



TRIAGEM TEÓRICO-COMPUTACIONAL DE AGLOMERADOS B₈ DOPADOS COM Li, Na E Be PARA ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

Glisbel D. L. N. Aponte Lopez^{1,2}; Cássio Sanguini Sergio^{1,3}; Valeria D. L. A. Aponte Palma^{1,2}

¹Curso de Química da Universidade Federal de Roraima- UFRR;

²Laboratório de Química Ambiental do Núcleo de Pesquisa e Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Roraima-UFRR;

³Departamento de Física da UFRR

E-mail: glisap.n@gmail.com

Palavras-Chave: Teoria do Funcional da Densidade, Armazenamento Energético, Materiais Avançados.

Introdução

A transição para sistemas energéticos de menor emissão de carbono tem ampliado o interesse pelo hidrogênio como vetor energético. Embora apresente elevada energia específica e possa ser utilizado em células a combustível, tendo a água como principal produto da reação eletroquímica, sua baixa densidade volumétrica dificulta o armazenamento e o transporte em condições seguras e economicamente viáveis. Por essa razão, a busca por materiais leves capazes de adsorver e liberar H₂ de modo controlado permanece como um desafio central para o desenvolvimento de tecnologias baseadas em hidrogênio.

Entre as estratégias de armazenamento em estado sólido, a adsorção molecular em materiais nanoestruturados é particularmente relevante por combinar elevada área superficial específica e possibilidade de ajuste das propriedades eletrônicas. O desempenho do adsorvente depende de um equilíbrio: interações muito fracas dificultam a retenção das moléculas de H₂, enquanto interações excessivamente fortes podem comprometer a dessorção e aumentam a energia necessária para a liberação do hidrogênio. Dessa forma, a avaliação de materiais para armazenamento de hidrogênio deve considerar conjuntamente a capacidade de armazenamento, a energia de interação e a estabilidade do sistema. Estudos recentes sobre materiais nanoestruturados reforçam a importância do controle das propriedades superficiais e da energia de ligação H₂-adsorvente para alcançar um equilíbrio entre capacidade e reversibilidade (NAZIR et al., 2022; SIMANULLANG; PROST, 2022).

Agglomerados de boro constituem plataformas promissoras para essa finalidade em razão da baixa massa atômica do elemento, da diversidade de geometrias e da presença de ligações multicêntricas associadas à sua deficiência eletrônica. A dopagem com metais leves pode modificar a distribuição eletrônica do aglomerado e gerar centros eletronicamente ativos, capazes de polarizar moléculas de H₂ sem necessariamente promover a dissociação da ligação H-H. Nesse contexto, Li e Na representam metais alcalinos com diferentes massas atômicas, raios atômicos e características de transferência eletrônica, enquanto Be pertence ao grupo dos metais alcalino-terrosos e pode estabelecer um regime de interação distinto. Em particular, investigações envolvendo aglomerados de boro dopados com metais demonstram que a introdução de centros metálicos pode modificar significativamente a interação com H₂ e favorecer o aumento da capacidade de armazenamento, dependendo da natureza do dopante e da estabilidade do sistema (WANG et al., 2020; RAY; KUMAR; TRIVEDI, 2025).

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) permite investigar geometrias, energias e propriedades eletrônicas de sistemas moleculares com custo computacional compatível com estudos sistemáticos de aglomerados. Estudos recentes que empregaram DFT para aglomerados de boro dopados com Li e Na indicam que a dopagem alcalina pode modificar a afinidade do sistema pela molécula de H₂ e resultar em capacidades gravimétricas relevantes (RAY; KUMAR; TRIVEDI, 2025). Além de orientar a seleção e a comparação de candidatos, os descritores obtidos a partir de cálculos de estrutura eletrônica podem futuramente compor bases de dados para abordagens de aprendizado de máquina aplicadas à descoberta, ao projeto e à otimização de materiais. A



integração entre métodos computacionais, como a DFT, e técnicas de aprendizado de máquina tem sido apontada como uma estratégia para acelerar a investigação e a descoberta de novos materiais (ALOSIOUS; JIANG; LUO, 2025). Assim, este trabalho teve como objetivo realizar uma triagem teórico-computacional dos sistemas $B_nM_2+nH_2$, em que $M = Li, Na$ ou Be e $n = 0-6$, comparando a capacidade gravimétrica nominal de armazenamento de H_2 , as características estruturais, as energias associadas à adsorção e os critérios de estabilidade dos sistemas. A partir dessa comparação, busca-se estabelecer um protocolo computacional uniforme de investigação utilizando o programa ORCA e identificar relações entre composição, estrutura eletrônica, interação com H_2 e capacidade gravimétrica. Os resultados obtidos poderão ainda fornecer dados para futuras estratégias de triagem computacional e aprendizado de máquina aplicadas ao desenvolvimento de materiais para armazenamento de hidrogênio.

Material e Métodos

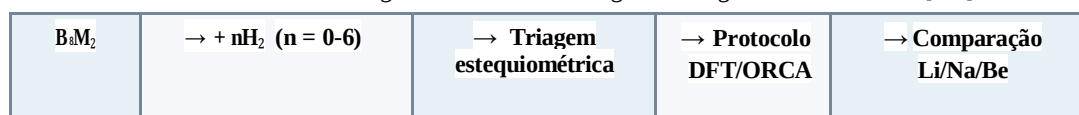
O estudo caracteriza-se como uma triagem teórico-computacional comparativa, organizada em três etapas: cálculo estequiométrico das capacidades gravimétricas, análise crítica de resultados publicados para as mesmas composições e proposição de um protocolo uniforme de DFT para validação posterior. Foram considerados os aglomerados B_nLi_2 , B_nNa_2 e B_nBe_2 , bem como a agregação progressiva de zero a seis moléculas de hidrogênio, totalizando 21 composições $B_nM_2+nH_2$. As geometrias iniciais foram planejadas a partir de um núcleo B_n , com dois átomos dopantes em regiões opostas e moléculas de H_2 distribuídas sucessivamente ao redor dos sítios metálicos.

Para padronizar a futura comparação energética, foi definido como protocolo de referência o programa ORCA, o funcional híbrido de longo alcance $\omega B97X-D3$, com correção de dispersão, e o conjunto de bases def2-TZVP. O protocolo prevê otimização geométrica com critério TightSCF, seguida de frequências vibracionais para confirmar mínimos de energia pela ausência de frequências imaginárias. Os descritores selecionados foram energia eletrônica total, energia média e incremental de adsorção, distância $M-H_2$, comprimento $H-H$, distância $M-B$, cargas de Hirshfeld e diferença energética HOMO-LUMO. A escolha metodológica fundamenta-se em Lin et al. (2013), Grimme et al. (2010), Weigend e Ahlrichs (2005) e Neese (2022).

A energia média de adsorção foi definida por $E_{ads}(n) = [E(B_nM_2+nH_2) - E(B_nM_2) - nE(H_2)]/n$, em eV por molécula. Nessa convenção, valores negativos indicam adsorção exotérmica; para comparação com estudos que apresentam energia de ligação positiva, utiliza-se o módulo do valor. A capacidade gravimétrica nominal foi calculada por $CG = \{nM(H_2)/[M(B_nM_2)+nM(H_2)]\} \times 100$, empregando massas atômicas padrão. Esse cálculo expressa o limite estequiométrico e não substitui a confirmação da estabilidade por energia e geometria.

Na etapa bibliográfica, foram selecionados artigos revisados por pares que reportam exatamente B_nLi_2 , B_nNa_2 ou B_nBe_2 . Registraram-se o tipo de modelo, o número máximo de moléculas de H_2 , a energia média e a capacidade gravimétrica. A organização dos descritores foi estruturada em formato tabular para permitir comparação direta entre dopantes e futura ampliação para modelos de aprendizado de máquina, sem treinamento de algoritmo de IA nesta etapa.

Figura 1 - Fluxo metodológico da triagem dos sistemas $B_nM_2+nH_2$.



Fonte:Elaboração dos autores (2026).

Resultados e Discussão

A organização das combinações $M = Li, Na$ e Be com $n = 0-6$ resultou em uma matriz de 21 sistemas, suficiente para acompanhar a evolução desde o aglomerado dopado sem hidrogênio até a configuração com seis moléculas. A progressão controlada de n permite localizar o ponto em que a adição de uma nova molécula deixa de ser favorável, altera significativamente o núcleo B_nM_2 ou passa a ocupar uma segunda camada de adsorção.

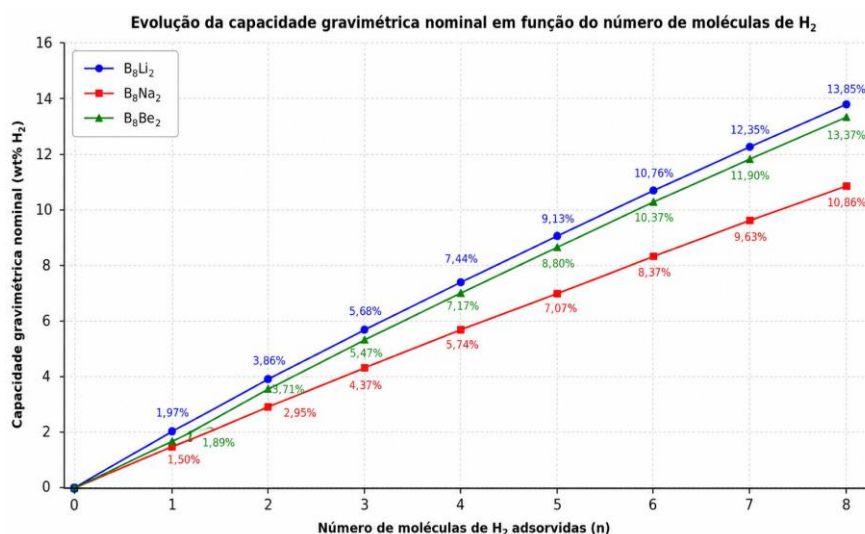
Tabela 1 - Capacidade gravimétrica nominal dos sistemas com seis moléculas de H₂.

Sistema	Massa molar doe B ₈ M ₂ (g mol ⁻¹)	Massa de 6H ₂ (g mol ⁻¹)	CG nominal (%)
B ₈ Li ₂	100,36	12,10	10,76
B ₈ Na ₂	132,46	12,10	8,37
B ₈ Be ₂	104,50	12,10	10,37

Fonte: Cálculos estequiométricos deste trabalho (2026).

A primeira triagem foi realizada com base na capacidade gravimétrica nominal. O sistema B₈Li₂ acomodou seis moléculas de H₂, em concordância com estudo teórico recente de Li, Pei e Zhang (2026), que também investigou o sistema Li₂B₈ e reportou elevada capacidade de armazenamento de hidrogênio. Para seis moléculas de H₂, B₈Li₂ apresentou 10,76% em massa de H₂, enquanto B₈Be₂ alcançou 10,37% e B₈Na₂, 8,37%. A proximidade entre os valores obtidos para Li e Be está relacionada às menores massas atômicas desses dopantes, enquanto a maior massa atômica do Na resulta em menor fração mássica de H₂ para o mesmo número de moléculas adsorvidas. Ao longo de toda a série, para n = 1–6, a ordem da capacidade gravimétrica permaneceu B₈Li₂ > B₈Be₂ > B₈Na₂. Esse resultado, entretanto, representa apenas uma relação mássica e, isoladamente, não é suficiente para avaliar a viabilidade do armazenamento de H₂, uma vez que uma elevada capacidade gravimétrica somente apresenta relevância tecnológica quando a interação adsorvente–H₂ possui intensidade adequada para permitir retenção e liberação reversíveis das moléculas.

Gráfico 1 - Evolução da capacidade gravimétrica nominal em função do número de moléculas de H₂.



Fonte: Cálculos estequiométricos deste trabalho (2026).

Os dados publicados para sistemas B₈M₂ confirmam que a identidade do dopante influencia simultaneamente capacidade, intensidade da interação e número de sítios disponíveis. Para B₈Li₂, Er, De Wijs e Brocks (2009) encontraram três moléculas por átomo de Li, totalizando B₈Li₂(H₂)₆, 10,7% em massa e energia média de 0,15 eV por H₂. Os autores atribuíram a adsorção principalmente à polarização eletrostática produzida pelo Li parcialmente positivo, com pequena elongação da ligação H-H e preservação da forma molecular. Esse comportamento sustenta a hipótese de que Li pode oferecer bom compromisso entre baixa massa e interação suficiente.

O caso do Na evidencia a sensibilidade dos resultados ao modelo computacional. Na folha periódica de boro, B₈Na₂ acomodou seis moléculas com energia média aproximada de 0,07 eV por H₂ (ER; DE WIJS;



BROCKS, 2009). Em estudo posterior de aglomerados finitos $BnNa_2$, Li et al. (2025) reportaram até dez moléculas; especificamente para $B_8Na_2(H_2)_{10}$, a energia média foi 0,088 eV por H_2 e a capacidade, 13,21%. A interação relativamente fraca favorece a dessorção, mas pode limitar a retenção em temperaturas mais elevadas. A diferença entre seis e dez moléculas não constitui contradição, pois os trabalhos utilizam estruturas, condições de contorno, funcionais e estratégias de saturação distintas.

Para B_8Be_2 , Wang et al. (2020) descreveram geometria do tipo sanduíche inverso e adsorção de até sete moléculas por sítio de Be, totalizando 14 H_2 e 21,1% em massa. As energias médias, entre 0,11 e 0,50 eV por H_2 , indicaram interações mais intensas e heterogêneas do que as observadas nos sistemas alcalinos. No intervalo comum de até seis moléculas adotado nesta triagem, a vantagem gravimétrica de Be sobre Li não aparece; ela emerge somente se a coordenação adicional prevista para Be for confirmada por um protocolo uniforme.

Tabela 2 - Dados teóricos publicados para sistemas B_nM_2 .

Sistema e modelo	H_2 máximo	Energia média (eV/ H_2)	Capacidade (%)	Referência
$B_8Li_2(H_2)_6$ folha periódica	6	0,15	10,7	Er et al. (2009)
$B_8Na_2(H_2)_6$ folha periódica	6	0,07	8,4	Er et al. (2009)
$B_8Na_2(H_2)_{10}$ aglomerado finito	10	0,088	13,21	Li et al. (2025)
$B_8Be_2(H_2)_{14}$ aglomerado finito	14	0,11-0,50	21,1	Wang et al. (2020)

Fonte: Literatura citada. Os valores são referenciais publicados e não constituem resultados energéticos próprios desta triagem.

A comparação reforça que nenhum dopante deve ser selecionado apenas pelo percentual em massa. A interpretação conjunta exige: (i) energia média e incremental de adsorção; (ii) conservação do núcleo B_nM_2 ; (iii) distância entre o metal e o centro de massa de H_2 ; (iv) elongação da ligação H-H em relação à molécula isolada, próxima de 0,74 Å; (v) transferência de carga; e (vi) variação do intervalo HOMO-LUMO. Energias incrementais são especialmente relevantes, pois a média pode ocultar uma última molécula fracamente ligada. Da mesma forma, grande elongação de H-H ou ruptura da ligação indicaria mudança de mecanismo e possível perda de reversibilidade.

O principal ganho metodológico do protocolo proposto é colocar Li, Na e Be sob o mesmo nível de teoria e a mesma sequência de saturação. Isso reduz vieses decorrentes da comparação entre resultados produzidos por métodos diferentes e permite verificar se as tendências publicadas permanecem quando as variáveis computacionais são controladas. Com base nos referenciais disponíveis, a hipótese de trabalho é que Li apresente o melhor equilíbrio no intervalo $n \leq 6$, Na resulte em adsorção mais fraca e Be revele maior capacidade somente em níveis superiores de coordenação; essas hipóteses deverão ser confirmadas pelas energias e geometrias convergidas do conjunto uniforme.

Por fim, a matriz de 21 estruturas organiza um conjunto inicial de dados composto por identidade do dopante, número de H_2 , energia, distâncias, cargas, intervalo HOMO-LUMO e capacidade gravimétrica. Essa estrutura é compatível com futuras análises multivariadas ou aprendizado de máquina para prever novas combinações, mas o presente trabalho permanece no domínio da química quântica e da geração de dados, evitando classificar como Inteligência Artificial uma etapa em que nenhum modelo foi treinado.

Conclusões

A triagem dos sistemas $B_nM_2+nH_2$, com $M = Li, Na$ ou Be e $n = 0-6$, estabeleceu uma base comparativa de 21 composições e um protocolo uniforme para avaliar armazenamento molecular de hidrogênio. O cálculo



estequiométrico mostrou que, na configuração comum com seis H_2 , B_8Li_2 apresenta a maior capacidade gravimétrica nominal (10,76%), seguido de B_8Be_2 (10,37%) e B_8Na_2 (8,37%). Esses percentuais, entretanto, não permitem selecionar isoladamente o melhor material, pois a viabilidade depende da estabilidade estrutural, da intensidade da adsorção e da possibilidade de dessorção reversível.

A análise da literatura demonstrou que Li tende a combinar baixa massa e polarização eletrostática favorável. Na produção de interações mais fracas e sensíveis ao modelo adotado, e Be pode alcançar capacidade superior quando são consideradas coordenações acima de seis moléculas. As diferenças entre os valores publicados confirmam a necessidade de recalcular os três dopantes no mesmo nível de teoria, com igual critério de saturação e convenção energética.

Conclui-se que a abordagem por DFT no ORCA é adequada para gerar descritores comparáveis e orientar a seleção racional de aglomerados de boro dopados. O conjunto organizado também poderá subsidiar, em etapa posterior, modelos de aprendizado de máquina para descoberta de materiais, desde que sejam incorporados resultados convergidos e validados. Assim, o trabalho conecta química quântica, materiais avançados e armazenamento energético sem atribuir uso de IA a procedimentos ainda restritos à simulação e à estruturação de dados.

Agradecimentos

À Universidade Federal de Roraima (UFRR) e ao Laboratório de Química Ambiental/NPPGCT pelo apoio institucional e computacional ao desenvolvimento do estudo.

Referências

- ALOSIOUS, S.; JIANG, M.; LUO, T. Computation and machine learning for materials: past, present, and future perspectives. *MRS Bulletin*, v. 50, p. 1212-1224, 2025. DOI: 10.1557/s43577-025-00959-y.
- ER, S.; DE WIJS, G. A.; BROCKS, G. DFT study of planar boron sheets: a new template for hydrogen storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 43, p. 18962-18967, 2009. DOI: 10.1021/jp9077079.
- GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRlich, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, 154104, 2010. DOI: 10.1063/1.3382344.
- LI, D.-Z.; PEI, L.; ZHANG, L.-J. Li_2B_8 featuring dynamic fluxionality and high-capacity hydrogen storage: insights from density functional theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 126, n. 12, e70241, 2026. DOI: 10.1002/qua.70241.
- LI, H.; ZHENG, X.; QI, P.; ZHANG, J. Hydrogen storage properties of Na-decorated B_n ($n = 3-10$) clusters. *Acta Physica Sinica*, v. 74, n. 14, 148801, 2025. DOI: 10.7498/aps.74.20250194.
- LIN, Y.-S.; LI, G.-D.; MAO, S.-P.; CHAI, J.-D. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 9, p. 263-272, 2013. DOI: 10.1021/ct300715s.
- NAZIR, G.; REHMAN, A.; HUSSAIN, S.; AFTAB, S.; HEO, K.; IKRAM, M.; PATIL, S. A.; UD DIN, M. A. Recent advances and reliable assessment of solid-state materials for hydrogen storage: a step forward toward a sustainable H_2 economy. *Advanced Sustainable Systems*, v. 6, 2022. DOI: 10.1002/adss.202200276.
- NEESE, F. Software update: the ORCA program system – version 5.0. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 12, n. 5, e1606, 2022. DOI: 10.1002/wcms.1606.
- RAY, S. S.; SAHOO, R. K.; SAHU, S. Reversible hydrogen storage capacity of vanadium decorated small boron clusters (B_nV_2 , $n = 6-10$): a dispersion corrected density functional study. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1217, 113899, 2022. DOI: 10.1016/j.comptc.2022.113899.
- RAY, S. S.; SAHOO, R. K.; SAHU, S. Reversible hydrogen storage in Ti decorated small boron clusters: insights from molecular dynamics simulations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 181, 111496, 2023. DOI: 10.1016/j.jpcs.2023.111496. RAY, S. S.; KUMAR, A.; TRIVEDI, R. K. Designing of alkali metal-decorated in



quasi-planar and exohedrally di atom doped boron clusters ($B_{12}X_n$, $X = Li, Na, K$; $n = 1, 2$) for hydrogen storage applications: a DFT investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 189, 152010, 2025. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.152010.

SIMANULLANG, M.; PROST, L. Nanomaterials for on-board solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 69, p. 29808-29846, 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.06.301.

WANG, Y.-J.; XU, L.; QIAO, L.-H.; REN, J.; HOU, X.-R.; MIAO, C.-Q. Ultra-high capacity hydrogen storage of B_6Be_2 and B_8Be_2 clusters. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, p. 12932-12939, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.209.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, n. 18, p. 3297-3305, 2005. DOI: 10.1039/B508541A.