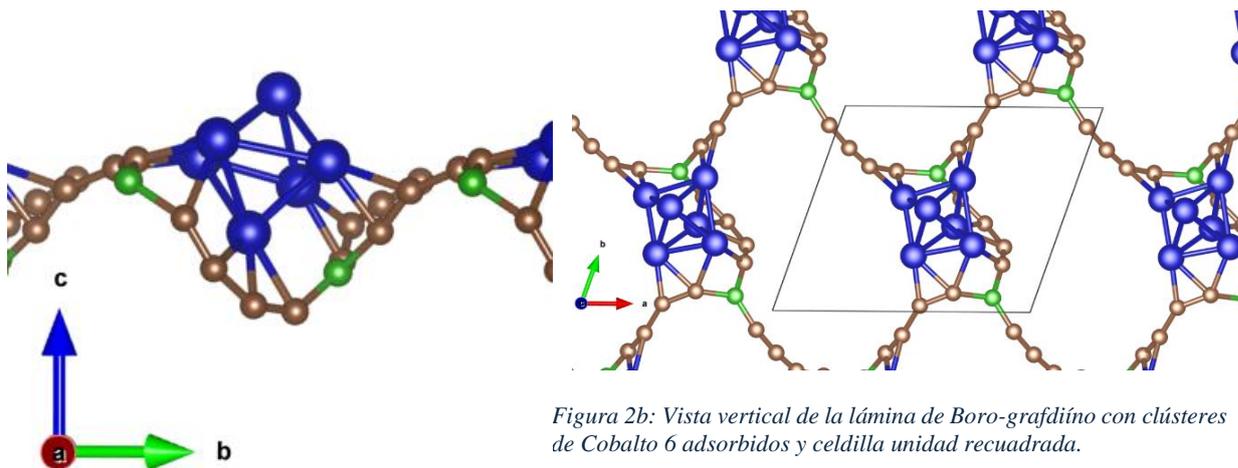


Figura 2a: Vista lateral de la celda de  $Co_6@BGDY$

Figura 2b: Vista vertical de la lámina de Boro-grafdiño con clústeres de Cobalto 6 adsorbidos y celdilla unidad recuadrada.

### 1.3 Objetivos

Estudiar la estabilidad de la adsorción de agua en forma molecular y disociada a una nanopartícula de Cobalto-6, así como los posibles sitios de adsorción para las moléculas de agua. Comprobar si el clúster de Cobalto puede adsorber al menos dos moléculas de agua, que es el mínimo de moléculas necesario para disociar ésta en Hidrógeno y Oxígeno. El estudio se llevará a cabo mediante el cálculo de la energía de adsorción de la(s) molécula(s) de agua, densidad electrónica y densidad de espín. La partícula de Cobalto estará soportada sobre BGDY, un material bidimensional periódico, por lo que describiremos el sistema  $Co_6BGDY$  según su celdilla unidad. La celdilla unidad del  $Co_6BGDY$  cuenta con 20 átomos, por lo que abordaremos este problema mecánico-cuántico de interacciones atómicas mediante técnicas de Física Computacional apoyándonos en la DFT.

## 2. Metodología

Empezamos describiendo matemáticamente el sistema de estudio. El BGDY es un material laminar cristalino, lo que quiere decir que tiene una estructura periódica y puntos completamente equivalentes. La mínima superficie de material que podemos elegir y repetir infinitamente para reconstruir la lámina entera se denomina celdilla unidad, y contiene toda la información del sistema. Podemos dar esta celdilla unidad como dos vectores reticulares, que conectan dos puntos completamente equivalentes del material, el ángulo que forman entre sí y la posición que ocupan los 2 átomos de Boro y 12 átomos de Carbono dentro de la celdilla.

Dopamos la lámina con nanopartículas de Cobalto-6, compuestas de 6 átomos de Cobalto en forma de un octaedro regular. El sistema  $\text{Co}_6\text{@BGDY}$  tiene una nueva distribución de átomos tridimensional, a la que le corresponde una nueva celdilla unidad. Esta configuración fue encontrada previamente por el grupo de Física de Nanoestructuras y es sobre la que llevaremos a cabo el estudio de la adsorción de agua.

En la tabla 1 registramos la longitud de los vectores reticulares de BGDY y  $\text{Co}_6\text{BGDY}$ , cuya estructura queda descrita por una red hexagonal y monoclinica respectivamente, así como el ángulo que forman los vectores reticulares  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ . Para el  $\text{Co}_6\text{BGDY}$  necesitamos un tercer vector reticular al que llamamos  $\vec{c}$ , ortogonal a la lámina, que es perpendicular a los vectores  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ . Vemos que al adsorber el clúster de Cobalto la lámina se curva para envolverlo, reduciendo la longitud de los vectores  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ .

Dado que queremos realizar el estudio de una lámina aislada elegimos una longitud del vector  $\vec{c}$  suficientemente grande como para que dos láminas contiguas no interactúen entre sí. Por su parte, el clúster de Cobalto sufre también deformaciones menores, aunque mantiene su estructura original. Inicialmente la distancia entre átomos contiguos del plano ecuatorial del octaedro regular es igual a 2,27 Å. Tras ser adsorbido, se observa cómo uno de los átomos se aleja un poco del centro del octaedro, llegando a tener una distancia de 2,5 Å. La longitud del clúster en la dirección perpendicular a la lámina apenas se ve afectada, aumentando de 3,2 a 3,3 Å.

	BGDY	$\text{Co}_6\text{BGDY}$
$\vec{a} / \text{Å}$	11,88	8,08
$\vec{b} / \text{Å}$	11,88	9,54
$\alpha (\vec{a}, \vec{b})$	60°	71°

Tabla 1: Longitud de los vectores reticulares de las redes de BGDY y  $\text{Co}_6\text{BGDY}$  y ángulo entre los vectores paralelos a la dirección de la celdilla

Se va a llevar a cabo un estudio mecánico-cuántico del sistema sistema, por lo que se extraerá información de la función de onda que lo describe. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1) de un sistema de N electrones y M núcleos queda dada en la ecuación (2).

$$H\Psi = \varepsilon\Psi \quad (1a)$$

$$H = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (1b)$$

Siendo H el Hamiltoniano del sistema,  $\varepsilon$  la energía del sistema de estudio,  $\nabla^2$  el operador laplaciano y V el potencial. Haremos uso de la Aproximación de Born-Oppenheimer (BOA).

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{q=1}^N \nabla_q^2 + \sum_{q=1}^N \sum_{j=1}^M V(\vec{r}_q, \vec{R}_j) + \sum_{q=1}^N \sum_{p<q} V'(\vec{r}_p, \vec{r}_q) \quad (2)$$

Donde  $\hbar$  es la constante de Planck dividida entre  $2\pi$ ,  $m_e$  la masa del electrón,  $V$  el potencial de interacción atractiva electrón-núcleo, que depende de las posiciones del electrón y el núcleo y  $V'$  el potencial de repulsión electrón-electrón, que depende de las posiciones de los 2 electrones.

La BOA propone que los núcleos atómicos, de masa mucho mayor que los electrones, se mueven de manera adiabática respecto a estos últimos. Debido a esto, la posición de los núcleos se puede tratar como un parámetro constante en los términos electrónicos del Hamiltoniano. Sin embargo, la función de onda que podemos calcular resolviendo la ecuación de Schrödinger con este Hamiltoniano simplificado depende de la posición de los  $N$  electrones, y por ende es un problema de  $3N$  dimensiones difícil de tratar. Resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de muchos cuerpos (20 núcleos del catalizador + 3 del agua + sus electrones) es analíticamente imposible, por lo que utilizaremos la Teoría del Funcional de la Densidad o DFT.

## 2.1 Teoría del Funcional de la Densidad

La DFT es una teoría dentro del marco de la mecánica cuántica, que utiliza su formalismo y se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn, los cuáles enuncian:

- 1) La energía del estado fundamental (GS) es un funcional de la densidad electrónica  $n(\vec{r})$
- 2) La densidad electrónica del sistema  $n(\vec{r})$  es única y aquella que minimiza este funcional,  $E[n(\vec{r})]$ .

Definimos  $n(\vec{r})$  la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en el punto  $\vec{r}$ ,

$$n(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \quad (3)$$

De esta manera reducimos la dimensión del problema a 3.

El primer teorema nos asegura la existencia del funcional pero no aporta ninguna información sobre su forma, por lo que existen distintos modelos, aproximaciones y propuestas para la forma del funcional que intentan describir todos los efectos que no son atracción y repulsión coulombianas, como las correlaciones entre electrones. Estas aproximaciones se incluyen en un término llamado funcional de intercambio-correlación y aunque no se conoce la forma exacta del funcional, con el tiempo se han ido desarrollando modelos con resultados cada vez más precisos. El segundo teorema nos dice cómo encontrar la densidad electrónica real del sistema. Si encontramos la densidad electrónica que minimiza el funcional tenemos asegurado que esa es la densidad electrónica real del sistema, y si

tenemos la densidad electrónica del sistema, podemos calcular la energía del estado fundamental introduciéndola en el funcional. El problema se reduce pues a encontrar esta densidad electrónica. Para calcular la densidad electrónica del sistema utilizaremos las ecuaciones de Kohn-Sham, un sistema de ecuaciones análogas a la ecuación de Schrödinger pero que trabajan con un sistema ficticio de electrones no interactuantes. Aunque no exista tal sistema está demostrado que la solución de esta ecuación da lugar a la misma distribución de densidad electrónica que la ecuación de Schrödinger.

## 2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Para calcular la densidad electrónica definimos un conjunto de  $N$  electrones ficticios que cumplen con las ecuaciones de Kohn-Sham (3)

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (4)$$

Siendo  $V(\vec{r})$  el potencial electrostático de los núcleos,  $V_H(\vec{r})$  el potencial de Hartree, que da cuenta de la repulsión electrón-electrón,  $V_{XC}$  el término de intercambio-correlación,  $\varepsilon_i$  la energía asociada a la función de onda  $\Psi_i$  y trabajando en el sistema de unidades en el que  $\hbar = 1$ ,  $m_e$  (la masa del electrón) = 1. El potencial de Hartree se calcula según la ecuación (5)

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (5)$$

El potencial de Hartree introduce autointeracción al tener en cuenta al propio electrón en el cálculo de la densidad electrónica que produce la repulsión. Esto se corrige en el término de intercambio-correlación, en el que también se incluyen las distintas aproximaciones y modelos representativos de otros efectos de *many-body* (muchos cuerpos) de los que no dan cuenta los términos anteriores. Entre las aproximaciones que tomamos en este trabajo se encuentra la Aproximación del Gradiente Generalizado, que propone que el funcional depende no solo de la densidad electrónica sino también de su gradiente, dando cuenta de inhomogeneidades de la densidad electrónica. También hacemos uso de pseudopotenciales <sup>[14]</sup>, que reducen el cálculo electrónico a los electrones de valencia de cada elemento, considerando que los electrones más internos o *de core* sufren perturbaciones despreciables debido a las interacciones que se producen entre distintos átomos de la lámina. A pesar de que se asuma constante el estado de estos electrones más internos se tiene en su presencia y el efecto que tienen sobre los electrones de valencia sobre los que se realizan los cálculos. Dado que los electrones de valencia solo se encuentran en las capas ocupadas más externas del átomo, de un cierto  $r_0$  en adelante replican con exactitud la forma del potencial al que se ve sometido el electrón, mientras que por debajo de  $r_0$  lo simplifica ignorando las condiciones de ortogonalidad con los electrones de core.

El proceso de cálculo seguido para hallar la densidad electrónica del sistema es el siguiente:

- 1) Proponemos un estado inicial para el sistema de electrones no interactuantes y separable, y calculamos su densidad electrónica según:

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (6)$$

- 2) Con la densidad electrónica inicial, calculamos el término de Hartree y el término de intercambio-correlación, por lo que tenemos todos los términos del funcional y podemos calcular la energía del sistema.
- 3) Resolvemos la ecuación de Kohn-Sham (4) con estos términos, obteniendo nuevas funciones de onda para cada electrón.
- 4) Calculamos la densidad electrónica con estas nuevas funciones de onda y repetimos el paso 2. Comparamos la energía calculada en el paso 2 con esta, y si no son idénticas, mezclamos las densidades electrónicas de ambos pasos y repetimos los pasos 2 y 3. Este proceso se repite hasta alcanzar la autoconsistencia. La mezcla se da según:

$$n'_i = (1 - \beta)n_i + \beta n_{i+1} \quad (7)$$

Con  $\beta \in (0,1)$  Esto ayuda a que el cálculo converja de manera más rápida, realizando pequeños avances en la dirección que minimiza la energía sin pasarse de largo.

Sobre este ciclo hay otro que comprueba si los núcleos se encuentran en una posición estable una vez que se ha obtenido una densidad electrónica autoconsistente. Este orden sigue la BOA dado que suponemos el movimiento de los núcleos adiabático respecto al de los electrones, estos últimos se adaptan instantáneamente a una distribución estable gobernada por las posiciones de los núcleos.

El ciclo total consistiría en, con la Aproximación de Born-Oppenheimer separar el Hamiltoniano en términos nucleares y electrónicos, con la DFT calcular la densidad electrónica más estable y con esa distribución electrónica calcular las fuerzas a las que están sometidos los núcleos. Si hay fuerzas, los núcleos son desplazados ligeramente en la dirección que éstas indiquen. Si las fuerzas son nulas se ha llegado a un punto de estabilidad.

## 2.3 Método de las superceldas

Tener el sistema descrito en términos de su red nos permite aplicar el método de las superceldas, que consiste en repetir una gran cantidad de veces la celdilla unidad e imponer condiciones de contorno periódicas para replicar las condiciones en las que se encuentra una lámina de tamaño macroscópico, reduciendo al mínimo posible los efectos de borde. Una vez hecho esto, si calculamos lo que pasa en una celdilla podremos utilizar nuestros resultados a toda la lámina por simetría.

La energía final del sistema dependerá tanto de la posición de los núcleos como de la distribución de densidad electrónica en el espacio. Dada la periodicidad del sistema podemos apoyarnos en el teorema de Bloch para conocer la forma de la función de onda del sistema de electrones, que cumplirá:

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (8a)$$

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R}) \quad (8b)$$

Siendo  $\Psi$  la función de onda de los electrones,  $\vec{k}$  el vector de onda,  $i$  la unidad imaginaria y  $u_k$  una función periódica en  $\vec{R}$ , siendo  $\vec{R}$  cualquier vector de la red real, es decir, composición lineal de los vectores reticulares  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ , y  $\vec{c}$ . A la hora de calcular funciones de onda, estas se expanden en una base finita de ondas planas en el espacio recíproco y se trabaja con las coordenadas de la función de onda en esta base.

## 2.4 Especificaciones con las que trabajamos

Para llevar a cabo los cálculos utilizamos Quantum Espresso, un paquete de códigos open-source basado en la DFT que sigue el anterior proceso iterativo a partir de la posición inicial de los átomos, los pseudopotenciales para cada especie atómica en la estructura del sistema que estamos considerando y ciertos parámetros a optimizar que se introducen en el *input* o los datos de entrada del código. Algunos de estos parámetros son:

- El número de puntos del espacio recíproco en los que el código resuelve las ecuaciones (puntos  $k$ ) Es imposible para el programa resolver las ecuaciones de Kohn-Sham en todo el espacio, dado que esto implicaría hacerlo en una cantidad infinita de puntos. En su lugar, se eligen ciertos puntos del espacio recíproco en los que calcular las funciones de onda, suponiendo que estas son suaves entre estos puntos. La celdilla unidad cuenta con una superficie de  $73 \text{ \AA}^2$ , grande para un típico material cristalino. Esto supone que la celda correspondiente en el espacio recíproco, la 1ª zona de Brillouin, es



pequeña, luego las funciones de onda no tienen mucho espacio para realizar grandes variaciones y pueden considerarse suficientemente suaves entre los puntos  $k$ .

- La precisión que pedimos en el resultado, considerando dos configuraciones idénticas aquellas que se diferencian en energías en tan solo  $10^{-6}$  Rydbergs.

- El peso que tienen las densidades electrónicas calculadas en cada paso a la hora de empezar el cálculo del siguiente. Este es el parámetro  $\beta$  que aparece en la ecuación 8, y al que damos un valor de 0,3.

- El tamaño de la base de funciones en la que se expanden las funciones de onda, esto se hace seleccionando un valor máximo de energía  $\leftrightarrow$  momento  $\leftrightarrow \vec{k}$  permitido para las funciones base.

Trabajamos con una energía de corte de 45 Ry.

Los pseudopotenciales y funcionales para el potencial de intercambio-correlación elegidos son los de tipo *Projector Aumented Wave Method* (PAW) Se pueden encontrar en la página de pseudopotenciales de Quantum Espresso bajo el nombre de archivo X.pbe-n-kjpaw\_psl.0.3.1.UPF, siendo X la especie atómica. Estos archivos incluyen la información del potencial atómico para cada elemento químico con el que trabajamos, así como el número de electrones que se consideran susceptibles de formar enlaces. Estos son 1 electrón ( $1s^1$ ) para el Hidrógeno, 3 electrones ( $2s^2 2p^1$ ) para el Boro, 4 electrones ( $2s^2 2p^2$ ) para el Carbono, 6 electrones ( $2s^2 2p^4$ ) para el oxígeno y 17 electrones ( $3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ ) para el Cobalto. También simplifican el potencial atómico a distancias nucleares muy bajas, donde los electrones de valencia no llegan y contienen toda la información de los electrones de core.

### 3. Resultados

Vamos a estudiar la estabilidad de una lámina de Boro-grafdiíno dopado con Cobalto-6, cuya celdilla unidad está representada representada en la figura 3, al adsorber dos moléculas de agua, dado que las dos son necesarias para llevar a cabo la reacción de disociación del agua en Hidrógeno y Oxígeno molecular. Para que ocurra la reacción  $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$  el primer paso es la disociación de una de las moléculas de agua,  $H_2O \rightarrow OH + H$ . Aquí estudiaremos la estabilidad de la lámina tras adsorber  $H_2O$ ,  $OH+H$ ,  $2H_2O$ , y  $H_2O + OH + H$ . Para ello situaremos el/los elemento(s) a adsorber a una distancia adecuada como para que pueda interactuar con el  $Co_6BGDY$ , pero no tan cerca como para que domine la repulsión nuclear, y dejaremos el sistema evolucionar según la DFT y las fuerzas de Hellman-Feynman sobre los núcleos. Para estudiar la adsorción del agua calculamos la energía de adsorción de la molécula al sistema.

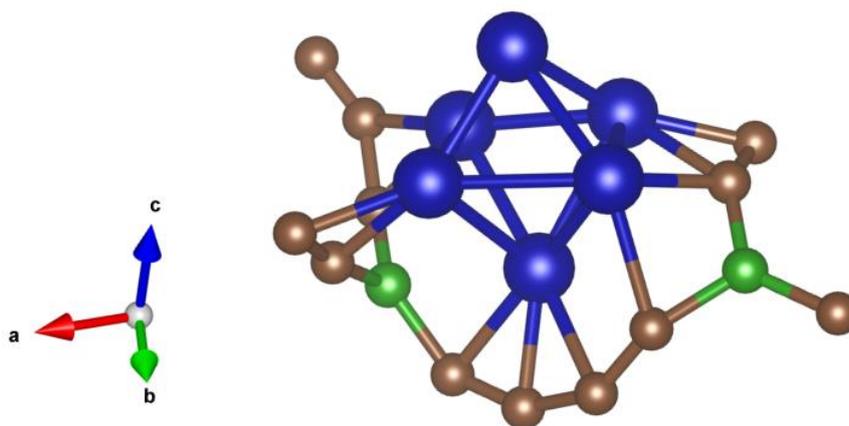


Figura 3: Vista frontal de una celdilla unidad de BGDYCo<sub>6</sub>

Definimos la energía de adsorción de una molécula de H<sub>2</sub>O al Co<sub>6</sub>BGDY como:

$$E_{ad} = E_{Co_6BGDY} + E_{H_2O} - E_{H_2O@Co_6BGDY} \quad (9)$$

Donde  $E_{BGDYCo_6}$  es la energía de la lámina más clúster de Cobalto previamente a adsorber agua,  $E_{H_2O}$  es la energía de una molécula de agua y  $E_{BGDYCo_6H_2O}$  la energía de la lámina con una molécula de agua adsorbida. Con esta definición energías de adsorción positivas significan que la molécula de agua se encuentra en un estado de menor energía al estar ligada al material, lo que indica que existe la posibilidad de que sea adsorbida. La configuración de menor energía, y por tanto la más estable, es la de mayor energía de adsorción. Hemos llevado a cabo una búsqueda muy amplia de estructuras estables, acercando la(s) molécula(s) de agua en forma molecular y disociada a distintos átomos, aristas y caras del clúster de Cobalto con distintas orientaciones para encontrar la configuración con mayor energía de adsorción. Entre los distintos casos de adsorción, H<sub>2</sub>O, OH+H, 2H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O + OH + H se han probado 95 posiciones iniciales para las moléculas de agua. En este trabajo presentamos las estructuras finales más estables para cada caso. Para referirnos a los distintos átomos del octaedro de Cobalto seguiremos la referencia de la figura 4.

Llamaremos 1 al átomo de Cobalto que no está unido a ningún carbono, el de la “punta superior”. El 2 será el que está unido a 2 carbonos de la cadena posterior de la imagen. Se mantendrá una orientación similar mientras se pueda para no perder la referencia. A partir de ahí, recorreremos los cobaltos del plano ecuatorial del octaedro, que están unidos a 2 carbonos, en el sentido de las agujas del reloj, numerándolos sucesivamente. Por último, el 6 será el cobalto unido a 4 carbonos de la parte inferior.

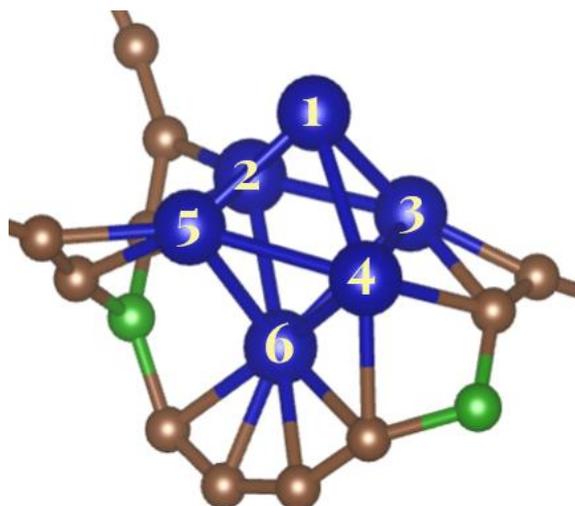


Figura 4: Sistema de numeración de los átomos de Cobalto.

### 3.1 Adsorción de una molécula de H<sub>2</sub>O

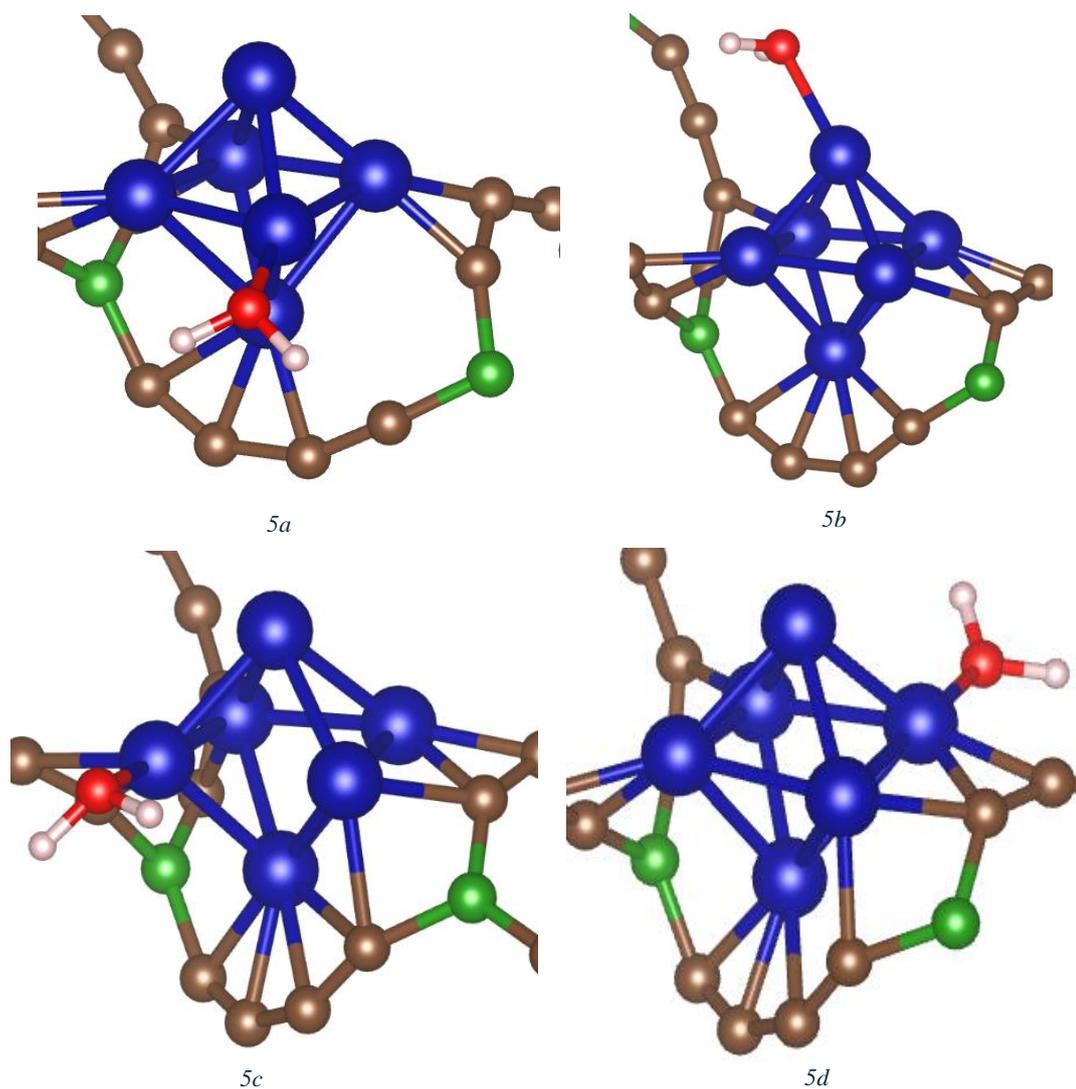
Se han probado posiciones iniciales para la molécula de agua a una distancia de entre 1,8 y 2 Å de los distintos átomos del clúster de Cobalto, dado que se espera que este elemento adsorba las moléculas, así como las zonas de interfase entre el clúster de Cobalto y la lámina. Se ha situado la molécula de H<sub>2</sub>O en distintas orientaciones y se ha encontrado que tras relajar la estructura el Oxígeno siempre era el átomo más cercano al Cobalto, formando un enlace Co-O. Hemos encontrado que todos los átomos del clúster de Cobalto son capaces de adsorber una molécula de agua con energías de adsorción entre 0,41 eV y 1,20 eV como se observa en la tabla 2 y en las figuras 5a a 5f. Observamos una distancia de enlace Co-O entre 2 - 2,2 Å.

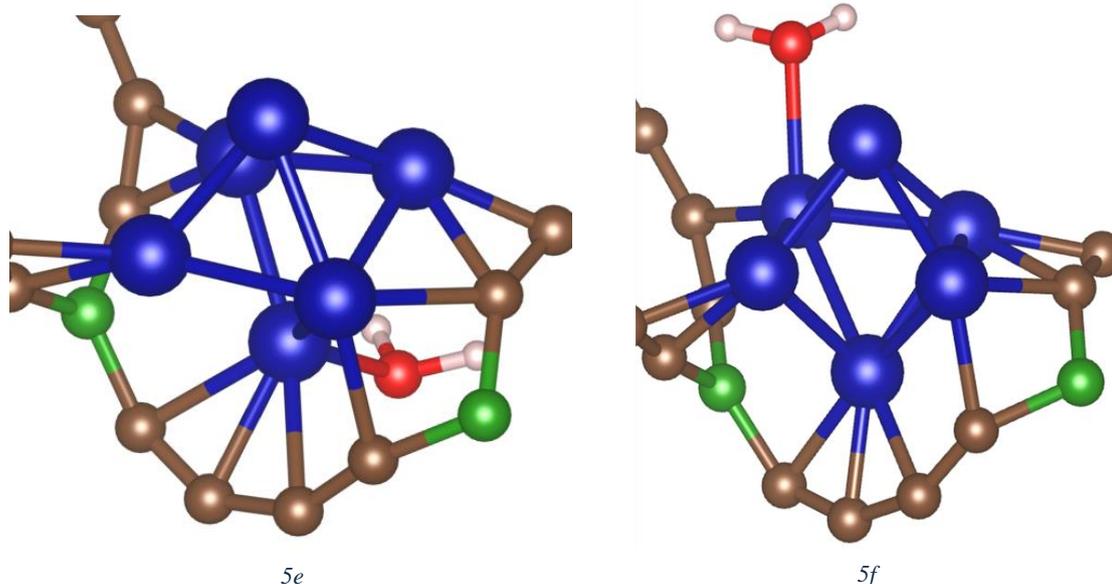
Cobalto	Figura	E <sub>ads</sub> / eV	D. enlace / Å
4	6a	1,20	2,03
1	6b	0,75	2,07
5	6c	0,74	2,03
3	6d	0,69	2,05
6	6e	0,43	2,17
2	6f	0,41	2,07

Tabla 2: Energías de adsorción y distancias de enlace a en los distintos átomos de Cobalto.

En las figuras 5c, 5e y 5f se observa que desaparece un enlace entre dos átomos del clúster de Cobalto. Esto es debido a que se ha elegido representar un enlace Co-Co solo si la distancia entre los dos átomos de Cobalto es menor o igual a 2.6 Å. Lo que nos indica la desaparición de estos enlaces en el visualizador es que ha habido una deformación significativa en el octaedro y la distancia entre los átomos que formaban ese enlace ha superado el umbral de 2.6 Å, cuando la distancia típica entre Cobaltos contiguos sin añadir agua es de 2,2 – 2,3 Å. Comparando las figuras 4 y 5a vemos cómo el

Cobalto 4, con el que el agua está enlazado, ha roto sus 2 enlaces con átomos de Carbono, alejándose de ellos para formar un enlace con el oxígeno, y el Cobalto 6 también se ha alejado ligeramente de uno de los Carbonos inferiores. Esto es una prueba de la avidez que presenta el oxígeno a enlazarse con átomos de Cobalto, rompiendo enlaces presentes Co-C para formar un enlace Co-O. En la tabla 2 se encuentran las energías de adsorción y distancias de enlace Co-O más estables encontradas para los seis átomos del clúster, y se puede ver cómo hay una diferencia de energías de adsorción mucho mayor entre la adsorción en el átomo de Cobalto 4, de 1,20 eV y la adsorción en otros Cobaltos, que se encuentra entre los 0,4 – 0,75 eV, por lo que la configuración con el agua ligada al Cobalto 4 es la más estable con diferencia.





Figuras 5a a 5f: Molécula de H<sub>2</sub>O adsorbida al Cobalto 1 (b), 2 (f), 3 (d), 4 (a), 5 (c) y 6 (e) en las configuraciones de adsorción más estables encontradas para estos átomos

### -Densidad electrónica.

Para estudiar cómo se forma el enlace analizamos cómo cambia la densidad electrónica del sistema al adsorber la molécula de agua  $\rho_{el}$ . Estudiamos la diferencia de densidad electrónica entre el Co<sub>6</sub>BGDY y la molécula de H<sub>2</sub>O por separado respecto al sistema final de H<sub>2</sub>O@Co<sub>6</sub>BGDY.

$$\Delta\rho_{el} = \rho_{el\ H_2O@Co_6BGDY} - (\rho_{el\ Co_6BGDY} + \rho_{el\ H_2O}) \quad (10)$$

Siendo  $\Delta\rho_{el}$  la diferencia en la densidad electrónica total,  $\rho_{el\ H_2O@Co_6BGDY}$  la densidad electrónica del sistema final,  $\rho_{el\ Co_6BGDY}$  la densidad electrónica de la lámina con el clúster de Cobalto antes de adsorber la molécula de agua y  $\rho_{el\ H_2O}$  la densidad electrónica de la molécula de agua antes de ser adsorbida.

En la figura 6 representamos dos isosuperficies de la diferencia en  $\rho_{el}$  al adsorber la molécula de agua con un valor  $\pm 0,0035\ e^-/\text{\AA}^3$ , donde la superficie amarilla corresponde a un incremento en  $\rho_{el}$  y la superficie azul a una disminución. se observa cómo disminuye la densidad electrónica en los átomos de hidrógeno, polarizando aún más la molécula de H<sub>2</sub>O con respecto a la molécula libre, y en enlace Co-O se van alternando lóbulos de aumento y disminución de densidad electrónica. La mayor parte de la variación en densidad electrónica se reparte entre la molécula de agua, el átomo de Cobalto más cercano y el espacio entre ellos, lo que confirma la presencia de un enlace.

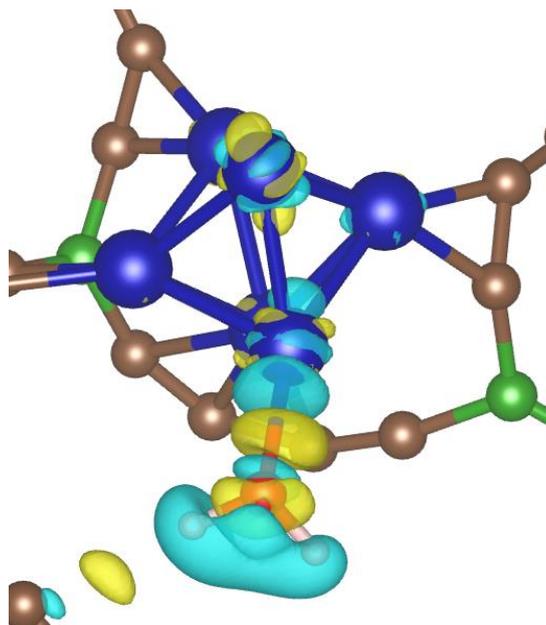


Figura 6: Isosuperficie de  $\Delta\rho_{el}$  para la adsorción de una molécula de  $H_2O$  en el Cobalto 4.

### **-Densidad de espín.**

Es posible calcular la densidad de espín  $\rho_s(\vec{r})$  de manera muy sencilla, dado que Quantum Espresso optimiza por separado la densidad electrónica para electrones de espín up y down, por lo que definimos  $\rho_s(\vec{r}) = \rho_{el}^{\uparrow} - \rho_{el}^{\downarrow}$ , siendo  $\rho_{el}^{\uparrow}$  la densidad electrónica correspondiente a espín up y  $\rho_{el}^{\downarrow}$  la correspondiente a espín down.

En la figura 7 representamos una isosuperficie  $\rho_s$  del sistema tras absorber una molécula de  $H_2O$  con un valor de  $+0,01 \hbar / \text{\AA}^3$ . Se observa una mayoría de espín up entorno a los átomos de Cobalto, que son responsables de la mayor parte del momento magnético de la lámina. El momento magnético del sistema de  $Co_6BGDY$  es de 10 Magnetones de Bohr/celdilla unidad, igual que tras adsorber la molécula de agua, luego esta no contribuye a la magnetización. Como veremos en las secciones siguientes, el momento magnético se mantiene estable en un valor de 10 Bohr Mag/cell durante la adsorción del resto de molécula(s) de agua. El clúster de Cobalto 6 libre cuenta por su parte con un momento magnético de 14 Bohr Mag/cell, mientras que la celda de BGDY tiene un momento magnético nulo, luego en la interacción del clúster de Cobalto con la lámina de BGDY el momento magnético total ha disminuido.

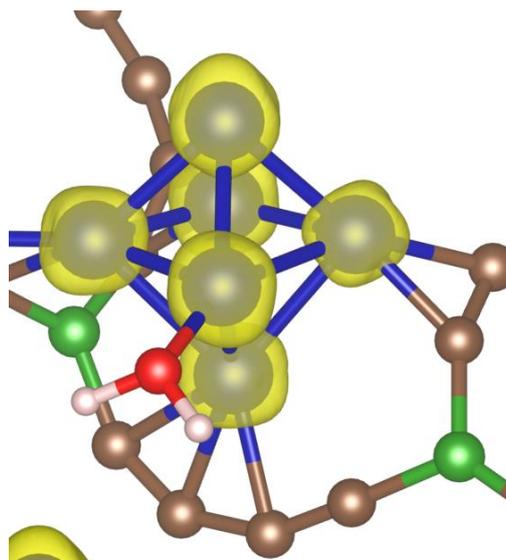


Figura 7: Isosuperficie de densidad de espín para la adsorción de H<sub>2</sub>O en el Cobalto 4.

### **-Densidad de Estados (DOS)**

En las figuras 8, 9 y 10 representamos la densidad de estados en función de la energía para los sistemas de H<sub>2</sub>O@Co<sub>6</sub>BGDY, Co<sub>6</sub>BGDY y H<sub>2</sub>O respectivamente, así como su proyección a los átomos de Cobalto, Oxígeno e Hidrógeno, situando el origen de energías en el nivel de Fermi de cada sistema. Los niveles de Fermi de la lámina con y sin agua son respectivamente -2,2 y -2,4 eV, muy próximos entre sí, mientras que el de la molécula de agua es de -5,7 eV, luego sus picos están desplazados a la derecha en su gráfica respecto a las otras 2. Representamos los estados de espín up en valores positivos del eje Y, y los estados de espín down en valores negativos del eje Y, siempre para los electrones de valencia según los pseudopotenciales. En la figura 8 observamos cómo la mayor parte de los estados corresponden al Cobalto, algo lógico al tener el mayor número de electrones de valencia, 17, y ser el segundo elemento más presente en la celdilla. Entre los distintos átomos de la celdilla, el Cobalto cuenta con 102 electrones de valencia, mientras que el segundo elemento con más electrones de valencia por celdilla, el Carbono, cuenta con 36. Cerca del nivel de Fermi casi todos los estados corresponden al Cobalto, mientras que los de los átomos de Oxígeno e Hidrógeno se encuentran a energías menores y mucho más ligados. Si nos fijamos en el pico menos ligado correspondiente al oxígeno, que se superpone con la zona más profunda del Cobalto, luego comparten energía, vemos que la base ha sufrido un ensanchamiento, lo que puede indicar formación de enlaces al estar el nivel energético menos definido. Vemos también una tendencia a haber más estados ocupados (por debajo del nivel de Fermi) del Cobalto con espín up, lo que coincide con su momento magnético positivo. También se observa cómo en los niveles más externos del oxígeno aparece un pequeño desplazamiento entre los estados de espín up y espín down, cuando antes de que el agua fuera adsorbida coincidían, como se puede ver en la figura 10

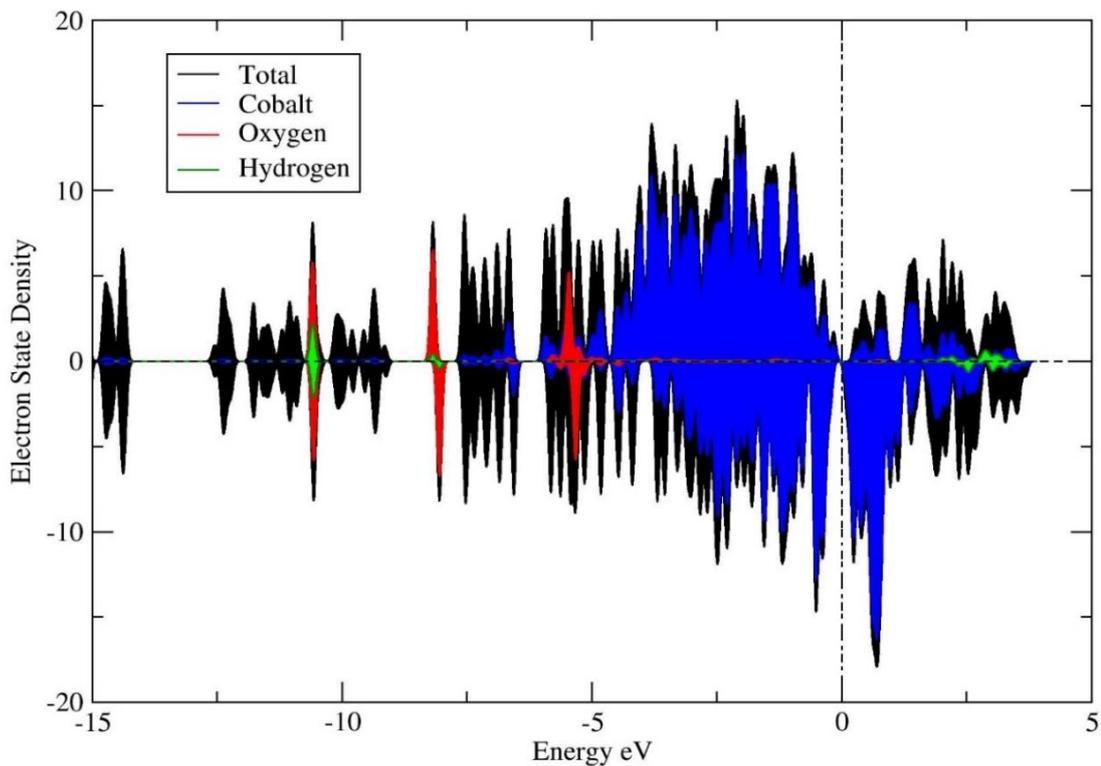


Figura 8: Densidad de Estados del sistema de  $H_2O@Co_6BGDY$

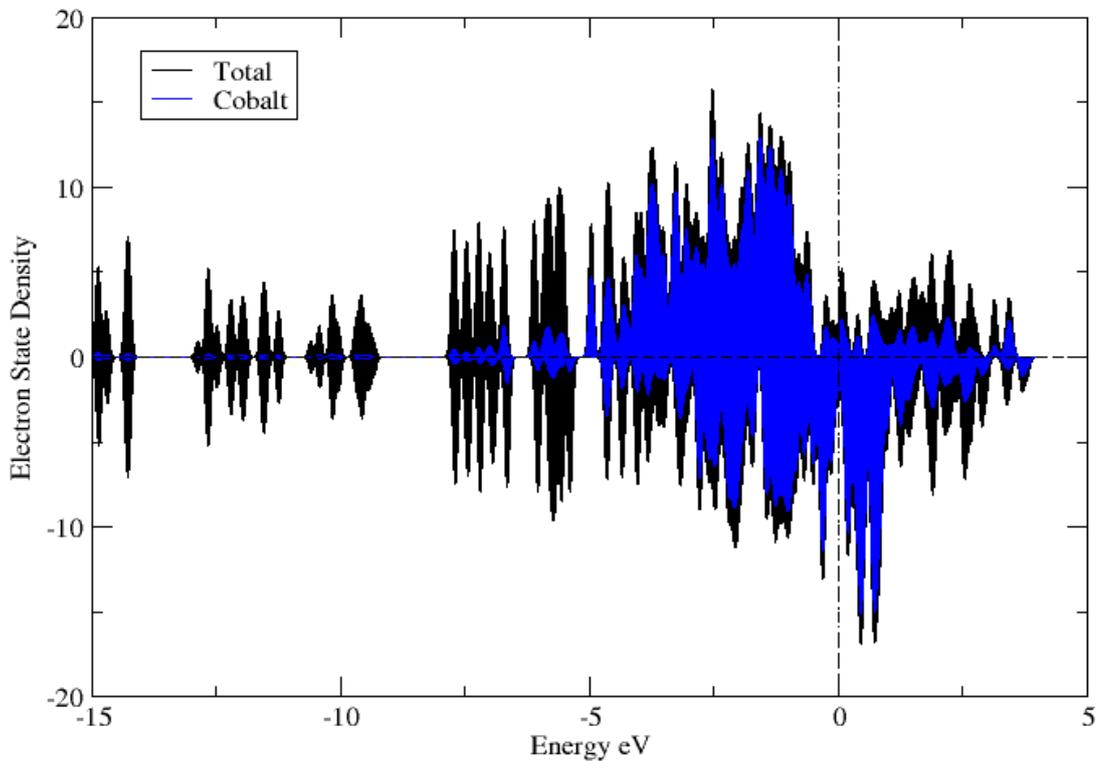


Figura 9: Densidad de Estados del sistema de  $Co_6BGDY$

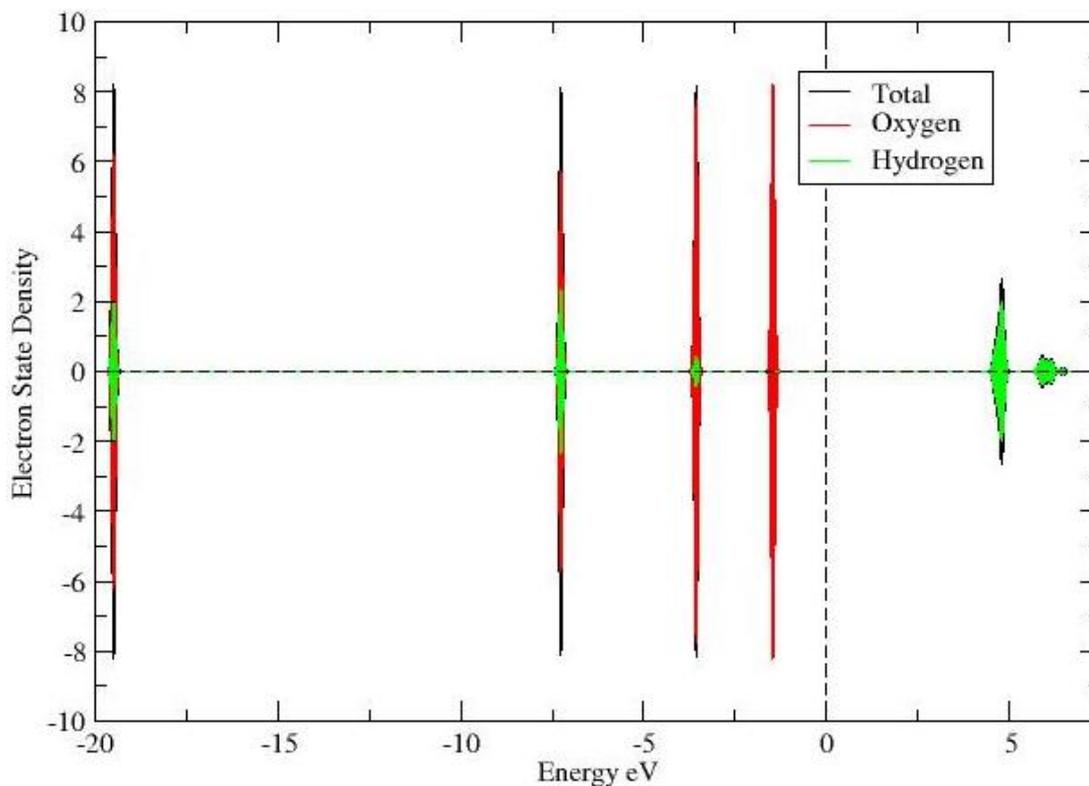


Figura 10: Densidad de estados del H<sub>2</sub>O

### 3.2 Adsorción de una molécula disociada en OH + H

Para la adsorción de OH + H situamos el hidróxido a una distancia comprendida entre 1,8 – 2 Å de los átomos de Co y el H entre 1,7 – 1,8 Å. Inicialmente buscamos situar el OH cerca del Co-4 debido a que este era el caso más estable para la adsorción de H<sub>2</sub>O, pero de las 21 posiciones iniciales probadas para la molécula de OH y el H, *on top* (sobre distintos átomos), en aristas y caras, la configuración más estable encontrada para una molécula de agua disociada en OH + H se encuentra representada en la figura 11, con el OH *on top* del Cobalto 1 y el hidrógeno en la cara del octaedro que forman los Cobaltos 1, 2 y 3. Con una energía de adsorción de 1,71 eV, una distancia de enlace Co-O de 1,77 Å y Co-H de 1,70 Å, este caso es unos 0,5 eV más estable que la adsorción de una molécula no disociada, luego podría darse la situación de que la molécula se disociara tras ser adsorbida, aunque la barrera energética para este proceso no se estudia en este trabajo. Cabe destacar que la posición más estable para el oxígeno es distinta si se encuentra en una molécula de agua completa o en un hidróxido. En este caso el clúster tampoco sufre deformaciones apreciables, aunque igual que en la adsorción de una molécula de H<sub>2</sub>O, el Cobalto 4 se ha separado de los carbonos con los que se encontraba enlazado antes de la adsorción.

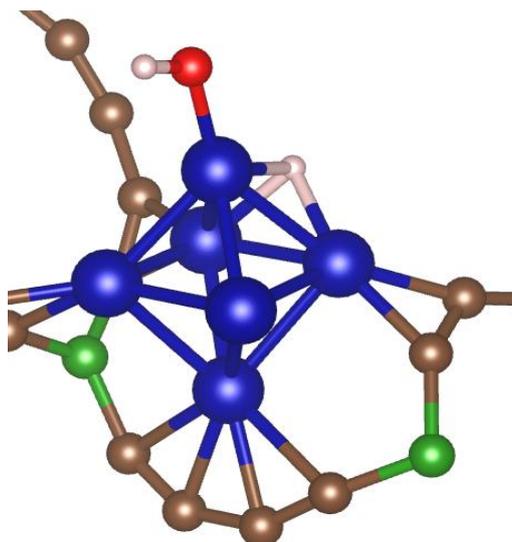


Figura 11: Configuración más estable hallada para la adsorción de una molécula de agua disociada

### **-Densidad electrónica**

Calculamos la diferencia de densidad electrónica  $\Delta\rho_{el}$ , esta vez como

$$\Delta\rho_{el} = \rho_{el(OH+H)@Co_6BGDY} - (\rho_{el Co_6BGDY} + \rho_{el(OH+H)}) \quad (11)$$

Donde  $\rho_{el Co_6BGDY}$  y  $\rho_{el(OH+H)@Co_6BGDY}$  son respectivamente la densidad electrónica de la lámina antes y después de adsorber la molécula de agua disociada y  $\rho_{el(OH+H)}$  la densidad electrónica de la molécula de agua disociada. En la figura 12 representamos las isosuperficies con el mismo de valor de  $\pm 0,0035 \text{ e}^-/\text{\AA}$  que para la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$ , obtenemos unos lóbulos mucho mayores, lo que indica una mayor reestructuración en la densidad electrónica y un enlace más fuerte. Esta vez aumenta la densidad electrónica entorno al átomo de H aislado para formar un enlace con los átomos de Cobalto 1, 2 y 3, que forman la cara del octaedro en la que se encuentra situado. Entorno al OH aparecen zonas de aumento y disminución de densidad electrónica, pero manteniendo que entorno al Hidrógeno ligado al Oxígeno ésta disminuye, luego el Hidrógeno cede parte de su densidad electrónica para formar el enlace. Una mayor diferencia en la densidad electrónica que en la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  es coherente con el resultado de un enlace Co-O más fuerte y corto y una energía de adsorción mayor.

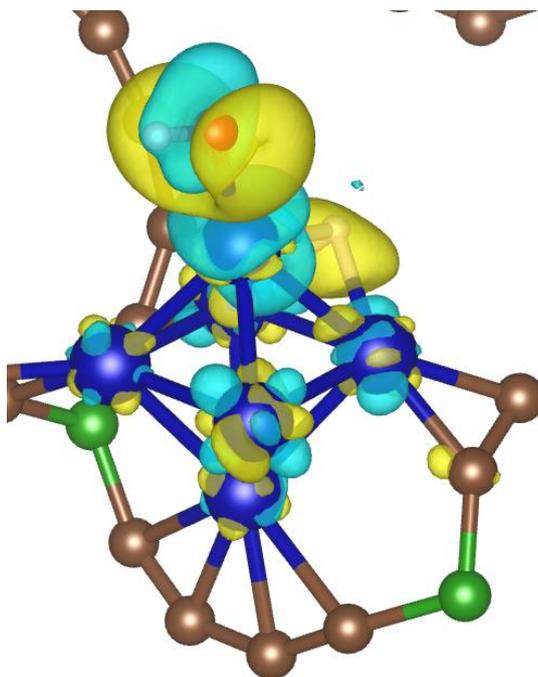


Figura 12: Diferencia de densidad electrónica para la adsorción de OH+H. Representado en azul una isosuperficie de  $\Delta\rho < 0$  y en amarillo  $\Delta\rho > 0$ .

### **-Densidad de Estados**

Estudiamos la Densidad de Estados para los electrones de valencia de las distintas especies atómicas. Fijamos el origen de energías en  $E_F$  como hicimos para la adsorción de  $H_2O$ , en la figura 13 vemos cómo se mantiene la preferencia por espines up para  $E < E_F$ , aunque para el OH+H el nivel de Fermi está poblado y no hay ningún rango de energías cercano con una densidad nula, pareciéndose esa zona de la gráfica más a la de la figura 10, que corresponde al  $Co_6BGDY$  que a la de la figura 9, gráfica de la DOS del  $H_2O@Co_6BGDY$ . El momento magnético de esta estructura de 10 Bohr Mag/Cell, igual que para la adsorción de  $H_2O$ , luego no hay un cambio en la contribución a la magnetización del sistema en función de si la molécula de agua está disociada o no.

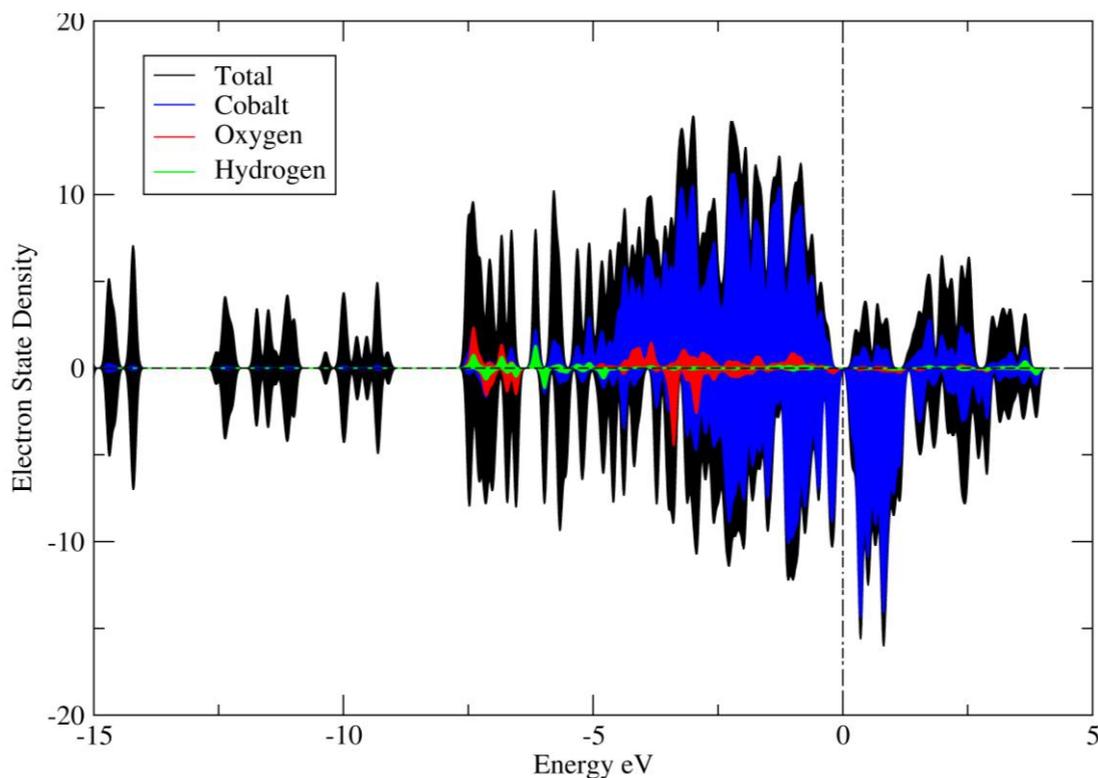


Figura 13: Densidad de Estados del sistema con OH+H adsorbido

### 3.3 Adsorción de dos moléculas de H<sub>2</sub>O en forma molecular

Estudiamos qué sucede si, una vez el clúster de cobalto ha adsorbido una molécula de agua en el Cobalto 4, adsorbe una segunda. De nuevo comenzamos situando 2<sup>a</sup> molécula a distancias entre 1,8 – 2 Å de los átomos de Co, y esta vez también en posiciones cercanas a la 1<sup>a</sup> molécula. Se han encontrado distintos puntos de adsorción para esta segunda molécula con energías entre los 0,23 eV y los 0,93 eV, energías menores que en la adsorción de una molécula ya estuviera disociada o no. La configuración más estable encontrada, con una energía de adsorción de 0,93 eV, corresponde con un enlace entre las dos moléculas de agua como se puede ver en la figura 14. En la tabla 3 se compara este enlace con el de un puente de hidrógeno <sup>[15]</sup> típico entre dos moléculas de agua, tanto calculado con Quantum Espresso como datos medidos experimentalmente. La configuración más estable encontrada con la 2<sup>a</sup> molécula adsorbida sobre el clúster se representa en la figura 15 y cuenta con una energía de enlace de 0,71 eV y una distancia de enlace Co-O de 2,1 Å. Esta segunda molécula se encuentra adsorbida sobre el Co-1, alejada del resto de la lámina. También se ha encontrado una estructura en la que las dos moléculas son adsorbidas sobre el Cobalto 4, como se observa en la figura 16. Cuenta con una energía de adsorción de 0,67 eV y distancias de enlace Co-O de 2,1 - 2,2 Å.

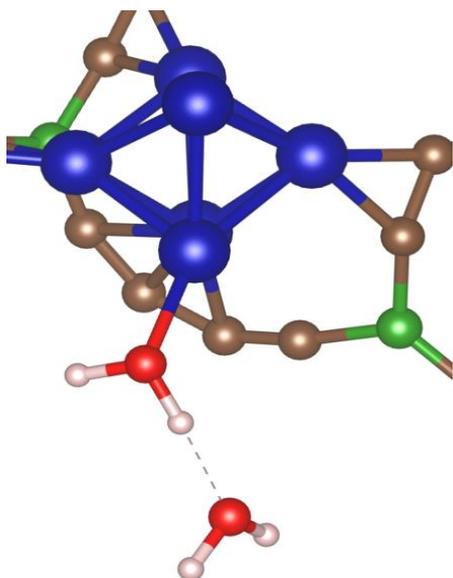


Figura 14: Configuración más estable para la adsorción de 2 moléculas de agua.

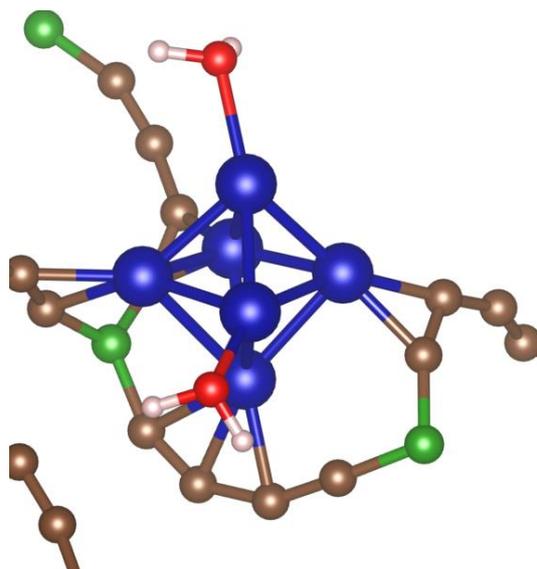


Figura 15: Configuración más estable para la adsorción de 2 moléculas de agua sobre el clúster de Cobalto.

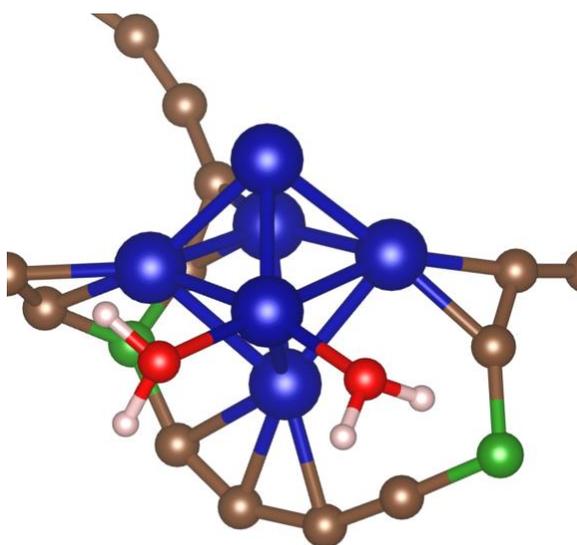


Figura 16: Estructura con 2 moléculas de agua adsorbidas sobre el Co-4

	Energía de enlace / eV	Distancia de Enlace / Å
$2\text{H}_2\text{O}@C_0_6\text{BGDY}$	0,93	1.60
$\text{H}_2\text{O} - - \text{H}_2\text{O}$ calculado	0,22	1,88
$\text{H}_2\text{O} - - \text{H}_2\text{O}$ experimental <sup>[15]</sup>	0,24	1,88

Tabla 3: Comparación entre puente de hidrógeno típico y enlace formado entre una molécula de agua y otra adherida al clúster de Cobalto.



Como se puede ver en la tabla 3, el enlace es más de 4 veces más fuerte y un 15% más corto que un puente de hidrógeno normal. Esta extraña y poco conocida propiedad de fortalecer los enlaces entre moléculas de agua al estar una de ellas enlazada a un átomo metálico ha sido observada antes por Jelena Andrić [16] et al. (2012) con átomos aislados de Zinc y no se tienen muchos datos de ella ni se sabe por qué algunos metales la presentan mientras que otros no. De hecho, T. Schiros investiga en su tesis doctoral, “*Water-Metal Surfaces: Insight from core-level spectroscopy and density functional theory*” (2008) [17] enlaces de moléculas de agua con superficies de cobre y platino con el objetivo de estudiar sus propiedades catalizadoras para células de combustible basadas en el proceso inverso a la disociación del agua y se utilizan para extraer la energía almacenada en forma de moléculas de hidrógeno, y como parte de su trabajo encuentra que los enlaces agua-metal y agua-agua son débiles y comparables para el Cu y Pt. Es interesante que el Cobalto sea uno de los metales capaces de manifestar, al menos en forma de cluster, esta propiedad de fortalecer los enlaces entre moléculas de agua.

### **-Densidad electrónica**

Calculamos la diferencia en la densidad electrónica entre el sistema antes y después de adsorber la segunda molécula de agua como:

$$\Delta\rho_{el} = \rho_{el\ 2H_2O@Co_6BGDY} - (\rho_{el\ H_2O@Co_6BGDY} + \rho_{el\ H_2O}) \quad (12)$$

Siendo  $\rho_{el\ 2H_2O@Co_6BGDY}$  la densidad electrónica de la lámina con las dos moléculas de agua adsorbidas,  $\rho_{el\ H_2O@Co_6BGDY}$  la densidad electrónica de la lámina tras adsorber la primera molécula de  $H_2O$  y  $\rho_{el\ H_2O}$  la densidad electrónica de la segunda molécula de agua.

En la figura 17 se representa una isosuperficie de diferencia de densidad electrónica para la adsorción de una segunda molécula de  $H_2O$  de valor de  $\pm 0,0035\ e^-/\text{\AA}^3$ , eligiendo el color amarillo para la isosuperficie de aumento de densidad electrónica y el azul para la isosuperficie de disminución de densidad electrónica. Se observa cómo entorno a los Hidrógenos de la segunda molécula adsorbida y el Hidrógeno de la primera con el que se une la segunda molécula de  $H_2O$  disminuye la densidad electrónica, mientras que aumenta entorno al centro del enlace H - - O. El clúster de Cobalto apenas se ve afectado por la adsorción de la segunda molécula. El tamaño de las isosuperficies es menor para el mismo valor que para la adsorción de una molécula de agua, lo que indica que en el enlace entre dos moléculas de agua hay menor diferencia de densidad electrónica que en los enlaces  $H_2O$ -Co.

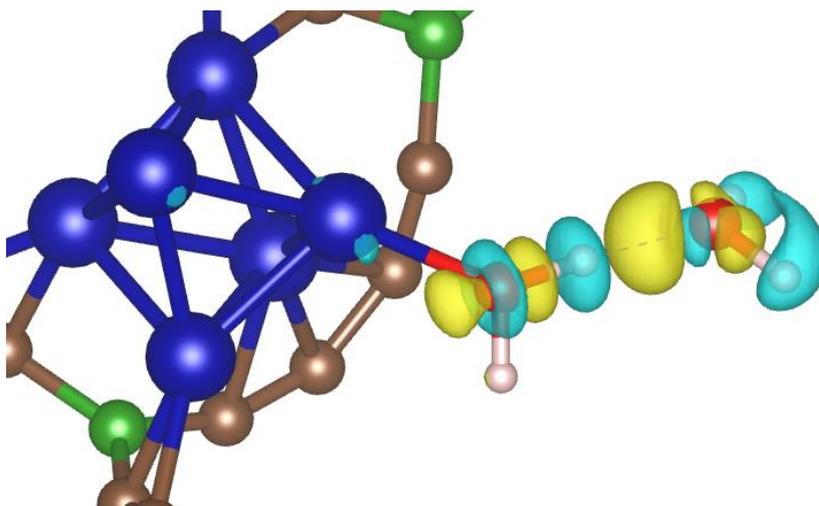


Figura 17: Incrementos (amarillo) y disminuciones (azul) en la densidad electrónica al formar un enlace las dos moléculas de agua.

### **-Densidad de Estados**

En la figura 18 se representa la densidad de estados del  $2\text{H}_2\text{O}@Co_6BGDY$ . De nuevo fijamos el origen en  $E_F$ , el cuál se ese encuentra des poblado, igual que en la adsorción de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . Si comparamos esta densidad de estados con la de la figura 8, correspondiente a la adsorción de una única molécula, encontramos 6 picos en la proyección del oxígeno en vez de 3, dado que tenemos 2 moléculas de agua en vez de una. También aparecen dos picos en la proyección del hidrógeno en vez de uno por el mismo motivo. La proyección del Co se mantiene sin cambios apreciables, coherente con que no participe en el enlace con la segunda molécula a pesar de que lo fortalezca. Esta configuración cuenta también con un momento magnético de 10 Bohr Mag/cell, luego la segunda molécula no magnetiza de ninguna manera al sistema.

En la figura 19 representamos la DOS para el caso más estable de dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbidas sobre el clúster de Cobalto. Como se puede observar si comparamos las dos gráficas los estados más externos correspondientes al oxígeno cambian de valor de energía, dado que en la figura 18 corresponde a una hibridación de la segunda molécula de agua con la primera, mientras que en la figura 19 ambas moléculas están hibridadas con un átomo de Cobalto.

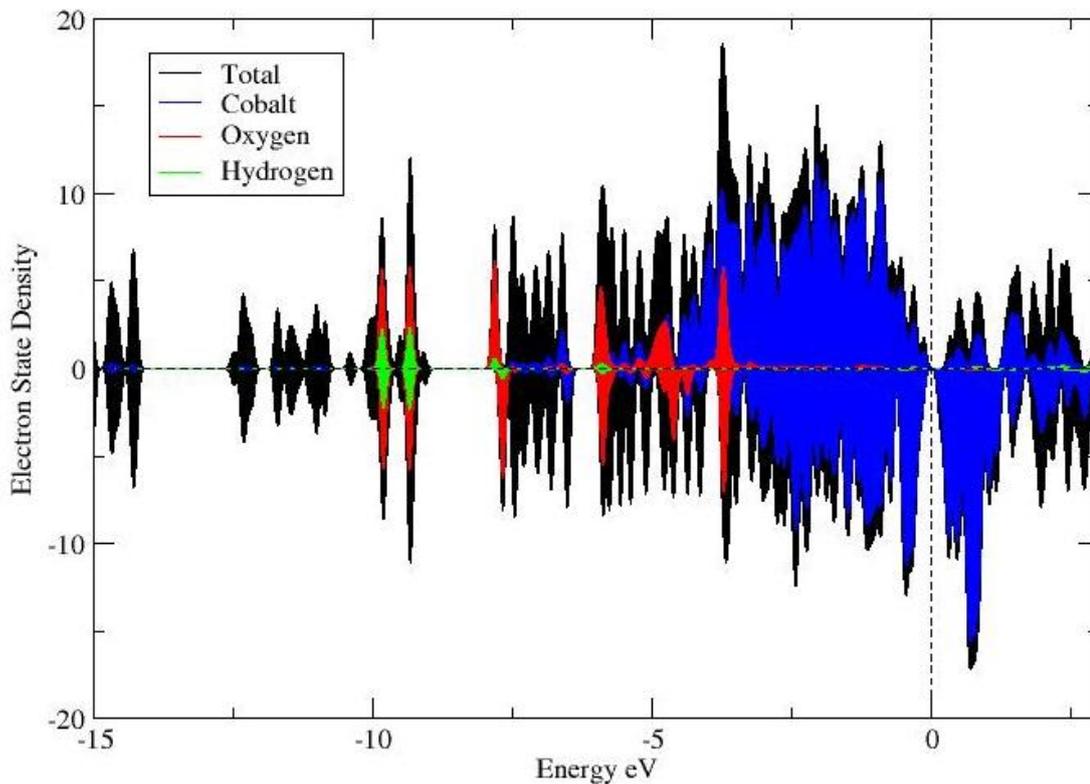


Figura 18: Densidad de Estados la adsorción más estable de 2 moléculas de aguaí.

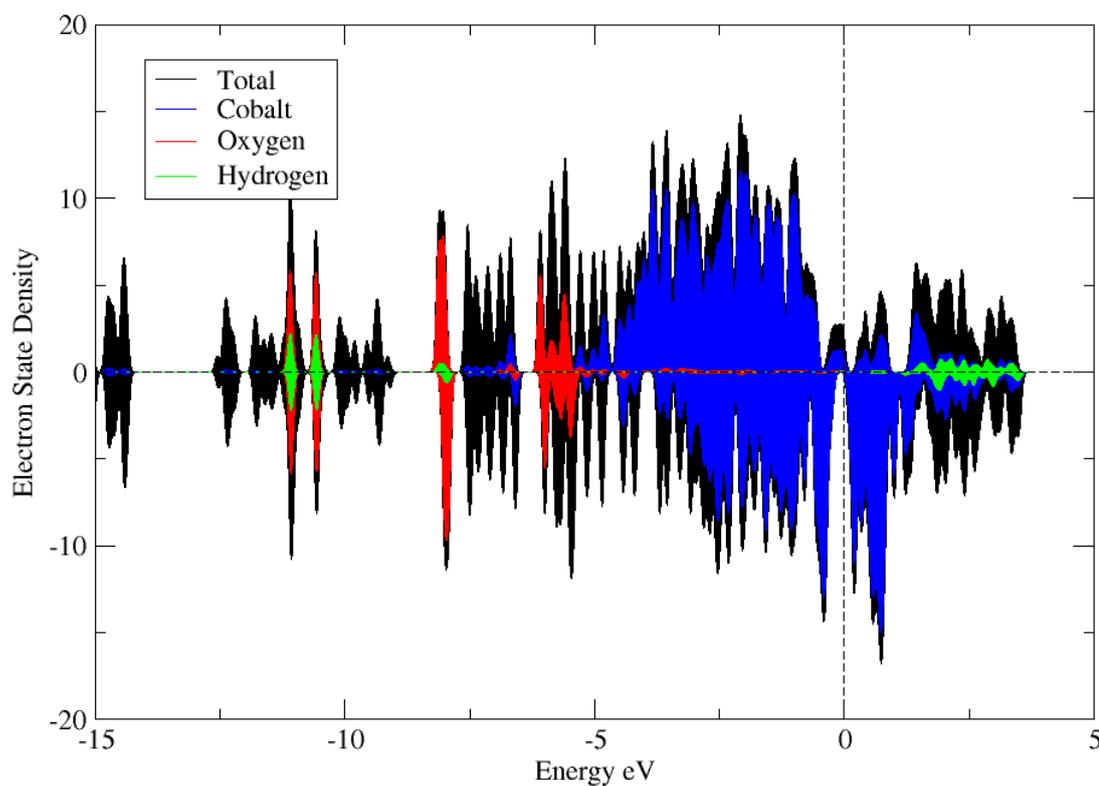


Figura 19: Densidad de Estados de la adsorción más estable de 2 moléculas de H<sub>2</sub>O sobre el clúster de Co.

### 3.3 Adsorción de 2 moléculas de agua, una molecular y otra disociada.

Para la adsorción de una molécula de agua, un hidróxido y un hidrógeno hemos seguido dos caminos para aproximar las moléculas al clúster: añadir OH+H a la estructura más estable encontrada para la adsorción de una molécula de H<sub>2</sub>O, y añadir H<sub>2</sub>O a la estructura más estable para la adsorción de OH+H. De entre las 30 posiciones iniciales probadas entre los dos caminos, elegimos la estructura final con mayor energía de adsorción total, que calculamos según las ecuaciones 13a y 13b para la adsorción de la segunda molécula en forma molecular y disociada respectivamente.

$$E_{ad} = E_{H_2O} + E_{(OH+H)@Co_6BGDY} - E_{(H_2O + OH + H)@Co_6BGDY} \quad (13a)$$

$$E_{ad} = E_{H_2O} + E_{H_2O@Co_6BGDY} - E_{(H_2O + OH + H)@Co_6BGDY} \quad (13b)$$

Dado que inicialmente la molécula de agua tiene la forma de H<sub>2</sub>O, aunque acabe adsorbida como OH+H utilizamos la energía del H<sub>2</sub>O para calcular su energía de adsorción. La estructura con mayor energía de adsorción de entre los distintos casos se representa en la figura 20 y se ha llegado a ella adsorbiendo una molécula de H<sub>2</sub>O sobre la estructura más estable encontrada previamente con OH + H adsorbido. Cuenta con la energía de adsorción y distancias de enlace Co-O y Co-H que aparecen en la tabla 4. Vemos que tiene la molécula de H<sub>2</sub>O *on top* (sobre) del Cobalto 4, el OH *on top* del Cobalto 1 y el H en la cara del octaedro delimitada por los Cobaltos 1, 2 y 3, lo que coincide con las estructuras más estables para la adsorción de H<sub>2</sub>O y OH+H por separado. Lo más interesante es que vemos que la energía de adsorción de la molécula de H<sub>2</sub>O en el Cobalto 4 ha aumentado de 1,2 a 1,64 eV por la presencia de la molécula disociada, lo que nos indica que la adsorción de una segunda molécula se ve favorecida si hay una previamente adsorbida de forma disociada.

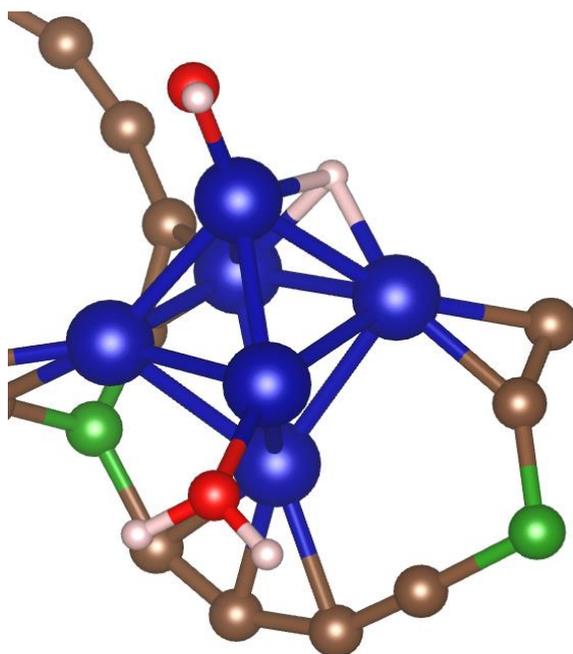


Figura 20: Estructura más estable para la adsorción consecutiva de OH+H y H<sub>2</sub>O.

$E_{ad\_OH+H}$	$E_{ad\_H_2O}$	$E_{ad\_tot}$	D. Co-O <sub>H2O</sub>	D. Co-O <sub>OH</sub>	D. Co-H
1,71 eV	1,64 eV	3,35 eV	2,0 Å	1,91 Å	1.69 Å

Tabla 4: Energías de adsorción y distancias de enlace para la adsorción de una molécula de agua en forma molecular y otra en forma disociada

### **-Densidad electrónica**

Para estudiar el enlace de la segunda molécula de agua calculamos las diferencias en la densidad electrónica de la estructura como:

$$\Delta\rho_{el} = \rho_{el(H_2O+OH+H)@Co_6BGDY} - (\rho_{el H_2O} + \rho_{el(OH+H)@Co_6BGDY})$$

En la figura 21 se representan isosuperficies de diferencias de densidades de carga con valor de  $\pm 0,0035 e/\text{Å}^3$  para la adsorción de una molécula de H<sub>2</sub>O sobre una estructura de (OH+H)@Co<sub>6</sub>BGDY. Obtenemos lóbulos muy similares a las de la adsorción de una primera molécula, con una disminución de densidad electrónica entorno a los hidrógenos del H<sub>2</sub>O y un aumento de densidad electrónica entre el oxígeno y el átomo de Cobalto más cercano, apuntando a un enlace.

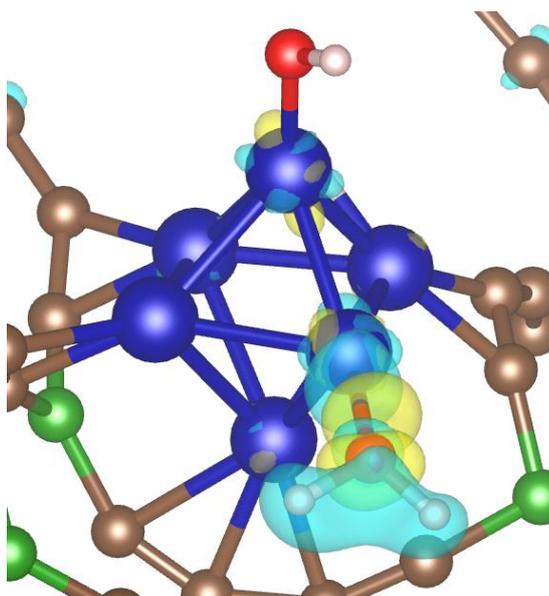


Figura 21: Isosuperficie de aumentos (amarillo) y disminuciones (azul) de densidad electrónica para la adsorción de dos moléculas de agua, una molecular y otra disociada.

### **-Densidad de Estados**

En la figura 22 representamos la densidad de estados para la estructura más estable encontrada con dos moléculas de agua adsorbidas, una en forma molecular y la otra en forma disociada. Se puede apreciar cómo el nivel de Fermi se encuentra desdoblado una vez más, algo que se ha visto durante la adsorción de una y dos moléculas de H<sub>2</sub>O en forma moleculares. Se observa también que la densidad de estados proyectada a niveles electrónicos del hidrógeno cubre un área mayor que en cualquiera de los casos vistos antes, lo que indica una mayor participación de este elemento en la formación de enlaces, tanto con el Cobalto como con el oxígeno. Aparecen estados del hidrógeno correspondientes a enlaces que forma con el oxígeno del agua (entorno a los -11 eV, como en la figura 9 del apartado 3.1), estados de hidrógeno correspondientes a enlaces con el oxígeno del hidróxido (en torno a -7.5 eV) y enlace directo del hidrógeno atómico con el Cobalto (en torno a -6.0 eV), como se ven en la figura 14 del apartado 3.2. Los momentos magnéticos del sistema sigue siendo de 10 Bohr Mag/cell, por lo que en ningún caso la adsorción de una segunda molécula de agua ha afectado a la magnetización del sistema.

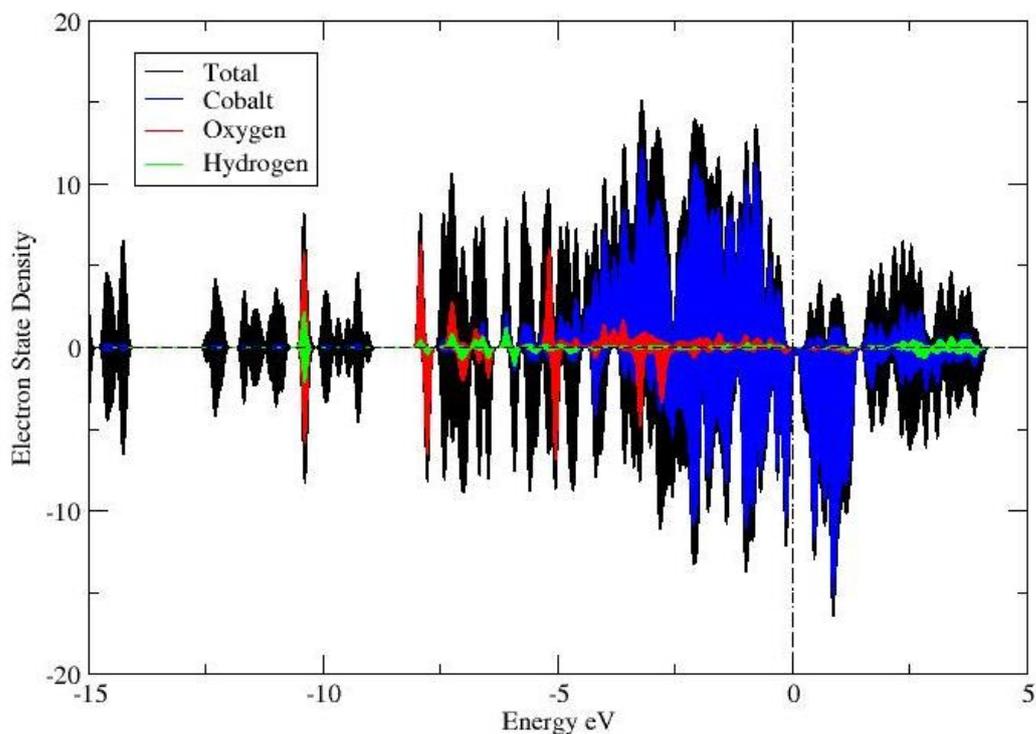


Figura 22: Densidad de Estados para la estructura más estable de adsorción de OH+H + H<sub>2</sub>O



## 4. Conclusiones

Hemos estudiado la adsorción de agua por una lámina de BGDY dopada con Cobalto-6 por simulación, apoyándonos en técnicas de Física Computacional, el marco teórico de la Mecánica Cuántica, Física Atómica, Física del Estado Sólido y la DFT, y obteniendo como resultado el agua puede llegar a energías de adsorción superiores a 1 eV.

En el caso de la adsorción de una única molécula, que acabe adsorbida al clúster en forma disociada o no puede suponer una diferencia en la energía de adsorción de 0,5 eV, y si se adsorbe dos moléculas de H<sub>2</sub>O la situación de mayor estabilidad encontrada es un enlace de 0,93 eV formado entre las dos moléculas, mucho más fuerte de lo esperado. Esta novedosa propiedad de fortalecer enlaces de tipo puente de Hidrógeno entre dos moléculas de agua la manifiestan algunos metales y se conoce el motivo.

La presencia de una primera molécula disociada facilita la adsorción de la segunda, y la configuración con una molécula de OH+H adsorbida es más estable que la de una molécula de H<sub>2</sub>O, lo que sugiere la posibilidad de una disociación espontánea de una primera molécula. En el futuro se estudiarán las barreras de disociación del agua en este material para comprobar si el aporte energético necesario para llevar a cabo la reacción es razonable.

## 5. Referencias

- 1- Ursua, A., Gandia, L.M. and Sanchis, P. (2012). Hydrogen Production from Water Electrolysis Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*, 100, 410-426
- 2- *The Economist* (2021) Creating the new hydrogen economy is a massive undertaking
- 3- Palo, D. R., Dagle, R. A., & Holladay, J. D. (2007). Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production. *Chemical Reviews*, 107, 3992–4021.
- 4- Andreassen, K. (1998). Hydrogen Production by Electrolysis. *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions*. 91-102
- 5- Kurtz, D. A., & Hunter, B. M. (2022). Forming O–O bonds. *Joule*, 6, 2272–2292
- 6- D. Zheng et al. (2023) “Nanocatalysts in photocatalytic water splitting for green hydrogen generation: Challenges and opportunities” *Journal of Cleaner Production* 414



- 7- Wang et al., (2018) “Synthesis and Electronic Structure of Boron-Graphdiyne with an sp-Hybridized Carbon Skeleton and Its Application in Sodium Storage” *Angewandte Chemie* 57, 3968-3973.
- 8- Muhammad, I., Wang, S., Liu, J., Xie, H., & Sun, Q. (2019). Boron-graphdiyne as an anode material for Li, Na, and K ion batteries with high capacities and low diffusion barriers. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 11
- 9- Germán, E., Alvarez-Yenes, A., Alonso, J. A., & López, M. J. (2021). Adsorption of transition metal clusters on Boron-graphdiyne. *Applied Surface Science*, 548
- 10- Zhang, L., Zhu, J., Wang, Z., & Zhang, W. (2020). 2D MoSe<sub>2</sub>/CoP intercalated nanosheets for efficient electrocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 19246–19256
- 11- K. García-Díez, J. Fernández-Fernández, J.A. Alonso, and M.J. López (2018) “Theoretical study of the adsorption of hydrogen on cobalt clusters” *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, 21163-21176
- 12- German, E., Sandoval, J., Recio, A., Seif, A., Alonso, J. A., & López, M. J. (2023). Supported Metal Nanohydrides for Hydrogen Storage. *Chemistry of Materials*, 35, 1134–1147
- 13- Li, M., Yang, T., Bakker, J. M., Janssens, E., & Hou, G. L. (2022). Unveiling the role of C<sub>60</sub>-supported vanadium single atoms for catalytic overall water splitting. *Cell Reports Physical Science*, 3
- 14- P. Giannozzi (2002) “Notes on pseudopotential generation”
- 15- M. Chaplin “Water’s Hydrogen Bond Strength” *London South Bank University*
- 16- Andrić, J. M., Janjić, G. V., Ninković, D. B., & Zarić, S. D. (2012). The influence of water molecule coordination to a metal ion on water hydrogen bonds. *Physical Chemistry Chemical Physics/PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics*, 14
- 17- T. Schiros (2008) “Water-Metal Surfaces: Insight from core-level spectroscopy and density functional theory”