

# ÓXIDOS DE SILICIO-ESTAÑO PARA APLICACIONES DE ÁNODO EN BATERÍAS HÍBRIDAS DE IONES DE METAL ALCALINO: UNA NOVEDOSA TECNOLOGÍA DE AHORRO ENERGÉTICO HACIA LA QUÍMICA VERDE<sup>a</sup>

## SILICON-TIN OXIDES FOR HYBRID ALKALI METAL-ION BATTERY ANODE APPLICATIONS: A NOVEL ENERGY-SAVING TECHNOLOGY TOWARDS GREEN CHEMISTRY

FATEMEH MOLLAAMIN<sup>b\*</sup>

Recibido 14-08-2025, aceptado 10-11-2025, versión final 25-11-2025.

Artículo Investigación

**RESUMEN:** En esta investigación, se ha demostrado que las fuentes de energía de hidrógeno en materiales 2D funcionalizados con metales son alternativas prometedoras para sistemas de energía limpia. Los metales alcalinos rubidio y cesio mediante dopaje en baterías de iones de litio, sodio o potasio. Se realizó un amplio estudio sobre la captura de hidrógeno por  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ , incluyendo el uso de cálculos *DFT* en el nivel teórico *CAM-B3LYP-D3/6-311+G(d,p)*. La hipótesis del fenómeno de adsorción de hidrógeno se determinó mediante distribuciones de densidad de diferencias de densidad de carga (*CDD*), densidad total de estados (*TDOS*) y localizador orbital localizado (*LOL*) para nanoagrupaciones de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ . La oscilación en la densidad de carga muestra que las densidades electrónicas se concentraron principalmente en el borde de los átomos adsorbentes durante la adsorción. Dado que el litio, sodio o potasio ofrecen mayores ventajas sobre el *Sn/Si*, su mayor movimiento de electrones y huecos permite que los dispositivos de litio, sodio o potasio operen a frecuencias más altas que los de *Sn/Si*. Una pequeña porción de  $Rb^+$  o  $Cs^+$  ingresada en la capa de *Sn-Si* para reemplazar los sitios de  $Li^+$ ,  $Na^+$  o  $K^+$  podría mejorar la estabilidad estructural del material del electrodo a alta multiplicidad, mejorando así la tasa de retención de capacidad. Entre estas, las baterías de iones de potasio parecen ser las más prometedoras en términos de dopaje con  $Rb^+$  o  $Cs^+$ .

**PALABRAS CLAVES:** Almacenamiento de energía; Batería de iones de metal alcalino; densidad de estados; distribución de carga; modelado de materiales; adsorción de hidrógeno.

<sup>a</sup>Mollaamin, Fatemeh (2026). Óxidos de Silicio-estaño para Aplicaciones de Ánodo en Baterías Híbridas de Iones de Metal Alcalino: Una novedosa tecnología de ahorro energético hacia la química verde. *Rev. Fac. Cienc.*, 15 (1), 94–110. DOI: <https://10.15446/rev.fac.cienc.v15n1.122163>

<sup>b</sup>Department of Biomedical Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Kastamonu University, Kastamonu 37150, Turkey

\* Autor para correspondencia: [fmollaamin@kastamonu.edu.tr](mailto:fmollaamin@kastamonu.edu.tr)

**ABSTRACT:** In this research, hydrogen energy sources on functionalized 2D materials by metals have been shown as promising alternatives for clean energy systems. Alkali metals of rubidium and cesium are studied through doping in lithium, sodium or potassium ion batteries. A vast study on  $H$ -capture by  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ , was carried out including using *DFT* computations at the "CAM – B3LYP – D3/6 – 311 +  $G(d, p)$  level of theory. The hypothesis of the hydrogen adsorption phenomenon was figured out by density distributions of charge density difference (*CDD*), total density of states (*TDOS*), localized orbital locator (*LOL*) for nanoclusters of  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ . The oscillation in charge density amounts displays that the electronic densities were mainly placed in the edge of adsorbate/adsorbent atoms during the adsorption status. As the benefits of lithium, sodium or potassium over *Sn/Si* possess its higher electron and hole motion, permitting lithium, sodium or potassium devices to operate at higher frequencies than *Sn/Si* devices. A small portion of  $Rb^+$  or  $Cs^+$  entered the *Sn – Si* layer to replace the *Li*, *Na* or *K* sites might improve the structural stability of the electrode material at high multiplicity, thereby improving the capacity retention rate. Among these, potassium-ion batteries seem to show the most promise in terms of  $Rb^+$  or  $Cs^+$  doping.

**KEYWORDS:** Energy storage; alkali metal-ion battery; density of states; charge distribution; materials modeling; hydrogen adsorption.

## 1. INTRODUCCIÓN

El ion de sodio/potasio puede ser el principal candidato químico para reemplazar las baterías de iones de litio (Yang & Wu, 2022). El ion de potasio presenta ciertas ventajas sobre su análogo de ion de litio, como su diseño simple y la menor costo del material y los métodos de construcción. La principal ventaja es la alta cantidad y el bajo costo del potasio en comparación con el litio, lo que convierte a las baterías de potasio en un sustituto eficaz para baterías de gran escala, como las de los dispositivos eléctricos y de ahorro de energía domésticos. Otra ventaja de una batería de ion de potasio sobre una de ion de litio es su potencial de carga en poco tiempo (Tan & Paul, 2024).

Recientemente, se han propuesto nanoestructuras de carburo de *Si*, *Ge* o *Sn* como compuestos que absorben *H* (Zhao *et al.*, 2021). Si bien la polarizabilidad del *Si* es mayor que la del átomo de *C*, se asume que la nanolámina de *Si – C/Si* podría unirse a las composiciones con mayor fuerza que las nanoestructuras de *C* puro (Wei *et al.*, 2024). Las investigaciones previas sobre dispositivos de ahorro de energía mediante adsorción de *H* se han adaptado gracias a los cálculos de *DFT* con un grupo semiconductor de nanocarburos de *Si/Ge/Sn/Pb* (Mollaamin & Monajjemi, 2024a), nanoaleación de *Mg – Al* (Mollaamin, 2024) y dopaje de nanocompuestos de *BN* con *Al/C/Si* (Mollaamin, 2024).

Los nanomateriales con estructuras notables presentan una gran demanda en el campo de la electrocatálisis, las pilas de combustible y el ahorro energético. Además, se estudian los iones de rubidio y cesio como adi-

tivos electrolíticos para baterías de iones de sodio. Se ha demostrado que la adición de pequeñas cantidades de  $Rb^+$  y  $Cs^+$  al electrolito modifica significativamente la composición química de la interfase electrolítica sólida en superficies de carbono duro, lo que resulta en un aumento significativo de la conductividad iónica y la estabilidad de la interfase electrolítica sólida (Che *et al.*, 2017).

Esta investigación busca profundizar en la viabilidad de los nanoclusters de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  para el almacenamiento de  $H$ . Por lo tanto, se analizaron las propiedades fisicoquímicas de los heteroclusters mencionados y los nanoclusters hidrogenados de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ .

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La Figura 1 muestra nanoagrupaciones de metales alcalinos de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$  y  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ , que pueden mejorar el almacenamiento de hidrógeno en baterías, transistores u otros semiconductores. En nuestra investigación, los cálculos se realizaron según el nivel teórico  $CAM - B3LYP - D3$ .

Todos los cálculos de este trabajo se realizaron mediante el método de primeros principios basado en la teoría del funcional de la densidad (*DFT*). La optimización geométrica y el análisis de las frecuencias vibracionales de los modelos se calcularon utilizando *DFT* con el funcional híbrido de intercambio-correlación *B3LYP* y el conjunto de bases  $6 - 311 + G(d, p)$ . En esta investigación, los cálculos se realizaron mediante el método de atenuación de Coulomb (Becke, 3 parámetros, Lee-Yang-Parr) [ $CAM - B3LYP - D3$ ].

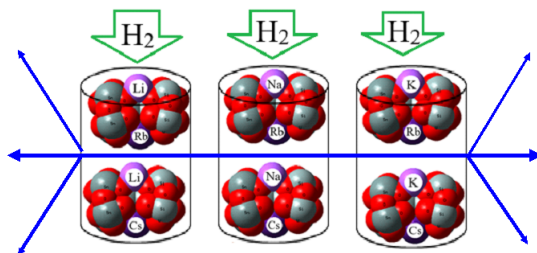


Figura 1: Adición de  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  a nanoclusters  $(SnO_2 - SiO_2)$  que acompañan la dopación con  $Rb^+$  o  $Cs^+$  y formación de nanoclusters  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  hacia el almacenamiento de energía a través de la adsorción de hidrógeno como  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$  en baterías nuevas. Fuente: Elaboración propia

Esto resalta la importancia de considerar la correlación electrónica y los efectos de dispersión para predecir con precisión las polarizabilidades (Adekoya *et al.*, 2021).

Las fuerzas de dispersión se consideraron bajo el método "DFT – D3" de Grimme con amortiguamiento de Becke-Johnson con multiplicidad de +1 y convergencia en la matriz de densidad  $RMS = 1.00D - 08$  y convergencia en la matriz de densidad  $MAX = 1.00D - 06$  (Kohn & Sham, 1965).

La Figura 1 muestra el proceso de adsorción de hidrógeno por nanoclústeres de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  y nanoclústeres adsorbidos por hidrógeno de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ .

En esta investigación, se implementó el modelo de Onsager, desarrollado por Frisch, Wong y Wiberg, que utiliza cavidades esféricas. Si bien esto implica una descripción menos precisa de la interfaz soluto-disolvente, esta aproximación simplifica la evaluación de las transformaciones de energía en las optimizaciones geométricas y el análisis de frecuencias. De hecho, una cavidad debe tener un significado físico, como en el modelo de Onsager, y una capacidad matemática, como suele ocurrir en otras descripciones de los efectos del disolvente (Zhou & Doi, 2022). Por otro lado, la cavidad debe impedir el paso del disolvente e incluir sus fronteras, ya que representan la parte más probable de la distribución de carga del soluto (Doi, 2021).

El análisis de carga de Bader (Henkelman & *et al.*, 2006) se ilustró durante el agarre de átomos de hidrógeno por nanoagrupaciones de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$  (Figura 1). La superficie de energía potencial rígida mediante la teoría del funcional de la densidad (Mollaamin & Monajjemi, 2024b; Mollaamin & Monajjemi, 2023) se realizó gracias al paquete de programas *Gaussian 16* revisión C.01 (Frisch *et al.*, 2016) y *GaussView 6.1* (Dennington *et al.*, 2016). La entrada de coordinación para la captura de hidrógeno por  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  tiene conjuntos de bases LANL2DZ y 6-311 + G(d, p).

Además, se discutieron los detalles de implementación y análisis del modelado DFT por computadora y se exploraron posibles limitaciones y dificultades mediante una serie de estudios de caso.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Análisis de diferencias de densidad de carga

En las Figuras 2 a, b, c, d, e, f se han mostrado diferencias de densidad de carga (CDD) (Xu *et al.*, 2024) para nanocúmulos de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  con fluctuación en la región alrededor de  $-12$  a  $+6$  Bohr y para el nanocúmulo de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$  (Figura 2 a', b', c', d', e', f') en el área alrededor de  $-12$  a  $+6$  Bohr.

Además, los átomos de  $O2$ ,  $O3$ ,  $O7 - O12$ ,  $O14$ ,  $O15$ ,  $O17$ ,  $O18$ ,  $O22 - O27$ ,  $O29$ ,  $O30$  del óxido híbrido de metal alcalino ( $Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ ) - ( $SnO_2 - SiO_2$ ) (Figura 2a,b,c,d,e,f) han mostrado una fluctuación alrededor de  $-12$  a  $+6$  Bohr hacia la formación de un híbrido de metal alcalino hidrogenado ( $Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ ) - ( $SnO_2 - SiO_2$ ) -  $2H_2$  a través de la adsorción de hidrógeno (Figura 2 a', b', c', d', e', f'). Como se puede observar en la Figura 2, los estados electrónicos de los sitios de carbono en  $SnO_2 - SiO_2$  cercanos a la banda de valencia tienen un carácter aceptor de electrones, mientras que los sitios de iones metálicos tienen un carácter donador de electrones.

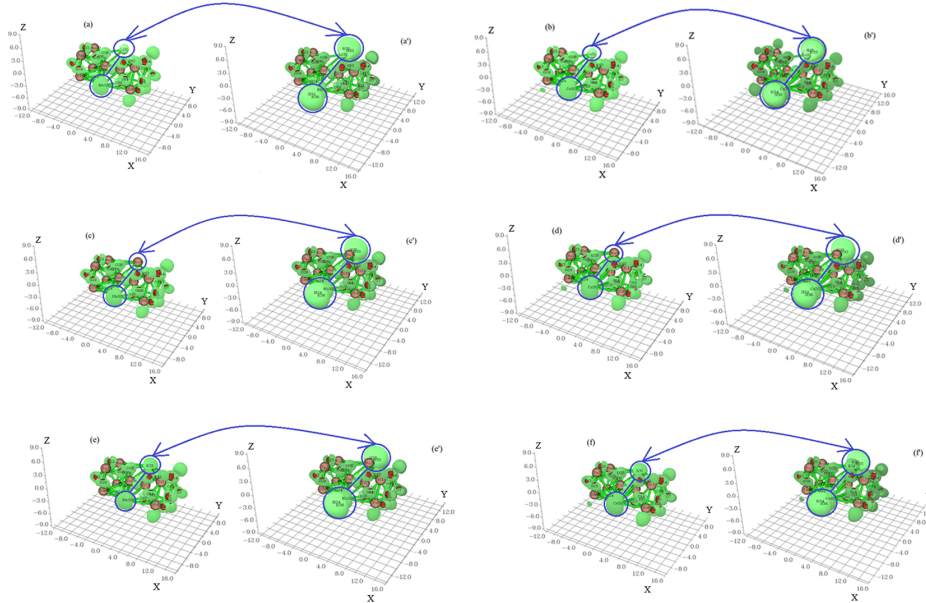


Figura 2: Gráficos de CDD para (a)  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ , (a')  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , (b)  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ , (b')  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , (c)  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ , (c')  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , (d)  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ , (d')  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , (e)  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ , (e')  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , (f)  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ , (f') Nanoclústeres de  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$  en los ejes X, Y, Z (Bohr). Fuente: Elaboración propia.

La distribución de carga ha sido ilustrada durante la captura de  $H$  por nanoclusters  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  hacia la formación de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , respectivamente (Tablas 1, 2, 3).

Tabla 1: Carga atómica (Q/culombio) para los nanoclústeres  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ .

| $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ |        | $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ |        | $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ |        | $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ |        |
|---------------------------|--------|----------------------------------|--------|---------------------------|--------|----------------------------------|--------|
| Átomo                     | Q      | Átomo                            | Q      | Átomo                     | Q      | Átomo                            | Q      |
| O2                        | -0.638 | O2                               | -0.711 | O2                        | -0.658 | O2                               | -0.658 |
| O3                        | -0.830 | O3                               | -0.828 | O3                        | -0.826 | O3                               | -0.826 |
| Si4                       | 1.415  | Si4                              | 1.420  | Si4                       | 1.423  | Si4                              | 1.426  |
| Si5                       | 1.433  | Si5                              | 1.444  | Si5                       | 1.436  | Si5                              | 1.436  |
| Si6                       | 1.442  | Si6                              | 1.432  | Si6                       | 1.376  | Si6                              | 1.374  |
| O7                        | -0.724 | O7                               | -0.672 | O7                        | -0.729 | O7                               | -0.730 |
| O8                        | -0.827 | O8                               | -0.817 | O8                        | -0.827 | O8                               | -0.827 |
| O9                        | -0.802 | O9                               | -0.791 | O9                        | -0.816 | O9                               | -0.816 |
| O10                       | -0.981 | O10                              | -1.003 | O10                       | -0.908 | O10                              | -0.908 |
| O11                       | -0.809 | O11                              | -0.812 | O11                       | -0.827 | O11                              | -0.826 |
| O12                       | -0.956 | O12                              | -0.928 | O12                       | -0.954 | O12                              | -0.953 |
| Si13                      | 1.344  | Si13                             | 1.348  | Si13                      | 1.316  | Si13                             | 1.321  |
| O14                       | -0.785 | O14                              | -0.730 | O14                       | -0.826 | O14                              | -0.828 |
| O15                       | -0.711 | O15                              | -0.769 | O15                       | -0.736 | O15                              | -0.734 |
| Sn16                      | 1.686  | Sn16                             | 1.684  | Sn16                      | 1.616  | Sn16                             | 1.612  |
| O17                       | -0.802 | O17                              | -0.800 | O17                       | -0.803 | O17                              | -0.802 |
| O18                       | -0.875 | O18                              | -0.874 | O18                       | -0.873 | O18                              | -0.872 |
| Sn19                      | 1.692  | Sn19                             | 1.689  | Sn19                      | 1.685  | Sn19                             | 1.684  |
| Sn20                      | 1.675  | Sn20                             | 1.674  | Sn20                      | 1.677  | Sn20                             | 1.678  |
| Sn21                      | 1.700  | Sn21                             | 1.694  | Sn21                      | 1.688  | Sn21                             | 1.684  |
| O22                       | -0.848 | O22                              | -0.848 | O22                       | -0.843 | O22                              | -0.843 |
| O23                       | -0.892 | O23                              | -0.891 | O23                       | -0.889 | O23                              | -0.889 |
| O24                       | -1.060 | O24                              | -1.060 | O24                       | -0.986 | O24                              | -0.975 |
| O25                       | -0.912 | O25                              | -0.913 | O25                       | -0.921 | O25                              | -0.921 |
| O26                       | -1.001 | O26                              | -0.999 | O26                       | -0.999 | O26                              | -0.996 |
| O27                       | -0.921 | O27                              | -0.921 | O27                       | -0.929 | O27                              | -0.930 |
| Sn28                      | 1.709  | Sn28                             | 1.717  | Sn28                      | 1.641  | Sn28                             | 1.645  |
| O29                       | -0.905 | O29                              | -0.907 | O29                       | -0.928 | O29                              | -0.930 |
| O30                       | -0.858 | O30                              | -0.857 | O30                       | -0.866 | O30                              | -0.867 |
| Li31                      | 0.710  | Li31                             | 0.600  | Li31                      | 0.711  | Li31                             | 0.608  |
| Rb32                      | 0.874  | Rb32                             | 0.855  | Cs32                      | 1.129  | Cs32                             | 1.104  |

Tabla 2: Carga atómica ( $Q$ /culombio) para los nanoclústeres  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $NaCs(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ .

| $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ |        | $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ |        | $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ |        | $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ |        |
|---------------------------|--------|----------------------------------|--------|---------------------------|--------|----------------------------------|--------|
| Átomo                     | $Q$    | Átomo                            | $Q$    | Átomo                     | $Q$    | Átomo                            | $Q$    |
| O2                        | -0.638 | O2                               | -0.638 | O2                        | -0.717 | O2                               | -0.716 |
| O3                        | -0.829 | O3                               | -0.830 | O3                        | -0.822 | O3                               | -0.822 |
| Si4                       | 1.408  | Si4                              | 1.411  | Si4                       | 1.409  | Si4                              | 1.413  |
| Si5                       | 1.437  | Si5                              | 1.437  | Si5                       | 1.440  | Si5                              | 1.441  |
| Si6                       | 1.441  | Si6                              | 1.440  | Si6                       | 1.371  | Si6                              | 1.368  |
| O7                        | -0.724 | O7                               | -0.724 | O7                        | -0.688 | O7                               | -0.687 |
| O8                        | -0.828 | O8                               | -0.828 | O8                        | -0.820 | O8                               | -0.819 |
| O9                        | -0.802 | O9                               | -0.801 | O9                        | -0.813 | O9                               | -0.813 |
| O10                       | -0.980 | O10                              | -0.981 | O10                       | -0.915 | O10                              | -0.914 |
| O11                       | -0.812 | O11                              | -0.811 | O11                       | -0.836 | O11                              | -0.835 |
| O12                       | -0.974 | O12                              | -0.973 | O12                       | -0.948 | O12                              | -0.947 |
| Si13                      | 1.334  | Si13                             | 1.337  | Si13                      | 1.309  | Si13                             | 1.314  |
| O14                       | -0.785 | O14                              | -0.787 | O14                       | -0.790 | O14                              | -0.789 |
| O15                       | -0.716 | O15                              | -0.716 | O15                       | -0.788 | O15                              | -0.788 |
| Sn16                      | 1.692  | Sn16                             | 1.700  | Sn16                      | 1.622  | Sn16                             | 1.618  |
| O17                       | -0.803 | O17                              | -0.802 | O17                       | -0.803 | O17                              | -0.803 |
| O18                       | -0.877 | O18                              | -0.876 | O18                       | -0.876 | O18                              | -0.874 |
| Sn19                      | 1.693  | Sn19                             | 1.692  | Sn19                      | 1.688  | Sn19                             | 1.687  |
| Sn20                      | 1.669  | Sn20                             | 1.672  | Sn20                      | 1.673  | Sn20                             | 1.677  |
| Sn21                      | 1.699  | Sn21                             | 1.694  | Sn21                      | 1.700  | Sn21                             | 1.686  |
| O22                       | -0.848 | O22                              | -0.848 | O22                       | -0.843 | O22                              | -0.843 |
| O23                       | -0.890 | O23                              | -0.890 | O23                       | -0.888 | O23                              | -0.887 |
| O24                       | -1.057 | O24                              | -1.056 | O24                       | -0.983 | O24                              | -0.973 |
| O25                       | -0.911 | O25                              | -0.910 | O25                       | -0.920 | O25                              | -0.920 |
| O26                       | -1.031 | O26                              | -1.029 | O26                       | -1.030 | O26                              | -1.028 |
| O27                       | -0.922 | O27                              | -0.922 | O27                       | -0.929 | O27                              | -0.930 |
| Sn2                       | 1.706  | Sn28                             | 1.716  | Sn28                      | 1.644  | Sn28                             | 1.6543 |
| O29                       | -0.905 | O29                              | -0.907 | O29                       | -0.929 | O29                              | -0.930 |
| O30                       | -0.862 | O30                              | -0.863 | O30                       | -0.869 | O30                              | -0.870 |
| Na31                      | 0.787  | Na31                             | 0.708  | Na31                      | 0.772  | Na31                             | 0.694  |
| Rb32                      | 0.869  | Rb32                             | 0.850  | Cs32                      | 1.136  | Cs32                             | 1.110  |

Tabla 3: Carga atómica (Q/culombio) para los nanoclústeres  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ .

| $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ |        | $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ |        | $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ |        | $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ |        |
|--------------------------|--------|---------------------------------|--------|--------------------------|--------|---------------------------------|--------|
| Átomo                    | Q      | Átomo                           | Q      | Átomo                    | Q      | Átomo                           | Q      |
| O2                       | -0.638 | O2                              | -0.638 | O2                       | -0.658 | O2                              | -0.658 |
| O3                       | -0.830 | O3                              | -0.820 | O3                       | -0.824 | O3                              | -0.824 |
| Si4                      | 1.407  | Si4                             | 1.409  | Si4                      | 1.415  | Si4                             | 1.417  |
| Si5                      | 1.437  | Si5                             | 1.437  | Si5                      | 1.439  | Si5                             | 1.440  |
| Si6                      | 1.441  | Si6                             | 1.440  | Si6                      | 1.374  | Si6                             | 1.372  |
| O7                       | -0.724 | O7                              | -0.725 | O7                       | -0.730 | O7                              | -0.731 |
| O8                       | -0.827 | O8                              | -0.827 | O8                       | -0.828 | O8                              | -0.827 |
| O9                       | -0.799 | O9                              | -0.799 | O9                       | -0.813 | O9                              | -0.813 |
| O10                      | -0.981 | O10                             | -0.981 | O10                      | -0.908 | O10                             | -0.907 |
| O11                      | -0.811 | O11                             | -0.811 | O11                      | -0.828 | O11                             | -0.827 |
| O12                      | -0.992 | O12                             | -0.992 | O12                      | -0.991 | O12                             | -0.991 |
| Si13                     | 1.322  | Si13                            | 1.322  | Si13                     | 1.294  | Si13                            | 1.298  |
| O14                      | -0.785 | O14                             | -0.787 | O14                      | -0.826 | O14                             | -0.828 |
| O15                      | -0.719 | O15                             | -0.719 | O15                      | -0.744 | O15                             | -0.743 |
| Sn16                     | 1.691  | Sn16                            | 1.690  | Sn16                     | 1.622  | Sn16                            | 1.618  |
| O17                      | -0.803 | O17                             | -0.802 | O17                      | -0.804 | O17                             | -0.803 |
| O18                      | -0.876 | O18                             | -0.875 | O18                      | -0.874 | O18                             | -0.873 |
| Sn19                     | 1.696  | Sn19                            | 1.695  | Sn19                     | 1.689  | Sn19                            | 1.689  |
| Sn20                     | 1.664  | Sn20                            | 1.666  | Sn20                     | 1.667  | Sn20                            | 1.670  |
| Sn21                     | 1.698  | Sn21                            | 1.694  | Sn21                     | 1.688  | Sn21                            | 1.685  |
| O22                      | -0.847 | O22                             | -0.846 | O22                      | -0.842 | O22                             | -0.841 |
| O23                      | -0.887 | O23                             | -0.886 | O23                      | -0.885 | O23                             | -0.884 |
| O24                      | -1.058 | O24                             | -1.057 | O24                      | -0.985 | O24                             | -0.974 |
| O25                      | -0.908 | O25                             | -0.908 | O25                      | -0.918 | O25                             | -0.917 |
| O26                      | -1.060 | O26                             | -1.060 | O26                      | -1.059 | O26                             | -1.060 |
| O27                      | -0.919 | O27                             | -0.919 | O27                      | -0.928 | O27                             | -0.928 |
| Sn28                     | 1.657  | Sn28                            | 1.661  | Sn28                     | 1.591  | Sn28                            | 1.594  |
| O29                      | -0.905 | O29                             | -0.908 | O29                      | -0.928 | O29                             | -0.930 |
| O30                      | -0.866 | O30                             | -0.867 | O30                      | -0.873 | O30                             | -0.874 |
| K31                      | 0.894  | K31                             | 0.861  | K31                      | 0.891  | K31                             | 0.859  |
| Rb32                     | 0.872  | Rb32                            | 0.856  | Cs32                     | 1.129  | Cs32                            | 1.104  |

Se ha evaluado la carga atómica de *Si*, *Sn*, *O* y metales alcalinos de átomos de  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  e hidrógeno absorbidos en nanoclusters de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ . La funcionalización de átomos de litio, sodio y potasio puede aumentar la carga atómica negativa de O2, O3, O7 – O12, O14, O15, O17, O18, O22 – O27, O29, O30 en nanoclusters  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ . De hecho, los nanoclústeres  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  han demostrado ser más eficientes que el grupo  $(SnO_2 - SiO_2)$  (Shahriari *et al.*, 2023) para la aceptación de electrones del donante de electrones H33, H34, H35 y H36 (Tablas 1,2,3). El análisis de los cambios de densidad de carga en el proceso de adsorción ha ilustrado que  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$  y  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  han mostrado una carga de Bader de  $-1,709$  y  $-1,689$  culombios antes de la adsorción de hidrógeno y de  $-1.718$  y  $-1.685$  culombios después de la ad-

sorción de hidrógeno. Además, el análisis de los cambios de densidad de carga para  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$  y  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  ha mostrado una carga de Bader de  $-1.706$  y  $-1.690$  culombios antes de la adsorción de hidrógeno y de  $-1.716$  y  $-1.687$  culombios después de la adsorción de hidrógeno. Se ha demostrado que  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$  y  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  tienen una carga de Bader de  $-1.698$  y  $-1.689$  culombios antes de la adsorción de hidrógeno y de  $-1.696$  y  $-1.689$  culombios después de la adsorción de hidrógeno.

Las diferencias de densidad de carga para estas estructuras se miden como:  $\Delta Q_{Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)} = -0.009$ ,  $\Delta Q_{Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)} = 0.004$ ,  $\Delta Q_{Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)} = -0.01$ ,  $\Delta Q_{Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)} = 0.003$ ,  $\Delta Q_{K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)} = 0.002$ ,  $\Delta Q_{K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)} = 0$  culombio. Por lo tanto, los resultados han demostrado que el grupo de  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ , y puede tener la mayor tensión para la aceptación de electrones debido a la captura de hidrógeno.

### 3.2. Análisis de TDOS

En un sistema aislado (como una molécula), los niveles de energía son discretos; el concepto de densidad de estado (DOS) se considera completamente irrelevante en esta situación. Por lo tanto, la DOS total original (TDOS) del sistema aislado puede escribirse como (Becke & Edgecombe, 1990):

$$TDOS(E) = \sum_i \delta(E - \epsilon_i) \quad (1)$$

La función gaussiana normalizada se define como:

$$G(x) = \frac{1}{c\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2c^2}}, \text{ donde } c = \frac{FWHM}{2\sqrt{2\ln 2}} \quad (2)$$

El ancho completo a la mitad del máximo (*FWHM*) es un parámetro ajustable en Multiwfn (Lu, 2012; Lu, 2024). En el mapa *TDOS*, cada línea vertical discreta corresponde a un orbital molecular (*OM*); la línea discontinua resalta la posición de *HOMO*. La curva representa el *TDOS* simulado con base en la distribución de los niveles de energía de los *OM*.

Respecto al comportamiento de adsorción de hidrógeno por nanoagrupaciones de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$  y  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ , se ha medido el *TDOS*. Este parámetro puede indicar la existencia de interacciones químicas importantes, a menudo en el lado convexo (Figura 3a, b, c, d, e, f).

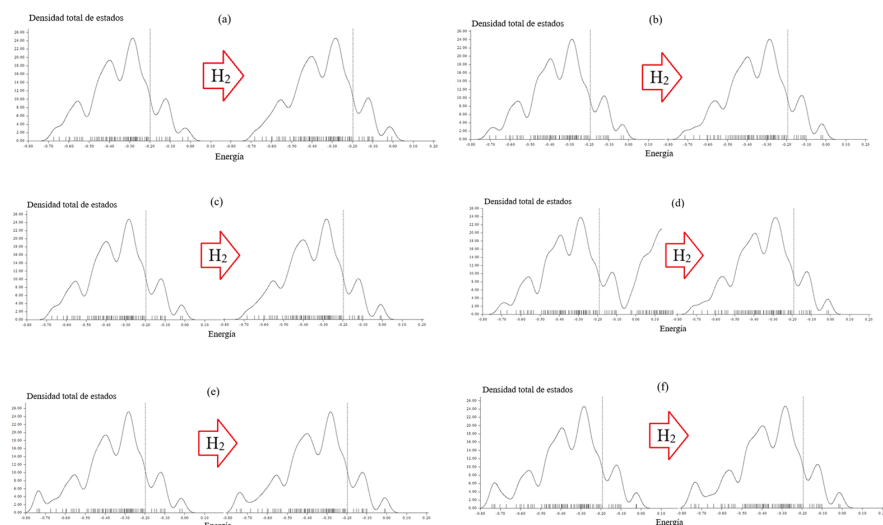


Figura 3: Gráficas TDOS de (a)  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) \rightarrow Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , (b)  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) \rightarrow Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , (c)  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) \rightarrow Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , (d)  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) \rightarrow Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , (e)  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) \rightarrow K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , (f)  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) \rightarrow K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ . Nota: las estructuras prístinas se ubican en el lado izquierdo y las hidrogenadas en el lado derecho. Fuente: Elaboración propia

Durante la formación de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$  (Figura 3a, b, c, d, e) y nanoclusters hidrogenados que contienen  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$  (Figura 3a, b, c, d, e) han mostrado los picos más pronunciados alrededor de  $-0.3$ ,  $-0.45$  y  $-0.60$  u.a. debido al enlace covalente entre dos átomos de  $Li^+/Rb^+$ ,  $Li^+/Cs^+$ ,  $Na^+/Rb^+$ ,  $Na^+/Cs^+$  con nanocúmulos ( $SnO_2 - SiO_2$ ).

Sin embargo, la curva TDOS para los nanocúmulos  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$  y  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$  ha mostrado cuatro picos puntiagudos alrededor de  $-0.3$ ,  $-0.45$ ,  $-0.60$ ,  $-0.75$  u.a. debido al enlace covalente entre átomos de  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  con el nanocúmulo ( $SnO_2 - SiO_2$ ) a través del almacenamiento de hidrógeno con una densidad máxima de estado de  $\approx 24$  alrededor de  $-0.30$  u.a. (Figura 3f).

### 3.3. Análisis de LOL

El localizador orbital localizado (*LOL*) tiene una expresión similar en comparación con la función de localización electrónica (*ELF*) (Schmider & Becke, 2000).

$$LOL(\mathbf{r}) = \frac{\tau(\mathbf{r})}{a + \tau(\mathbf{r})}; \tau(\mathbf{r}) = \frac{D_o(\mathbf{r})}{\frac{1}{2} \sum_i \eta_i |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2} \quad (3)$$

$$D_o(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} [\rho_\alpha(r)^{5/3} + \rho_\beta(\mathbf{r})^{5/3}] \quad (4)$$

Multiwfn (Lu, 2012; Lu, 2024) también admite la versión aproximada de LOL definida por Tsirelson & Stash (2002), es decir, el término de energía cinética real en *LOL* se reemplaza por una expansión de gradiente de segundo orden como *ELF*, que puede demostrar una amplia gama de muestras de enlace. Esta versión de *LOL* de Tsirelson se puede activar estableciendo ELFLOL\_type en 1. Por una razón especial, si ELFLOL\_type en settings.ini se cambia de 0 a 2, se utilizará otro formalismo:

$$LOL(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + [1/\tau(\mathbf{r})]^2} \quad (5)$$

Si el parámetro ELFLOL\_cut en settings.ini se establece en x, entonces LOL será cero donde LOL es menor que x.

Atrapamiento de hidrógenos por  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  (Figura 4a, b, c, d, e, f). Nanoclusters hacia la formación de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$  podría describirse por Gráficos *LOL* debido a la consecución de sus caracterizaciones de deslocalización/localización de electrones y enlaces químicos (Figura 4a, b, c, d, e, f).

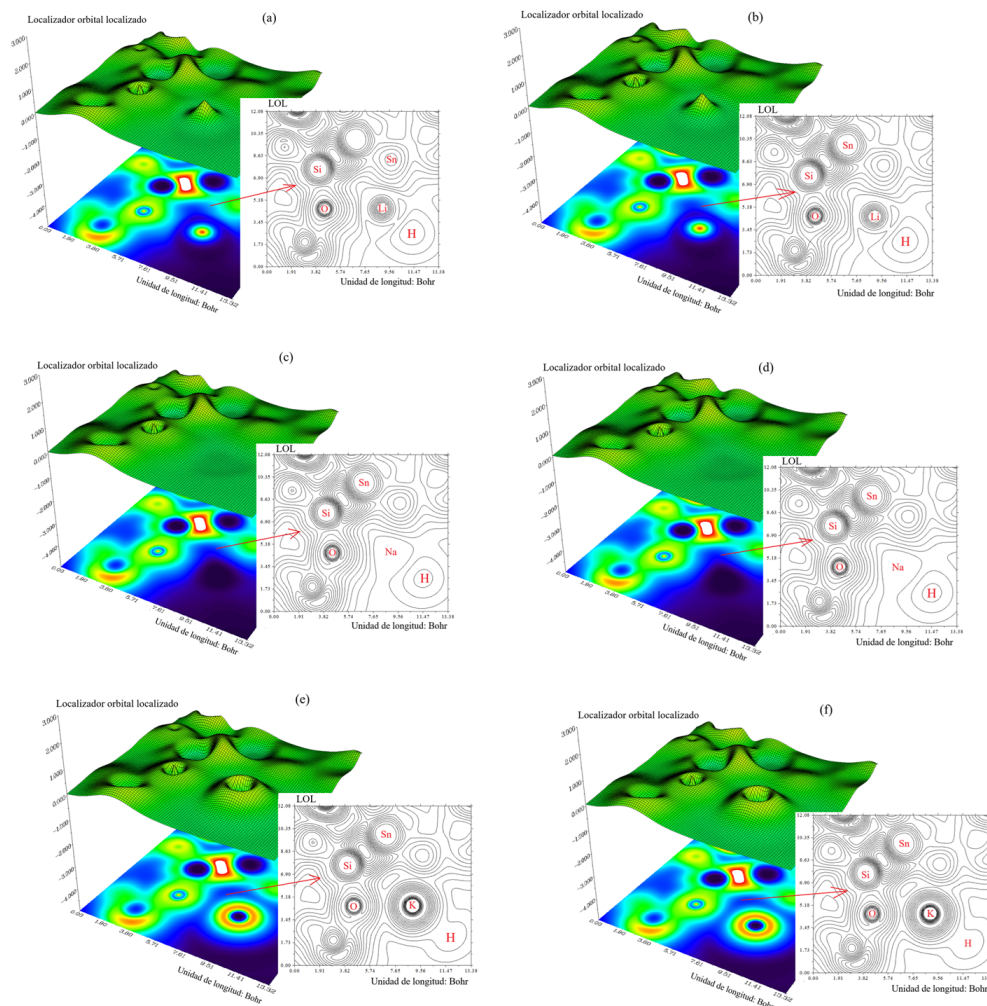


Figura 4: El mapa de contadores de los gráficos LOL para (a) $Li^+Rb^+(SnO_2-SiO_2) \rightarrow Li^+Rb^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$ , (b) $Li^+C^+(SnO_2-SiO_2) \rightarrow Li^+C^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$ , (c) $Na^+Rb^+(SnO_2-SiO_2) \rightarrow Na^+Rb^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$ , (d) $Na^+C^+(SnO_2-SiO_2) \rightarrow Na^+Rb^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$ , (e) $K^+Rb^+(SnO_2-SiO_2) \rightarrow K^+Rb^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$ , (f) $K^+C^+(SnO_2-SiO_2) \rightarrow K^+C^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$ . Nota: las estructuras prístinas se ubican en el lado izquierdo y las hidrogenadas en el lado derecho. Fuente: Elaboración propia

Un mapa de isosuperficie ha mostrado la deslocalización electrónica en  $Li^+Rb^+(SnO_2-SiO_2)/Li^+Rb^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$  (Figura 4a),  $Li^+C^+(SnO_2-SiO_2)/Li^+C^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$  (Figura 4b),  $Na^+Rb^+(SnO_2-SiO_2)/Na^+Rb^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$  (Figura 4c),  $Na^+C^+(SnO_2-SiO_2)/Na^+C^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$  (Figura 4d),  $K^+Rb^+(SnO_2-SiO_2)/K^+Rb^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$  (Figura 4e),  $K^+C^+(SnO_2-SiO_2)/K^+C^+(SnO_2-SiO_2)-2H_2$  (Figura 4f) mediante el marcaje de átomos de O10, O12, Si13, O24, O26, Sn28, X31 ( $X = Li, Na$  o  $K$ ), Y32 ( $Y = Rb$  o  $Cs$ ) y H33, H34, H35, H36. De hecho, el mapa de contador de LOL puede confirmar que los nanoaglomerados  $Li^+Rb^+(SnO_2-SiO_2)$ ,  $Li^+C^+(SnO_2-SiO_2)$

Tabla 4: Energía de estabilidad (kcal/mol), momento dipolar (debye), LUMO (eV), HOMO(eV) y brecha de energía ( $\Delta E$ )(eV) para  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  mediante la captura de hidrógeno y la formación de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ , nanomateriales  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ .

| Nanomateriales                   | $E_s \times 10^{-3}$<br>(kcal/mol) | Momento dipolar<br>(debye) | $EHOMO$<br>(eV) | $ELUMO$<br>(eV) | $\Delta E = ELUMO - EHOMO$<br>(eV) |
|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|
| $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$        | -984.977                           | 5.556                      | -5.411          | -4.538          | 0.873                              |
| $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ | -986.404                           | 5.579                      | -5.378          | -4.571          | 0.806                              |
| $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$        | -982.305                           | 6.131                      | -5.287          | -4.411          | 0.876                              |
| $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ | -983.710                           | 6.150                      | -5.295          | -4.403          | 0.892                              |
| $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$        | -980.392                           | 5.554                      | -5.387          | -4.521          | 0.866                              |
| $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ | -981.815                           | 5.677                      | -5.383          | -4.527          | 0.856                              |
| $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$        | -977.718                           | 6.333                      | -5.199          | -4.415          | 0.784                              |
| $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ | -979.118                           | 6.302                      | -5.220          | -4.414          | 0.806                              |
| $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$         | -997.881                           | 5.542                      | -5.374          | -4.516          | 0.858                              |
| $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$  | -999.292                           | 5.567                      | -5.384          | -4.535          | 0.848                              |
| $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$         | -995.209                           | 6.093                      | -5.249          | -4.376          | 0.872                              |
| $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$  | -996.596                           | 6.070                      | -5.281          | -4.393          | 0.888                              |

$SiO_2$ ),  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  pueden aumentar la eficiencia durante la adsorción de hidrógeno hacia la formación de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ .

Además, la integral de superposición orbital intermolecular es importante en las discusiones sobre la transferencia de carga intermolecular que puede calcular las integrales de superposición  $HOMO - HOMO$  y  $LUMO - LUMO$  entre las moléculas de  $H_2$  y los heterogrupos de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  y Nanoclústeres de  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2) - 2H_2$ . El nivel de función de onda aplicado es  $CAM - B_3LYP - D_3/6 - 311 + G(d, p)$ , que corresponde a  $HOMO$  y  $LUMO$  (Tabla 4).

El óxido de germanio-silicio en capas, mejorado mediante dopaje con litio y metal alcalino, ha indicado la estabilidad estructural de las baterías de iones de litio, sodio o potasio a través de la energía de estabilidad reportada en la Tabla 4. Una pequeña porción de  $Rb$  o  $Cs$  ingresada en la capa de  $Sn - Si$  para reemplazar los sitios de  $Li$ ,  $Na$  o  $K$  podría mejorar la estabilidad estructural del material del electrodo a alta multiplicidad, mejorando así la tasa de retención de capacidad.

En resumen, la adición de iones  $Rb^+$  o  $Cs^+$  al electrolito mejora considerablemente el rendimiento cíclico del ánodo de carbono duro en baterías de iones de litio, sodio o potasio. Esta mejora se atribuye a la participación de los iones  $Rb^+$  o  $Cs^+$  para formar una conductividad elevada, lo que resulta en una menor resistencia a la reacción de la celda. Por lo tanto, las celdas de batería con iones  $Rb^+$  o  $Cs^+$  como aditivo no solo presentan

una mayor capacidad específica y una menor polarización, sino que también son más estables.

## 4. CONCLUSIONES

La captura de hidrógeno por los nanocúmulos de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$  se investigó mediante cálculos de primeros principios del método *DFT*. Los cambios en la densidad de carga definieron una transferencia de carga notable en  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ . La fluctuación en los valores de densidad de carga indica que las densidades electrónicas se encontraban en el límite de Átomos de adsorbato/adsorbente durante la adsorción. Además, se han estudiado los parámetros termodinámicos que describen la captación de hidrógeno por nanoagrupaciones de metales alcalinos de  $Li^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Li^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $Na^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ ,  $K^+Rb^+(SnO_2 - SiO_2)$  y  $K^+Cs^+(SnO_2 - SiO_2)$ , que consisten en el proceso interno del sistema adsorbente-adsorbato.

Está bien establecido que la adición de  $Li^+$ ,  $Na^+$  o  $K^+$  a las baterías de celdas puede aumentar el almacenamiento de energía en las baterías de celdas. En este trabajo, exploramos el efecto de las baterías de iones de litio, sodio o potasio dopadas con  $Rb^+$  o  $Cs^+$ . Se propone que la electronegatividad, el dipolo local y la transferencia de carga revelen los sitios de dopaje. La química de enlace de  $Li$ ,  $Na$  y  $K$  profundiza aún más la comprensión para demostrar la mejor transferencia de carga entre átomos dopados individualmente y codopados, respectivamente. La excelente transferencia de carga lograda mediante el dopaje de  $SnO_2 - SiO_2$  con  $Rb$  y  $Cs$  se valida aún más mediante la medición del sobrepotencial de nucleación de  $Li$ ,  $Na$  y  $K$ .

## Agradecimientos

La autora agradece a la Universidad de Kastamonu la finalización de este artículo y su investigación.

## Referencias

- Adekoya, D., Qian, S., Gu, X., Wen, W., Li, D., Ma, J. & Zhang, S. (2021). DFT- Guided Design and Fabrication of Carbon-Nitride-Based Materials for Energy Storage Devices: A Review. *Nano-Micro Lett.*, 13, 13. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00522-1>
- Becke, A.D. & Edgecombe, K.E. (1990). A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *J. Chem. Phys.* 9, 5397–5403 (1990). <https://doi.org/10.1063/1.458517>
- Che, H., Liu, J., Wang, H., Wang, X., Zhang, S.S., Liao, X.-Z. & Ma, Z.-F. (2017). Rubidium and cesium ions as electrolyte additive for improving performance of hard carbon anode in sodium-

- ion battery. *Electrochemistry Communications*. 83, 20–23. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.08.012>
- Dennington, R., Keith, T.A. & Millam, J.M. (2016). GaussView, Version 6.06.16, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.
- Doi, M. (2021). The Onsager principle in polymer dynamics. *Prog. Polym. Sci.* 112, 101339. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101339>
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A.V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J.J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T.A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B. & Fox, D.J.(2016). Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Henkelman, G., Arnaldsson, A. & Jónsson, H. (2006). A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3), 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>
- Kohn, W., & Sham, L.J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- Lu, T. (2024). A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists. *Multifn, J. Chem. Phys.* 161, 082503. <https://doi.org/10.1063/5.0216272>
- Lu, T. & Chen, F. (2012). Multifn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* 33, 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- Mollaamin, F. (2024). Competitive Intracellular Hydrogen-nanocarrier Among Aluminum, Carbon, or Silicon Implantation: a Novel Technology of Eco-Friendly Energy Storage using Research Density Functional Theory, *Russ. J. Phys. Chem. B.* 18, 805–820. <https://doi.org/10.1134/S1990793124700131>
- Mollaamin, F. (2025). Anchoring of 2D layered materials of Ge<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>20</sub> for (Li/Na/K)-(Rb/Cs) batteries towards Eco-friendly energy storage. *BMC Chemistry*, 19, 233. <https://doi.org/10.1186/s13065-025-01593-0>

- Mollaamin, F. & Monajjemi, M. (2023). Electric and Magnetic Evaluation of Aluminum–Magnesium Nanoalloy Decorated with Germanium Through Heterocyclic Carbenes Adsorption: A Density Functional Theory Study, *Russ. J. Phys. Chem. B.* 17, 658–672. <https://doi.org/10.1134/S1990793123030223>
- Mollaamin, F. & Monajjemi, M. (2024a). Nanomaterials for Sustainable Energy in Hydrogen-Fuel Cell: Functionalization and Characterization of Carbon Nano-Semiconductors with Silicon, Germanium, Tin or Lead through Density Functional Theory Study, *Russ. J. Phys. Chem. B.* 18, 607–623. <https://doi.org/10.1134/S1990793124020271>
- Mollaamin, F. & Monajjemi, M. (2024b). Adsorption ability of Ga<sub>5</sub>N<sub>10</sub> nanomaterial for removing metal ions contamination from drinking water by DFT. *Int J Quantum Chem.* 124, e27348. <https://doi.org/10.1002/qua.27348>.
- Mollaamin, F., Shahriari, S. & Monajjemi, M. (2024). Influence of Transition Metals for Emergence of Energy Storage in Fuel Cells through Hydrogen Adsorption on the MgAl Surface. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 18, 398–418. <https://doi.org/10.1134/S199079312402026X>
- Schmider, H.L. & Becke, A.D. (2000) Chemical content of kinetic energy density. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* 527, 51–61. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(00\)00477-2](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00477-2)
- Shahriari, S. Mollaamin, F. Monajjemi, M. (2023). Increasing the Performance of [(1-x-y) LiCo<sub>0.3</sub>Cu<sub>0.7</sub>] (Al and Mg doped) O<sub>2</sub>, xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, yLiCoO<sub>2</sub> Composites as Cathode Material in Lithium-Ion Battery: Synthesis and Characterization, *Micromachines*, 14, 241. <https://doi.org/10.3390/mi14020241>
- Tan, A.K.X. & Paul, S. (2024). Beyond Lithium: Future Battery Technologies for Sustainable Energy Storage. *Energies*. 17, 5768. <https://doi.org/10.3390/en17225768>
- Tsirelson, V. & Stash, A. (2002). Analyzing experimental electron density with the localized-orbital locator. *Acta Cryst. B.* 58, 780–785. <https://doi.org/10.1107/S0108768102012338>
- Wei, T., Zhou, Y., Sun, C., Guo, X., Xu, S., Chen, D. & Tang, Y. (2024). An intermittent lithium deposition model based on CuMn-bimetallic MOF derivatives for composite lithium anode with ultrahigh areal capacity and current densities, *Nano Res.* 17, 2763–2769. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-6187-8>
- Yang, H. & Wu, N. (2022). Ionic Conductivity and Ion Transport Mechanisms of Solid-State Lithium-Ion Battery Electrolytes: A Review. *Energy Sci. Eng.* 10, 1643–1671. <https://doi.org/10.1002/ese3.1163>
- Xu, Z., Qin, C., Yu, Y., Jiang, G. & Zhao, L. (2024). First-principles study of adsorption, dissociation, and diffusion of hydrogen on  $\alpha$ -U (110) surface. *AIP Advances*. 14, 055114. <https://doi.org/10.1063/5.0208082>

- Zhou, J. & Doi, M. (2022). Derivation of Two-Fluid Model Based on Onsager Principle. *Entropy*. 24, 716. <https://doi.org/10.3390/e24050716>
- Zhao, J., Li, Z., Cole, M.T., Wang, A., Guo, X., Liu, X., Lyu, W., Teng, H., Qv, Y., Liu, G., Chen, K., Zhou, S., Xiao, J., Li, Y., Li, C. & Dai, Q.(2021). Nanocone-Shaped Carbon Nanotubes Field-Emitter Array Fabricated by Laser Ablation. *Nanomaterials*, 11, 3244. <https://doi.org/10.3390/nano11123244>