

Mecanismos de almacenamiento de hidrógeno en materiales nanoestructurados para aplicaciones en vehículos de transporte.

Cesar Alberto Cab Cauich*, M.I. Irma Rosa Martín Medina, M.I. Gabriela Rivadeneyra Gutiérrez.

Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán. Avenida de industrias no contaminantes y periférico norte s/n. Mérida, Yucatán, México.

Fecha de recepción: 15 de marzo de 2019 - Fecha de aceptación: 10 de septiembre de 2019

Resumen

El hidrógeno es un combustible alternativo para aplicaciones de vehículos de transporte debido a sus ventajas como combustible limpio en comparación con los combustibles fósiles. Sin embargo, su masificación en vehículos de transporte terrestre y uso en el transporte aéreo depende de mejorar los sistemas de almacenamiento en cuanto a seguridad y eficiencia (mayor densidad energética por unidad de peso o volumen), debido a que el hidrógeno es muy explosivo y se requiere almacenar en altas densidades para obtener mayor autonomía. Una alternativa para resolver estas problemáticas se basa en la estrategia de utilizar tanques de combustibles de materiales sólidos en los cuales el hidrógeno pueda almacenarse mediante su adsorción en la superficie de los poros del material, sin la necesidad de emplear temperaturas criogénicas, así como la posibilidad de tener una cinética rápida en la carga y descarga del gas. La seguridad se mejora debido a que el hidrógeno se encuentra adsorbido en el material a presiones más bajas que en un cilindro convencional. Debido a las ventajas que poseen los materiales nanoestructurados para diseñar un sistema de este tipo, en este artículo revisamos los mecanismos de almacenamiento de hidrógeno en esos materiales, y comentamos algunos trabajos recientes relacionados con grafeno.

Palabras clave: *almacenamiento de Hidrógeno, quimisorción, fisisorción, nanomateriales.*

Hydrogen storage mechanisms in nanostructured materials for transport vehicles.

Abstract

Hydrogen is an alternative fuel for transport vehicle applications because of its advantages as a clean fuel compared to fossil fuels. However, massive use in land transport vehicles and air transport depends on improving storage systems in terms of safety and efficiency (higher energy density per unit weight or volume), because hydrogen is highly explosive and requires storing in high densities to obtain greater autonomy. An alternative to solve these problems is based on the strategy of using fuel tanks of solid materials in which hydrogen can be stored by adsorption on the surface of the pores of the material, without

*cesar.cauich@correo.uady.mx

the need to use cryogenic temperatures, as well as the possibility of a fast kinetic in the loading and unloading of gas. Safety is improved because hydrogen is adsorbed to the material at lower pressures than a conventional cylinder. Due to the advantages of nanostructured materials to design such a system, in this article we review the storage mechanisms of hydrogen in these materials and comment some recent investigations related to graphene.

Keywords: hydrogen storage, chemisorption, physisorption, nanomaterials.

Introducción

Los problemas actuales derivados del consumo energético en base a combustibles fósiles, como la contaminación ambiental, el calentamiento global, la escasez y el alto costo de los energéticos han impulsado la investigación y desarrollo de fuentes de energías alternativas. En ese sentido el hidrógeno ha sido propuesto como una fuente de energía, cuyas ventajas son, que se obtiene a partir de la electrólisis del agua y mediante fuentes de energía que pueden ser limpias, y que la combustión o reacción en una celda de combustible solo produce agua. Sin embargo, existen algunos inconvenientes en su manejo y almacenamiento debido a su baja densidad volumétrica. De hecho, el almacenamiento energéticamente eficiente de H₂ se considera un cuello de botella para permitir que la sociedad transite hacia una economía de combustible basada en el hidrógeno (Oh 2013).

El hidrógeno se puede almacenar en cilindros convencionales a alta presión o baja temperatura (líquido), pero en el primer caso, la presión representa un riesgo de seguridad, y en el segundo caso, se requieren temperaturas criogénicas (debajo de los -253°C) que encarecen el combustible por la cantidad de energía que hay que invertir para enfriarlo. En ambas formas de almacenamiento, la densidad de energía es de 4.4 MJ/L y 8.4 MJ/L respectivamente, comparadas con

la de la gasolina que es cercana a 31.6 MJ/L. (Jena 2011)

El hidrógeno se ha planteado como combustible de vehículos de transporte terrestre y más recientemente para el transporte aéreo. En este rubro, se han logrado avances en la actualidad, aunque para una consolidación de su uso se requieren aún resolver problemáticas relacionadas principalmente con la seguridad y también el almacenamiento eficiente (Khandelwal et al. 2012). Históricamente, desde el año 2008 la empresa Boeing logró hacer volar un vehículo tripulado usando hidrógeno como combustible.

Un desarrollo clave para evitar los riesgos de seguridad y los inconvenientes criogénicos para lograr su uso en sistemas de transporte comercial y en general, en cualquier aplicación incluyendo almacenamiento masivo, podría ser el almacenamiento en materiales sólidos. Por ejemplo, desde hace varios años atrás se ha estudiado extensivamente la adsorción de hidrógeno en las superficies de metales puros como el platino (Lewis y Gomer 1969) y paladio (Conrad y Latta 1969), puesto que poseen las características fisicoquímicas necesarias para ello.

Un tanque de almacenamiento sólido para usar en vehículos y otros dispositivos móviles requiere de nuevos materiales que sean ligeros y que tengan las

propiedades necesarias para almacenar cantidades de hidrógeno aceptables con pequeño volumen a temperatura ambiente y presiones bajas, así como rápida cinética para cargar y descargar (Rosi 2003). En este contexto, los materiales nanoestructurados constituyen una alternativa para construir tanques sólidos de almacenamiento, ya que en función de su composición puede tener alta porosidad o grandes superficies para reaccionar con el hidrógeno, además de propiedades fisicoquímicas favorables y también bajo peso.

La importancia del almacenamiento de hidrógeno en sólidos es de tal magnitud que la Unión Europea, EEUU y diversos países desarrollados han incluido en sus estrategias de avance tecnológico, la investigación del uso y el

almacenamiento del hidrógeno. En EEUU el Departamento de Energía (DOE, por sus siglas en inglés) gestiona programas y fondos encaminados a realizar investigación en producción de hidrógeno, almacenamiento de hidrógeno, transporte, así como celdas de combustible. Entre estos rubros de investigación, destaca la meta de construir sistemas de almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos para aplicaciones de transporte de vehículos de trabajo y uso ligero. Para que estos sistemas sean económicamente viables, la meta es construir sistemas que almacenen 0.045 kg de H₂ por cada kg del sistema de almacenamiento completo, (0.045 kg-H₂/kg-Sist. o 4.5 wt%) para el año 2020, y 0.055 kg-H₂/kg-Sist.(5.5 wt%) para el año 2025 (DOE 2018).

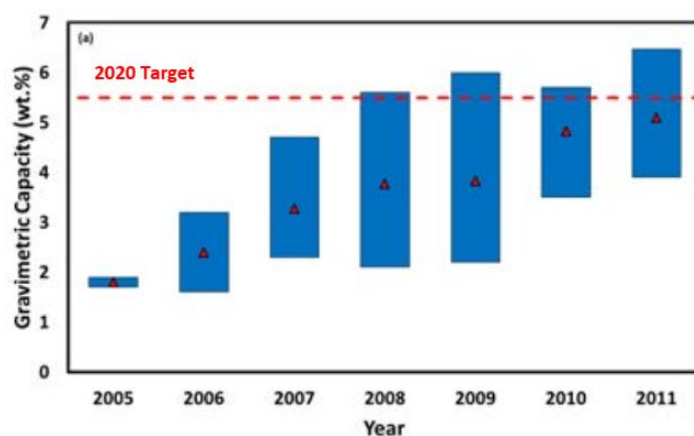


Figura 1. Estimaciones de capacidades gravimétricas porcentuales de sistemas de almacenamiento de hidrógeno proyectadas para vehículos, que pueden suministrar hasta 5.6 kg de hidrógeno. La línea roja representa el valor de almacenamiento que debe alcanzarse para 2020. (*Fuel Cell Technologies Program Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, 2015*). Es importante aclarar que el valor de almacenamiento de referencia para el año 2020 era de 5.5 wt% en 2015, pero luego fue disminuido por el DOE a un valor de 4.5wt%.

En la Figura 1 se muestran las estimaciones realizadas para sistemas de almacenamiento en materiales investigados por diversas instituciones de

EEUU. En general, se aprecia un incremento en la capacidad de almacenamiento gravimétrica en el período de 2005 hasta 2011. Estos

sistemas son diseñados para ser aplicados en vehículos de transporte y funcionan en base a diversos materiales y mecanismos como: hidruros metálicos, materiales adsorbentes y materiales en los cuales el almacenamiento es de carácter químico. Los puntos corresponden a los valores promedio de los valores alcanzados en esos años por los diversos sistemas y las barras representan los valores máximos y mínimos obtenidos. Es importante mencionar que, aunque algunos valores máximos alcanzan o sobrepasan el valor ideal establecido (2020 target), no necesariamente poseen las ventajas necesarias para su implementación comercial, ya que además de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, se requieren satisfacer otros criterios como el costo del sistema de almacenamiento, la durabilidad y operabilidad, las velocidades de carga y descarga, la calidad del hidrógeno almacenado en función de su pureza, el cuidado al ambiente y la seguridad. Es importante mencionar que en la capacidad gravimétrica se expresa el peso del sistema de almacenamiento, ya que es una razón de la masa del hidrógeno almacenado respecto a la masa del del sistema de almacenamiento incluyendo no solo el tanque sólido, sino también componentes como tuberías, anclajes de montaje, válvulas, etc. Un aspecto importante es que el sistema de almacenamiento sea ligero, pero eso depende del material utilizado como adsorbente.

Otro aspecto sumamente importante es el costo, el cual se cuantifica como el costo por KWh neto que suministra el combustible almacenado o el costo por kilogramo de hidrógeno almacenado, siendo los valores de referencia para el año 2020 de 10 y 333 respectivamente, según el DOE.

En la actualidad, existen numerosos prototipos comerciales de vehículos que consumen hidrógeno de las principales manufactureras a nivel mundial, siendo la empresa Hyundai, que en 2013 lanzó el primer vehículo de pila de hidrógeno de producción en masa: el Hyundai ix35 Fuel Cell (también llamado Tucson Fuel Cell) convirtiendo a Hyundai en el primer fabricante en producir este tipo de vehículos. El sucesor de este modelo, es el Nexu, con un tanque de hidrógeno de 156.6 litros, y autonomía de 666 kilómetros. Otro modelo de pila de combustible es el Clarity Fuel Cell de Honda, que ha recibido una calificación de autonomía de 589 kilómetros de la Environmental Protection Agency (EPA) de EEUU, aunque aún no se encuentra disponible para los consumidores.

Estos esfuerzos por introducir al mercado automóviles que emplean hidrógeno como combustibles se irán multiplicando conforme la generación, el transporte, y el almacenamiento de hidrógeno se vuelvan más eficientes, seguros y disminuyan sus costos, ya que se tendrá que disponer de estaciones de recarga en muchos lugares. Un factor clave para lograrlo serán los resultados de la investigación en esos rubros.

Mecanismos de almacenamiento en materiales nanoestructurados.

El almacenamiento en materiales sólidos ocurre mediante los mecanismos de fisisorción y quimisorción de hidrógeno molecular y atómico respectivamente en las superficies de los poros de los materiales. Estas interacciones presentan energías de algunos electrón-voltios (eV) en la quimisorción (hidrógeno atómico) y del orden de milésimas de eV en la fisisorción (ver Figura 2).

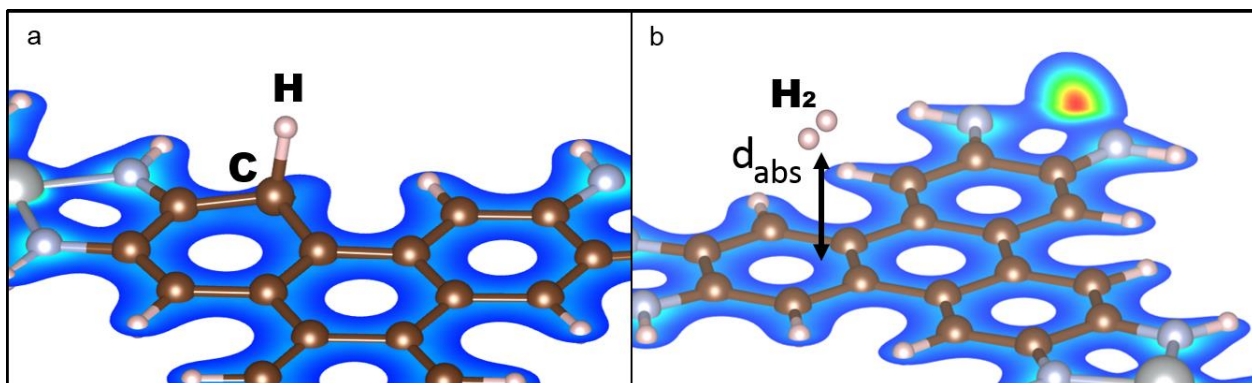


Figura 2. a) Quimisorción (hidrógeno atómico) sobre $Ni_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexamino-trifenileno})_2$. Se debe de romper el dímero molecular antes de que la quimisorción ~~ésta~~ se lleve a cabo. b) Fisorción (hidrógeno molecular) d_{abs} es la distancia de adsorción física.

Por otra parte, el mecanismo de adsorción depende de las propiedades físicas y químicas del material propuesto para llevar a cabo el almacenamiento de hidrógeno. Se han estudiado de manera teórica y experimental materiales nanoestructurados de carbono como nanotubos (Sakintuna et al. 2018; Yürüm et al. 2009; López-Corral 2014; Lee y Park 2010; Zhu et al. 2010; Ci et al. 2003; Dillon et al. 1997; Poirier et al. 2004; Panella et al. 2005; Wang y Johnson 1999), fulerenos (Dresselhaus et al. 1999; Drelinkiewics et al. 1996; Otarbay et al. 2018), y grafeno (Henwood y Carey 2007; Cabria y López 2005; Mirnezhad et al. 2012; Henwood y Carey

2008; Silbestrelli y Ambrosetti 2014; Constanzo et al. 2012), así como materiales metal-orgánicos (MOFs) (Rosi 2003; Allendorf 2018) y otros compuestos químicos. En los materiales nanoestructurados de carbono y MOFs el mecanismo predominante es la fisorción. En los hidruros metálicos, así como los compuestos químicos más complejos, domina el mecanismo de la quimisorción.

En la Figura 3 se aprecian los materiales estudiados en función de la accesibilidad de acuerdo con el método de almacenamiento y la densidad de hidrógeno que pueden almacenar.

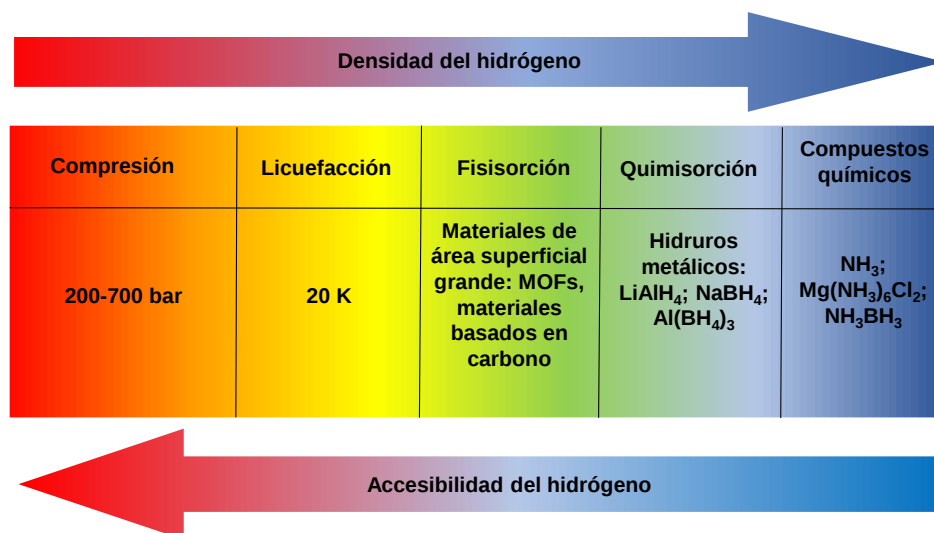


Figura 3. Materiales estudiados para el almacenamiento de hidrógeno, mostrados en orden de la densidad de hidrógeno almacenado y de la accesibilidad en términos comerciales.

En el caso del mecanismo de la fisisorción los materiales también deben tener propiedades fisicoquímicas para que la adsorción y liberación del hidrógeno almacenado pueda realizarse a temperaturas lo más cercanas a la temperatura ambiente con lo que se evitaría el enfriamiento del tanque para disminuir la vibración del material a nivel molecular para favorecer la adsorción. (Chen et al. 1999; Mi y Hee 2000; Liu et al. 1999)

Los materiales en los cuales el almacenamiento ocurra por el proceso de la quimisorción, las moléculas de H_2 deben romperse inicialmente requiriendo una energía extra y se podría requerir un sistema calentamiento del tanque de almacenamiento en la descarga para poder desorber el hidrógeno almacenado, haciendo energéticamente menos eficiente el almacenamiento.

En función de sus características, La fisisorción y la quimisorción podrían no ser los mecanismos adecuados para el almacenamiento de hidrógeno; en este sentido, la respuesta podría encontrarse en la existencia de un tercer estado intermedio de adsorción que puede producirse en una molécula de H_2 en la proximidad de ~~sobre~~ un átomo o clúster de átomos de metales de transición y que se encuentra es en un estado mixto de los estados anteriores (Jena 2011). La energía requerida para adsorber y desorber una molécula de H_2 mediante este tipo de enlazamiento es de fracciones de eV; precisamente, se ha estimado que el rango de energías de adsorción óptimo en sistemas de almacenamiento sólidos que funcionen a temperatura ambiente y presiones moderadas con un ciclo eficiente de adsorción-desorción es de 0.2-0.6 eV (Li, 2003; Bhatia, 2006; Contescu, 2011; Tozzini, 2013). Este estado intermedio de adsorción, es

considerado un enlace cuasi-molecular en el cual los átomos metálicos tienen un rol significativo incrementando la energía de adsorción del hidrógeno molecular en superficies porosas (Bezi et al. 2016).

Existen dos explicaciones de este enlace cuasi-molecular. Puede ocurrir una donación de carga de la molécula de H_2 a los orbitales d del átomo del metal de

transición y la donación del átomo metálico al orbital de antienlace de la molécula de H_2 (Kubas et al. 2001). Por otro lado, también el campo eléctrico producido por un ion metálico puede polarizar la molécula de H_2 , la cual puede entonces enlazarse al catión metálico en forma cuasimolecular (Niu et al. 1992).

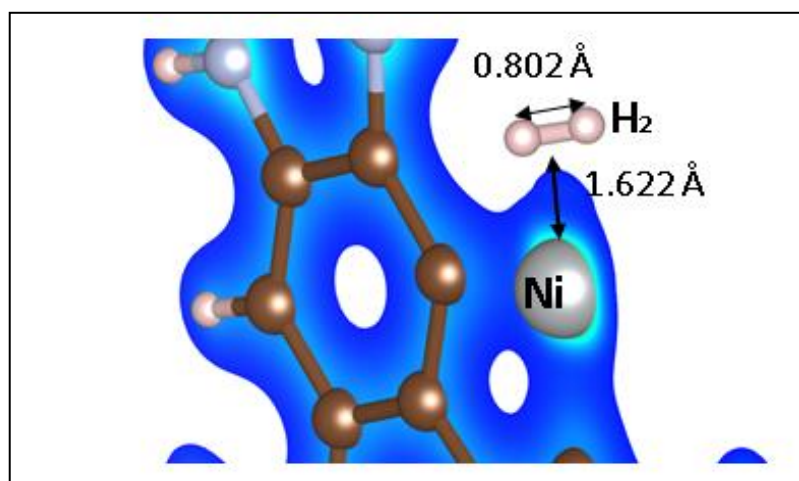


Figura 4. Adsorción cuasimolecular de una unidad de H_2 sobre un átomo de Níquel, el cual está enlazado químicamente a una fracción de grafeno. La distancia de adsorción cuasimolecular es de 1.622 Å.

Este enlace fue reportado por Kubas (Kubas et al. 2001) mediante el descubrimiento de complejos de dihidrógeno con metales de transición, donde la molécula de H_2 incrementa su distancia interatómica entre los dos hidrógenos hasta en un 20% respecto de la distancia de equilibrio (0.74 Å) en la creación del enlace cuasimolecular con el metal de transición. En la Figura 4 se observa una representación de este proceso químico en el cual la molécula de H_2 incrementa su distancia de enlace.

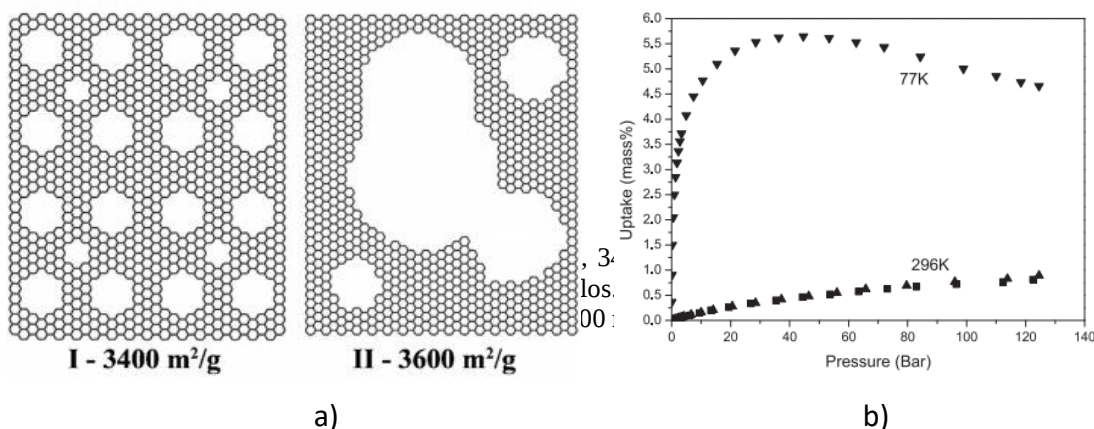
Grafeno modificado para almacenamiento de hidrógeno

Como se ha mencionado con anterioridad, la porosidad de los materiales es un factor importante en el almacenamiento de H_2 , que poseen los nanomateriales en función de sus estructuras y composiciones. Para incrementar la adsorción de hidrógeno en base al incremento de porosidad, se han estudiado vacancias en materiales de carbono como grafeno y nanotubos, así como la funcionalización de estos materiales con metales tales como litio, níquel, titanio, platino, paladio y rutenio, ya que estos metales poseen propiedades adecuadas para mejorar la adsorción de hidrógeno sobre los materiales de carbono. Incluimos a continuación

algunos trabajos de investigación representativos.

En el trabajo de Baburin et al (Baburin et al, 2015), se modela un sistema de hojas de grafeno con el fin de obtener mayor reactividad para la adsorción de hidrógeno atómico y molecular. En la figura 5a) se muestran algunos modelos de las hojas grafénicas. En la figura 5b) se muestra la medición del hidrógeno

adsorbido sobre una muestra de hidrógeno defectuoso exfoliado del grafito y activado mediante KOH. Se puede observar una adsorción de 5.5 wt% a 77K y 30 bar de presión. A 296K y 120 bar de presión. También se observa una disminución de la cantidad de hidrógeno adsorbido a mayor temperatura, ya que la vibración térmica probablemente supera la energía de adsorción del hidrógeno.



En el caso de la funcionalización con litio, para mejorar la adsorción, se han realizado múltiples estudios teóricos, siendo uno reciente el de Tachikawa e Iyama (Tachikawa, Iyama, 2019) quienes

estudian el almacenamiento de hidrógeno sobre nano-hojuelas de grafeno “decoradas” con litio. En la figura 6 se muestra una configuración del sistema.

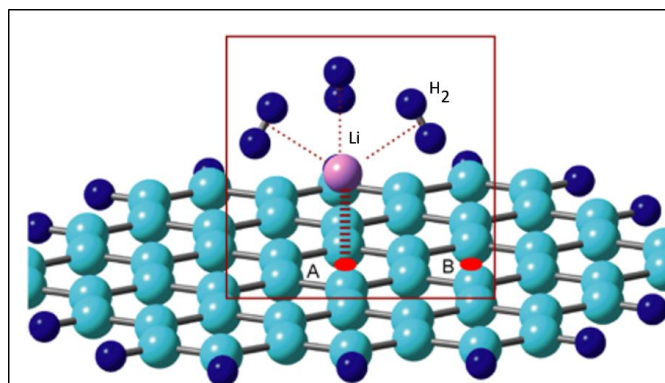


Figura 6. Modelo de nano hojuela de carbono “decorada” con litio, sobre el cual varias moléculas de H₂ se encuentran adsorbidas.

La adsorción de H_2 se lleva a cabo mediante fuerzas electrostáticas ejercidas por el litio sobre el hidrógeno; el litio a su vez, interacciona mediante fuerzas de carácter cuadrupolar con el carbono de la hoja de grafeno. Mediante la decoración con el litio, los autores reportan una energía de adsorción de entre 0.157-0.275 eV para rangos de 1 a 4 moléculas adsorbidas sobre el átomo de litio. A nivel experimental, se ha avanzado en la síntesis de nanomateriales de carbono “decorados” con litio, siendo un trabajo experimental importante el de Ji (Ji et al. 2019). También se ha investigado a nivel de simulación, la decoración de grafeno defectuoso con litio y otros metales como estrategias múltiples simultáneas para mejorar la adsorción de hidrógeno. La investigación de Wang et al. (Wang et al, 2019) empleando boro y escandio como dopantes y decorantes sobre grafeno defectuoso es un ejemplo reciente de esto.

Para la funcionalización de átomos metálicos de transición sobre materiales de carbono, se han realizado múltiples experimentos, aunque los resultados en el pasado no alcanzaron los valores de adsorción de H_2 predichos por los estudios teóricos. Los motivos podrían encontrarse en los procesos de síntesis de esos materiales que no se han producido con alto grado de pureza debido a la complejidad del proceso. Sin embargo, en la actualidad existen reportes experimentales como el de Gu. (Gu et al. 2019) en el que se obtiene como resultado una adsorción de 5.7 wt% de

hidrógeno a 473K en un compuesto sintetizado de grafeno y níquel.

Además del grafeno y otros nanomateriales de carbono, en la actualidad se están realizando avances en materiales como el nitruro de boro, redes metal orgánicas, hidruros metálicos e hidruros metálicos complejos.

Conclusiones

El almacenamiento de hidrógeno en materiales sólidos constituye una alternativa energética como combustible para vehículos aéreos y terrestres. La aplicación masiva depende del desarrollo de tanques de almacenamiento que puedan contener la mayor densidad de hidrógeno a temperaturas lo más cercanas a la temperatura ambiente, con la presión más baja posible, lo cual podría lograrse con tanques sólidos y energías de adsorción intermedias entre las de la fisisorción y la quimisorción. Lo anterior se encuentra en proceso de investigación mediante el estudio de los materiales nanoestructurados que pueden tener una amplia aplicación tecnológica, entre las cuales se encuentra la capacidad de almacenamiento de moléculas en estado gaseoso. La fabricación de estos sistemas en el futuro puede permitirle a la humanidad contar con una alternativa energética además de las energías renovables como la solar y la eólica, que permitan finalmente cortar completamente la dependencia de los combustibles fósiles y sus efectos nocivos sobre el medio ambiente, principalmente el calentamiento global.

Referencias.

- Allendorf, M. D., Hulvey, Z., Gennett, T., Ahmed, A., Autrey, T., Camp, J. Wood, B. C. (2018). An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*, 11(10), 2784–2812. <https://doi.org/10.1039/C8EE01085D>
- Baburin, I. A., Klechikov, A., Mercier, G., Talyzin, A., & Seifert, G. (2015). Hydrogen adsorption by perforated graphene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(20), 6594–6599. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.139>
- Bezi Javan, M., Houshang Shirdel-Havar, A., Soltani, A., & Pourarian, F. (2016). Adsorption and dissociation of H₂ on Pd doped graphene-like SiC sheet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(48), 22886–22898. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.081>
- Bhatia, S. K., & Myers, A. L. (2006). Optimum Conditions for Adsorptive Storage. *Langmuir*, 22(4), 1688–1700. <https://doi.org/10.1021/la0523816>
- Cabria, I., López, M. J., & Alonso, J. A. (2005). Enhancement of hydrogen physisorption on graphene and carbon nanotubes by Li doping. *The Journal of Chemical Physics*, 123(20), 204721. <https://doi.org/10.1063/1.2125727>
- Chen, P. (1999). High H₂ Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures. *Science*, 285(5424), 91–93. <https://doi.org/10.1126/science.285.5424.91>
- Ci, L., Zhu, H., Wei, B., Xu, C., & Wu, D. (2003). Annealing amorphous carbon nanotubes for their application in hydrogen storage. *Applied Surface Science*, 205(1–4), 39–43. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00897-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00897-8)
- Conrad, H., Ertl, G., & Latta, E. E. (1974). Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces. *Surface Science*, 41(2), 435–446. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90060-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90060-0)
- Contescu, C. I., van Benthem, K., Li, S., Bonifacio, C. S., Pennycook, S. J., Jena, P., & Gallego, N. C. (2011). Single Pd atoms in activated carbon fibers and their contribution to hydrogen storage. *Carbon*, 49(12), 4050–4058. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.021>
- Costanzo, F., Silvestrelli, P. L., & Ancilotto, F. (2012). Physisorption, Diffusion, and Chemisorption Pathways of H₂ Molecule on Graphene and on (2,2) Carbon Nanotube by First Principles Calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(4), 1288–1294. <https://doi.org/10.1021/ct300143a>
- DOE Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan
Obtenido de: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/downloads/fuel-cell-technologies-office-multi-year-research-development-and-22>

- DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles. Department of Energy. (2018). Obtenido de <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>
- Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., & Heben, M. J. (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386(6623), 377–379. <https://doi.org/10.1038/386377a0>
- Drelinkiewicz, A., Byszewski, P., & Bielanski, A. (1996). Catalytic hydrogenation of C60 fullerene. *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 59(1), 19–27. <https://doi.org/10.1007/BF02067987>
- Dresselhaus, M. S., Williams, K. A., & Eklund, P. C. (1999). Hydrogen Adsorption in Carbon Materials. *MRS Bulletin*, 24(11), 45–50. <https://doi.org/10.1557/S0883769400053458>
- Henwood, D., & Carey, J. D. (2007). Ab initio investigation of molecular hydrogen physisorption on graphene and carbon nanotubes. *Physical Review B*, 75(24). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.245413>
- Henwood, Daniel, & David Carey, J. (2008). Molecular physisorption on graphene and carbon nanotubes: a comparative *ab initio* study. *Molecular Simulation*, 34(10–15), 1019–1023. <https://doi.org/10.1080/08927020802175241>
- Ji, K., Han, J., Hirata, A., Fujita, T., Shen, Y., Ning, S., ... Oyama, Y. (2019). Lithium intercalation into bilayer graphene. *Nature Communications*, 10(1), 275. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07942-z>
- Jena, P. (2011). Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3), 206–211. <https://doi.org/10.1021/jz1015372>
- Khandelwal, B., Karakurt, A., Sekaran, P. R., Sethi, V., & Singh, R. (2013). Hydrogen powered aircraft : The future of air transport. *Progress in Aerospace Sciences*, 60, 45–59. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2012.12.002>
- Kubas, G. J. (2001). Metal–dihydrogen and σ -bond coordination: the consummate extension of the Dewar–Chatt–Duncanson model for metal–olefin π bonding. *Journal of Organometallic Chemistry*, 635(1–2), 37–68. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(01\)01066-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(01)01066-X)
- Lee, S. M., & Lee, Y. H. (2000). Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 76(20), 2877–2879. <https://doi.org/10.1063/1.126503>
- Lee, S.-Y., & Park, S.-J. (2010). Effect of temperature on activated carbon nanotubes for hydrogen storage behaviors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6757–6762. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.114>

- Lewis, R., & Gomer, R. (1969). Adsorption of hydrogen on platinum. *Surface Science*, 17(2), 333–345. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90102-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90102-2)
- Li, J., Furuta, T., Goto, H., Ohashi, T., Fujiwara, Y., & Yip, S. (2003). Theoretical evaluation of hydrogen storage capacity in pure carbon nanostructures. *The Journal of Chemical Physics*, 119(4), 2376–2385. <https://doi.org/10.1063/1.1582831>
- Liu, C. (1999). Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature. *Science*, 286(5442), 1127–1129. <https://doi.org/10.1126/science.286.5442.1127>
- López-Corral, I., Irigoyen, B., & Juan, A. (2014). Bonding in PdH₂ and Pd₂H₂ systems adsorbed on carbon nanotubes: Implications for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(16), 8780–8790. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.032>
- Mirnezhad, M., Ansari, R., Seifi, M., Rouhi, H., & Faghihnasiri, M. (2012). Mechanical properties of graphene under molecular hydrogen physisorption: An ab initio study. *Solid State Communications*, 152(10), 842–845. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.02.021>
- Niu, J., Rao, B. K., & Jena, P. (1992). Binding of hydrogen molecules by a transition-metal ion. *Physical Review Letters*, 68(15), 2277–2280. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2277>
- Oh, H., Gennett, T., Atanassov, P., Kurttepli, M., Bals, S., Hurst, K. E., & Hirscher, M. (2013). Hydrogen adsorption properties of platinum decorated hierarchically structured templated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 177, 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.04.020>
- Otarbay, Z. E., Gabdullin, M. T., Abdullin, K. A., Shur, D. V., Ismailov, D. V., Yerlanuly, Y., & Kerimbekov, D. S. (2018). Hydrogenization of fullerene as a method of storage of hydrogen. *Journal of Physics: Conference Series*, 987, 012025. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/987/1/012025>
- Panella, B., Hirscher, M., & Roth, S. (2005). Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*, 43(10), 2209–2214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.037>
- Parambath, V. B., Nagar, R., Sethupathi, K., & Ramaprabhu, S. (2011). Investigation of Spillover Mechanism in Palladium Decorated Hydrogen Exfoliated Functionalized Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(31), 15679–15685. <https://doi.org/10.1021/jp202797q>
- Poirier, E., Chahine, R., Bénard, P., Cossement, D., Lafı, L., Mélançon, E., ... Désilets, S. (2004). Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures. *Applied Physics A*, 78(7), 961–967. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2415-y>
- Rosi, N. L. (2003). Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science*, 300(5622), 1127–1129. <https://doi.org/10.1126/science.1083440>

- Sakintuna, B., Lamaridarkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review☆. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9), 1121–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
- Silvestrelli, P. L., & Ambrosetti, A. (2014). Including screening in van der Waals corrected density functional theory calculations: The case of atoms and small molecules physisorbed on graphene. *The Journal of Chemical Physics*, 140(12), 124107. <https://doi.org/10.1063/1.4869330>
- Tozzini, V., & Pellegrini, V. (2013). Prospects for hydrogen storage in graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(1), 80–89. <https://doi.org/10.1039/C2CP42538F>
- Wang, Q., & Johnson, J. K. (1999). Optimization of Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(23), 4809–4813. <https://doi.org/10.1021/jp9900032>
- Wang, J., Chen, Y., Yuan, L., Zhang, M., & Zhang, C. (2019). Scandium Decoration of Boron Doped Porous Graphene for High-Capacity Hydrogen Storage. *Molecules*, 24(13), 2382. <https://doi.org/10.3390/molecules24132382>
- Yürüm, Y., Taralp, A., & Veziroglu, T. N. (2009). Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9), 3784–3798. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.001>
- Zhu, H., Cao, A., Li, X., Xu, C., Mao, Z., Ruan, D., ... Wu, D. (2001). Hydrogen adsorption in bundles of well-aligned carbon nanotubes at room temperature. *Applied Surface Science*, 178(1–4), 50–55. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00309-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00309-9)