



**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**El vehículo de Hidrógeno. Simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis  
del almacenamiento de hidrógeno en Carbon nano-onions**

*Autor: Álvaro Di Battista Serrano*

*14/12/2020*

*Tutor/es: Iván Cabria Álvaro, M. Begoña Torres Cabrera*

# Índice

1. Introducción: .....	6
1.1. Introducción a la economía del hidrógeno. ....	6
2. Justificación del TFG: Una economía basada en el hidrógeno. ....	8
2.1. Producción. ....	8
2.2. Almacenamiento: .....	11
2.3. Distribución .....	14
2.4. Uso del Hidrógeno. ....	17
2.4.1. La celda de hidrógeno. ....	17
2.4.2. El vehículo de hidrógeno. ....	19
3. Materiales y metodología empleados: .....	21
3.1. Materiales:	
3.1.1. Introducción a los fullerenos multicapa .....	21
3.1.2. Carbonos Activados .....	22
3.1.3. Carbon Nano Onions (CNOs). ....	23
3.1.4. Casos simulados .....	24
3.2. Metodología:	
3.2.1. El método de Montecarlo. ....	26
3.2.2. El criterio de Metrópolis .....	27
3.2.3. Propiedades calculadas. ....	30
4. Resultados y discusión .....	31
4.1. Resultados a temperatura ambiente .....	31
4.2. Resultados a temperatura criogénica .....	38
5. Conclusiones .....	44



# Resumen

El objetivo del presente trabajo fin de grado es el estudio y análisis del almacenamiento de hidrógeno en unos nanomateriales porosos formados por átomos de carbono, denominados “carbon nano-onions” (CNOs). Los CNOs son estructuras de fullerenos anidados. En este trabajo, se han introducido fullerenos, con radios comprendidos entre 13 Å y 22 Å, en un fullereno de 27 Å, generando diez CNOs de doble capa diferentes. La elección de los CNOs se debe al potencial que tienen como poros de carbonos activados. La capacidad del carbono de adsorber moléculas orgánicas, unida a la gran variabilidad en el número de capas y al tamaño de éstas, podría permitir optimizar estos nanomateriales para este fin de diversas maneras.

El objetivo de este trabajo es el estudio del almacenamiento de hidrógeno en estos nanomateriales que podrían ser utilizados como pilas de combustible. Por ello, en primer lugar, se han revisado los pilares más importantes en los que se apoya una economía basada en el hidrógeno. En segundo lugar, se ha utilizado el método de Monte Carlo-Metrópolis, realizando simulaciones que permiten calcular las capacidades gravimétrica y volumétrica de diferentes tipos de CNOs tanto a temperatura ambiente, como a una temperatura baja, 80.15 Kelvin, variando la presión en el intervalo 0.1-20 MPa.

El método de Monte Carlo-Metrópolis es una técnica basada en la generación de números aleatorios que permite dar solución a problemas como el presente con un costo computacional menor al teóricamente requerido. Las simulaciones ejecutadas se han realizado en el colectivo gran canónico, lo que significa que el volumen, la temperatura y el potencial químico permanecen constantes. El método es iterativo, y en cada iteración se prueban diferentes configuraciones del sistema CNO-H<sub>2</sub> moviendo, añadiendo o quitando moléculas de hidrógeno, alcanzando el equilibrio.

Finalmente, se han analizado y discutido los resultados obtenidos en las simulaciones, concluyendo que existen estructuras de CNOs óptimas. También, se ha estudiado el efecto de los potenciales en función de la temperatura, lo que hace que diferentes estructuras sean óptimas a bajas o a altas temperaturas. Esto ha llevado a desarrollar las condiciones y parámetros que deben tenerse en cuenta para optimizar la capacidad de almacenamiento, de cara a desarrollar e implantar estos sistemas.

# Abstract

*The objective of this final degree project is the study and analysis of hydrogen storage in porous nanomaterials formed by carbon atoms, called “carbon nano-onions” (CNOs). CNOs are nested fullerene structures. In this work, fullerenes, with radii between 13 Å and 22 Å, have been introduced into a 27 Å fullerene, generating ten different double-layer CNOs. The choice of CNOs is due to the potential they have as activated carbon pores. The ability of carbon to adsorb organic molecules, coupled with the great variability in the number of layers and their size, could make it possible to optimize these nanomaterials for this purpose in various ways.*

*The objective of this work is the study of hydrogen storage in these nanomaterials that could be used as fuel cells. For this reason, in the first place, the most important pillars on which a hydrogen-based economy rests have been reviewed. Second, the Monte Carlo-Metropolis method has been used, carrying out simulations that allow calculating the gravimetric and volumetric capacities of different types of CNOs both at room temperature and at a low temperature, 80.15 Kelvin, varying the pressure in the interval 0.1-20 MPa.*

*The Monte Carlo-Metropolis method is a technique based on the generation of random numbers that allows solving problems like the present one with a computational cost less than the theoretically required. The simulations carried out have been carried out in the grand canonical collective, which means that the volume, temperature and chemical potential remain constant. The method is iterative, and in each iteration different configurations of the CNO-H<sub>2</sub> system are tested by moving, adding or removing hydrogen molecules, reaching equilibrium.*

*Finally, the results obtained in the simulations have been analyzed and discussed, concluding that there are optimal CNO structures. Also, the effect of potentials as a function of temperature has been studied, which makes different structures optimal at low or high temperatures. This has led to the development of the conditions and parameters that must be taken into account to optimize storage capacity, in order to develop and implement these systems.*

# Capítulo 1

## Introducción

El desarrollo de la sociedad actual lleva consigo una demanda de energía cada vez mayor que lleva creciendo linealmente desde 1960. Desde 1983, el consumo de energía eléctrica per cápita se está duplicando cada 30 años. Actualmente, este valor supera de media los 3131 kWh por persona [1]. Una gran parte de la energía que utilizamos proviene de centrales nucleares, térmicas e hidroeléctricas; otra parte, en menor medida, proviene de parques eólicos y solares. Consecuentemente, la mayoría de la energía es producida por métodos no renovables, y petróleo y sus derivados son utilizados mayoritariamente en el transporte.

La mayor parte de la energía se consume en el transporte. Por ejemplo, en España, este consumo se eleva hasta el 37.4% de la energía total [2]. Además, la gran mayoría de esta energía proviene de combustibles fósiles, por lo que alternativas como el hidrógeno son grandes candidatos en estos sectores, en los que se debe ofrecer una solución limpia y sostenible.

El hidrógeno es capaz de desempeñar el papel de vector energético en una cadena de generación y utilización de energía. Para ello es requerido un sistema de generación de hidrógeno que, idealmente, permita funcionar con energía limpia, como la hidrólisis del agua; finalmente, se utiliza en un sistema de generación que aproveche la energía almacenada en el hidrógeno.

En la actualidad vivimos una época en constante cambio en cuanto a la movilidad se refiere. Muchos avances en los métodos alternativos de propulsión de vehículos, tanto personales como comerciales, están alumbrando el camino hacia una nueva generación de éstos. Si bien, el principal foco lo tiene la movilidad eléctrica, el vehículo de hidrógeno es un medio de transporte con emisiones “in situ” nulas. De manera simplificada el funcionamiento del vehículo de hidrógeno se basa en la utilización de hidrógeno diatómico para oxidarlo con el oxígeno. Los electrones liberados se aprovechan mediante un circuito eléctrico para alimentar un motor eléctrico. Como resultado de la reacción se obtiene agua pura, inocua. Se puede considerar que el coche de hidrógeno es un vehículo eléctrico cuya fuente de alimentación, en vez de ser una batería, es lo que se denomina una pila de combustible, una “pila” capaz de generar corriente eléctrica a través de “un combustible”, el hidrógeno.

Una pila de combustible es un sistema electroquímico que posee unos reactivos que generalmente se oxidan para producir electricidad junto con un oxidante. Se diferencia de una batería normal en que la descarga no reduce el voltaje de la misma, la generación de energía es prácticamente constante y los electrodos cumplen una función catalítica. El punto fuerte de la pila de hidrógeno es la alta eficiencia en el proceso electroquímico que lleva a cabo, a lo que hay que añadir el poco impacto medioambiental que suelen tener este tipo de reacciones. La alta eficiencia es debida a la ausencia de pérdidas térmicas o mecánicas en la reacción. Mientras que los modernos motores de combustión interna rondan un 30 % y un 40 % de eficiencia máxima, las pilas de combustible ofrecen entre un 40 % y un 60 % de eficiencia de manera constante, lo que las hace mucho más eficaces. Si a esto le sumamos el hecho de poder aprovechar el calor producido en cogeneración esta eficiencia se dispara hasta el 85-90 %.

Las actuales alternativas al vehículo de hidrógeno que podemos considerar son los diferentes motores de combustión interna que, si bien disponen de una gran variedad de combustibles, el funcionamiento es similar entre ellos. Desde los conocidos motores Otto y Diesel, que son capaces de funcionar con gasolina y gasóleo respectivamente, hasta los más modernos motores de combustión híbridos con sistemas de propulsión eléctricos y los adaptados al uso de gas licuado del petróleo (GLP) o gas natural comprimido (GNC). Todas las alternativas producen emisiones en mayor o menor medida, debido a la combustión bajo la que trabajan. El vehículo de hidrógeno, en este aspecto, está un paso por delante. Sus emisiones dependen únicamente de las que se generen en la obtención del propio hidrógeno. Si este proviene de energías renovables estaríamos ante un combustible sostenible.

Y como la pila de combustible no es solo una alternativa más y se prevé un desplazamiento a gran escala hacia esta tecnología, la Unión Europea ha puesto en marcha a mediados de 2020 la creación de la llamada Alianza Europea para el Hidrógeno Limpio. Esta asociación permite a empresas privadas, entidades sociales y ministerios adherirse para apoyar la idea de asentar las bases de la masificación del uso del hidrógeno limpio, obtenido de energías renovables, buscando su sostenibilidad y de este modo alcanzar una producción de energía sin emisiones de CO<sub>2</sub> que la Unión ya ha fijado para 2050. Esta Alianza prevé la puesta en marcha de seis estaciones de producción en la UE para 2024 como primer paso para la masificación del uso del hidrógeno y así colaborar a su despliegue a gran escala. Las bases que hoy se pretenden establecer no tienen como objetivo solamente el sector automovilístico, sino también todo el sector industrial.

En el capítulo 2 de este trabajo se revisan las bases del ciclo del hidrógeno que justificarán el interés en analizar materiales que permitan almacenar hidrógeno para su uso en pilas de combustible. En el capítulo 3, se describe el método de Monte Carlo-Metrópolis utilizado y los nanomateriales CNOs que utilizamos. En el capítulo 4, se muestran y discuten los resultados obtenidos y, finalmente, se exponen las conclusiones del estudio.

# Capítulo 2

## Justificación del TFG: Una economía basada en el hidrógeno

Las reservas energéticas y su consumo a nivel mundial son asuntos de muy alta importancia. Esto es por la gran demanda de energía que requiere el desarrollo de la sociedad actual. El modelo de una economía basada en el hidrógeno está soportado por cuatro pilares que sustentan lo que se puede denominar como el “ciclo del hidrógeno”. A continuación, se revisarán esos pilares: la producción, el almacenamiento, la distribución y el uso del hidrógeno.

### 2.1. Producción de hidrógeno.

El hidrógeno no es una fuente de energía, y debe ser producido para su utilización. La producción de hidrógeno diatómico es posible a través de diversos métodos que, hasta ahora, consisten en separar el hidrógeno, o bien de otros elementos químicos, generalmente cadenas de carbono, como en los combustibles fósiles, o bien del oxígeno, como en el caso del agua.

El 96% del hidrógeno producido a escala mundial tiene origen fósil: gas natural (49%), hidrocarburos líquidos (29%), carbón (18%). El otro 4% proviene de la electrólisis del agua [3]. El motivo principal de que la práctica totalidad del hidrógeno se genere de manera no sostenible es el coste de producción del mismo, mostrado en la Tabla 1.

<b>Materia prima</b>	<b>Gas natural</b>	<b>Carbón</b>	<b>Biomasa</b>	<b>Electrólisis</b>
<b>Precio materia prima [USD/GJ]</b>	9,3	2,6	2,4	17,8
<b>Costo de producción [USD/GJ]</b>	15,3	16,8	19,5	29,4

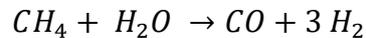
Tabla 1: Costes de producción de hidrógeno.

Los principales métodos de producción de hidrógeno son la reformación por vapor y la hidrólisis del agua, que describimos a continuación.

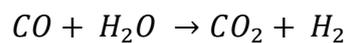
- **Reformación de hidrocarburos y metano por vapor.**

Debido al uso mayoritariamente industrial del hidrógeno, la absoluta mayoría de éste se genera a través de hidrocarburos, al ser estos compuestos ricos en hidrógeno. El proceso en cuestión es lo que

se denomina reformado con vapor de agua. El método de reformación con vapor está basado en la reacción que ocurre entre el vapor de agua a altas temperaturas (700–1100 °C) y ciertos hidrocarburos. La producción en masa del hidrógeno para fines industriales suele obtenerse a través del metano obteniendo gas natural sintético:



Esta reacción es endotérmica y absorbe 191.7 KJ/mol para producirse y por ello se utilizan catalizadores de níquel en entornos de alta presión y temperatura para favorecer la reacción. La gran proporción de moléculas de hidrógeno que se generan hacen que esta reacción sea de las más rentables, y por ello se extiende su uso a nivel industrial. Con el monóxido de carbono resultante de la reacción se realiza una segunda reformación aumentando la eficiencia de la obtención de hidrógeno:



El rendimiento de este proceso de generación de dihidrógeno asciende hasta el 80%. El beneficio de realizar la producción de dióxido de carbono junto a la de hidrógeno permite gestionarlo directamente, aunque en la mayoría de casos no se haga.

Estas emisiones industriales de dióxido de carbono, como parte de las emisiones de un vehículo de pila de hidrógeno, serían la mitad de las que se emitieran en un vehículo de combustión interna. Además, dado que no son emitidas según se desplaza el vehículo, sino en la central de producción de hidrógeno, es más fácil gestionar estas emisiones adecuadamente.

- **Electrólisis del agua.**

El agua es un compuesto molecular con un enlace de tipo covalente entre sus átomos. Este enlace permite utilizar este compuesto como un vector energético debido a la alta energía que necesita para romperse. La Figura 1 describe la electrolisis del agua. Al someter agua a una corriente eléctrica continua es posible romper el enlace entre el oxígeno y el hidrógeno debido a la polaridad de la molécula. Los átomos de hidrógeno, cargados positivamente,  $H^+$ , se desplazarán hacia el electrodo negativo, llamado cátodo, ya que el oxígeno, debido a su mayor electronegatividad se carga negativamente y se desplaza al electrodo positivo, llamado ánodo. Es un método sencillo de obtención de hidrógeno, desde el punto de vista tecnológico. Sin embargo, tiene un punto débil que es la eficiencia, siendo un método entre dos y tres veces más costoso energéticamente hablando que el método de reformación de vapor. Por ello, este método es utilizado para producciones pequeñas donde, a pesar de ser menos eficiente, la simplificación técnica que supone este sistema antepone su utilización frente al reformado con vapor. La ventaja de este método es que no produce gases

contaminantes en ningún momento. Es por esto que para que la electrólisis sea un proceso limpio, solamente hay que prestar atención a que la fuente de la energía eléctrica utilizada tenga un origen sostenible.

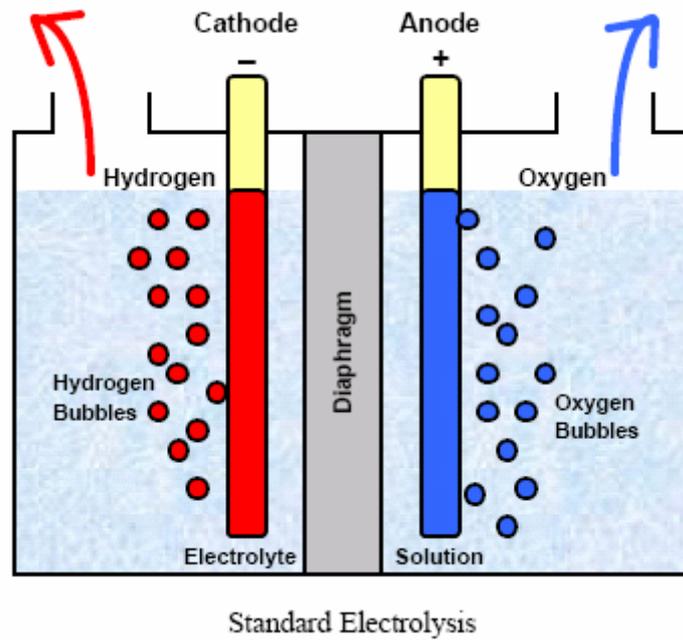


Figura 1: Electrólisis del agua.

Los sistemas de electrólisis utilizado en la actualidad son denominados sistemas de electrólisis PEM, mostrados en la Figura 2. Estos sistemas producen hidrógeno a partir de energías renovables, y son capaces de trabajar a altas intensidades de corriente ( $2 \text{ A/cm}^2$ ) generando hidrógeno de muy alta pureza y presión. Este tipo de sistemas optimiza los costes que tiene la purificación del hidrógeno producido mediante este método.

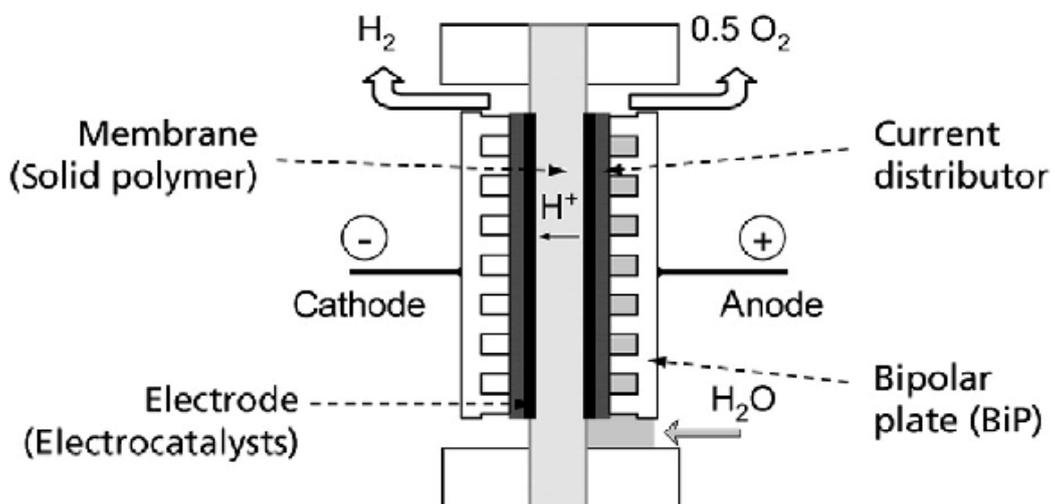


Figura 2: Sistema de electrólisis PEM.

- **Alternativas renovables de producción de hidrógeno.**

Existen métodos de producción de hidrógeno basados en sistemas biológicos que cara al futuro ofrecen una mayor sostenibilidad. La producción de hidrógeno por fermentación es una manera eficiente y limpia de producir hidrógeno. Ciertas bacterias son capaces de producir enzimas convirtiendo materia orgánica en biohidrógeno a través de un proceso similar en el que ciertas algas producen hidrógeno bajo ciertas condiciones. El proceso es una fermentación que no requiere presencia de luz y por tanto permite una producción constante de hidrógeno entre el día y la noche. Este tipo de bacterias o microorganismos, fotosintéticos y fermentadores, se pueden encontrar en la naturaleza y utilizan la nitrogenasa y la hidrogenasa como enzimas para producir dichas reacciones. En la actualidad, con la manipulación genética de las cianobacterias se logra aumentar la generación de hidrógeno.

En definitiva, disponemos de diversos métodos de producción de hidrógeno, desde la reformación por vapor de gas natural que nos aporta una gran eficiencia, hasta la fermentación con bacterias que apunta hacia la sostenibilidad y la independencia de otras fuentes de energía.

## 2.2 Almacenamiento de hidrógeno.

En el caso de la electricidad, disponemos de una red eléctrica donde verter la electricidad que generamos. No es el caso del hidrógeno, el cual debemos almacenar tras su producción. Por tanto, una economía basada en el hidrógeno debe apoyar otro de sus pilares en el almacenamiento del hidrógeno.

La mayor dificultad a la hora de almacenar el hidrógeno viene dada por su densidad, del orden de 1 kWh/L. Consecuentemente, la densidad de energía del hidrógeno, en condiciones normales, es baja, a pesar de tener una energía específica muy alta. Esto hace que sea necesario almacenar el hidrógeno en forma líquida, lo cual es extremadamente difícil porque se requieren enfriados hasta los 22K, o a muy altas presiones, lo que supone una barrera de cara a la seguridad que supone su uso. Y es que aun en estas condiciones, los combustibles fósiles más conocidos contienen de 4 a 5 veces más energía por litro del mismo.

Existen dos magnitudes que representan la capacidad de almacenar el hidrógeno en un material, estas son:

1. **Capacidad gravimétrica.** Da cuenta del porcentaje en masa que representa el gas almacenado frente al total del sistema. Se mide en porcentaje en masa y se calcula con la siguiente expresión:

$$\% \text{ en masa} = \frac{\textit{masa}_{H_2}}{\textit{masa sistema} + \textit{masa}_{H_2}}$$

2. **Capacidad volumétrica.** Da cuenta de la densidad del gas almacenado en el volumen del sistema de almacenamiento. En el sistema internacional se mide en kilogramos de gas almacenado por litro. Se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Densidad del gas almacenado} \left( \frac{\text{Kg de H}_2}{\text{L}} \right) = \frac{\text{masa}_{\text{H}_2}}{\text{volumen sistema}}$$

La capacidad gravimétrica de un material para el almacenamiento de hidrógeno toma relevancia a la hora de instalarlo en un vehículo. Cuanto mayor sea la capacidad gravimétrica de un sistema de almacenamiento, mayor será la cantidad de hidrógeno que será capaz de almacenar a igualdad de peso. Esto se traduce directamente en autonomía del vehículo, así como en diversos aspectos dinámicos o prestaciones: aceleración, frenada, altura del centro de gravedad o momento polar de inercia. La capacidad volumétrica tiene gran relevancia a la hora de diseñar un sistema para una plataforma ya existente, donde los espacios para implantar estos sistemas son limitados. A mismo espacio disponible, mayor será la energía almacenada cuanto mayor sea la capacidad volumétrica. En un vehículo actual, cuyo fabricante adapte un sistema de propulsión mediante celda de combustible evitando desarrollar una nueva plataforma, tendrá que adaptar los espacios disponibles, generalmente espacios de habitáculo o de carga, perdiendo así prestaciones. Consecuentemente, la prioridad será la capacidad volumétrica frente a la gravimétrica en estos casos. La siguiente imagen compara los diferentes combustibles usados en la actualidad en función de sus densidades gravimétrica y volumétrica.

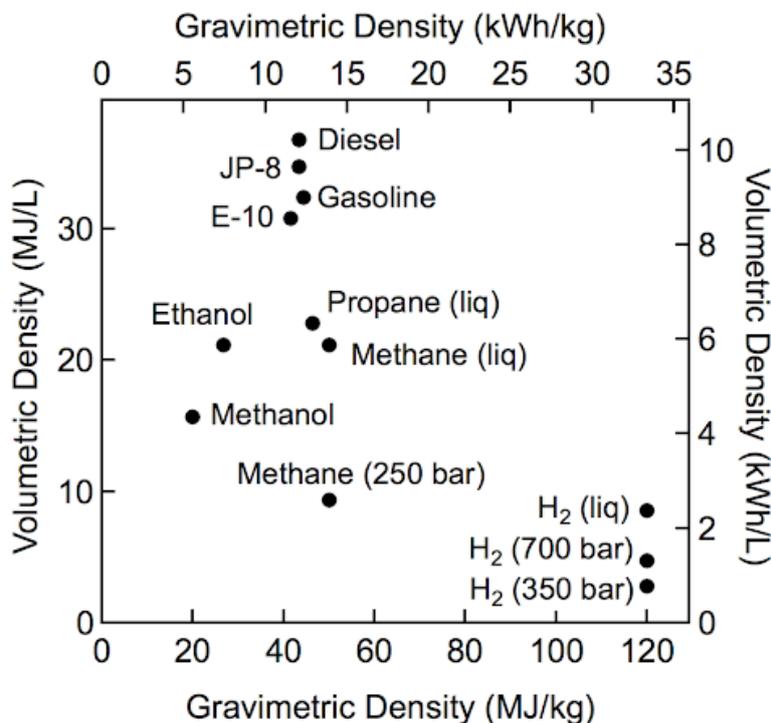


Figura 3: Diagrama de densidades de los combustibles.

El punto fuerte del hidrógeno como podemos ver es su alta densidad gravimétrica. La principal barrera a superar de cara a ser un combustible más competente es precisamente la capacidad volumétrica. Y aquí es donde entran los materiales nanoporosos que estudiamos en este trabajo que logran optimizar estas capacidades.

Hay dos modos de almacenar hidrógeno:

- *In situ*, así se denomina al almacenamiento de hidrógeno tras su producción. En estas situaciones, las condiciones de almacenamiento tienen bastante flexibilidad, tamaño, presión o temperatura.
- *On-board*, así se denomina al almacenamiento del hidrógeno mientras se transporta, por ejemplo, o cuando está en un coche de hidrógeno mientras se utiliza. Sería el caso equivalente a una batería eléctrica, con todos sus beneficios y limitaciones, como el tamaño, la capacidad y otros como el peso a tener en cuenta, sobre todo en su aplicación en la movilidad.

Las soluciones que se estudian en este trabajo son aptas para ambos modos de almacenamiento. En función de los requisitos de cada situación, se podrá optar por una solución u otra. Sin embargo, los parámetros y condiciones contempladas están orientadas a los tanques de hidrógeno incorporados en los vehículos.

En un vehículo, el almacenamiento de hidrógeno se realiza generalmente a través de un material sólido. Hay tres maneras de almacenar hidrógeno de esta forma:

### **1. Fisorción del hidrógeno.**

El método de almacenamiento por fisorción se basa en materiales porosos que permiten al hidrógeno quedar almacenado en dichos poros conservando su naturaleza química. El fundamento es similar al del almacenamiento de un gas a presión, pero con un material poroso en el tanque. Este material, aunque provoca un incremento de masa, permite aumentar la cantidad de hidrógeno almacenado.

En este trabajo, se simula un material poroso con el fin de analizar y estudiar la viabilidad que tendrá como material para tanques de hidrógeno. Específicamente, de ello dependerá la autonomía de los vehículos de hidrógeno. Cuando introducimos un gas, como el hidrógeno, a cierta presión en un volumen en el que se encuentra cierto material poroso, una parte del gas queda atrapado por los poros, “rellenándolos” y el resto del gas queda almacenado en el volumen restante debido a la presión. Las moléculas adyacentes a la pared del poro forman la fase fisorbidas. Las moléculas del gas almacenadas debido a la presión forman la fase comprimida. El efecto de la interacción en la fase adsorbida hace que se almacene más cantidad de gas en un material, cuanto más poroso sea.

Una ventaja de este proceso de adsorción es que es reversible ya que no se lleva a cabo ninguna reacción química, esto se puede lograr o bien aumentando la temperatura o bien disminuyendo la presión, parámetros que deberán controlarse en un vehículo de hidrógeno para afrontar cambios en la demanda de potencia. La interacción entre las moléculas de gas y del material adsorbente se produce mediante fuerzas de Van der Waals, fuerzas débiles que no alteran la naturaleza del adsorbato.

Las características de los poros utilizados en los materiales adsorbentes definirán la capacidad de gas es capaz de adsorber un poro. En este trabajo, estudiamos un tipo de poro que, debido a su estructura, tiene una gran área disponible y un potencial de interacción óptimo para adsorber la mayor cantidad de moléculas posible. Las nanoestructuras que se van a analizar se denominan *carbon nano-onions*, y son poros esféricos multicapa con una gran relación superficie/volumen.

## 2. Quimisorción del hidrógeno

La quimisorción es un proceso químico que genera un compuesto final diferente al inicial, no se conserva la naturaleza. La quimisorción requiere generalmente un estado monoatómico del gas de hidrógeno debido a la mayor reactividad que éste tiene. El proceso de quimisorción es habitualmente un proceso exotérmico debido a la energía liberada en el proceso de formación de los nuevos enlaces. Para optimizar este tipo de almacenamiento, se suelen utilizar elementos metálicos capaces de crear enlaces covalentes con tantos átomos de hidrógeno como valencia tengan. Los compuestos formados se conocen como hidruros metálicos y los enlaces son reversibles, es decir, el hidrógeno se libera disminuyendo la presión o calentando el compuesto.

Este método es alternativo, pero requiere de un estudio de los materiales más adecuados para la operación con hidrógeno, en las condiciones de temperatura y presión que se manejan en una pila de combustible. Una gran dependencia de calor para liberar hidrógeno, o de presiones muy bajas que no permitan almacenar mucho hidrógeno, no cumpliría con los objetivos de un vehículo con pila de hidrógeno. Debido a la naturaleza de estos compuestos, la densidad es muy alta y la capacidad gravimétrica es baja (poca energía almacenada por unidad de masa). Además, al estar la velocidad de suministro de hidrógeno limitada por las condiciones de la reacción, temperatura y presión, es necesario el uso de catalizadores, que encarecen aún más el producto final.

## 2.3 Distribución del hidrógeno.

Para abastecer al mundo del hidrógeno producido se requiere distribuirlo y transportarlo allá donde sea necesario. La infraestructura de distribución del hidrógeno es el conjunto de instalaciones y equipamiento necesarios para hacer llegar a los vehículos y maquinaria impulsados por pila de combustible este hidrógeno generado. El hidrógeno puede ser transportado como gas comprimido, como líquido criogénico o como sólido en hidruros metálicos.

En el caso del hidrógeno gaseoso, la forma de transporte más utilizada es mediante gaseoductos desde la zona de producción hasta donde se vaya a utilizar. En el caso de la automoción, las estaciones de suministro de hidrógeno se denominan hidrogeneras. En el caso del hidrógeno líquido, el transporte puede realizarse desde la zona de producción hasta la instalación de distribución camiones cisterna. En el caso del uso industrial, el hidrógeno se transporta a baja presión (0.6-2.0 MPa) y alta presión (20-30 MPa) por la infraestructura de gaseoductos y, alternativamente, en forma de líquido en camiones cisterna o tanques criogénicos. También, una pequeña cantidad de hidrógeno se transporta en barco y ferrocarril. El punto negativo del transporte licuado del hidrógeno es la alta necesidad energética, lo que encarece el factor de distribución del mismo.

El coste de distribución del hidrógeno depende de la distancia necesaria a la que sea necesario llevarlo y, debido al aumento de la centralización de la producción del mismo para suplir la demanda, esta distancia es cada vez mayor. Una alternativa que suple la necesidad de distribuir el hidrógeno es la producción local del hidrógeno. Puede producirse en la propia hidrogenera en casos de baja demanda, reduciendo costes de distribución y transporte. Además, se puede optar por la generación del hidrógeno en los propios vehículos a través de la generación de hidrógeno instantánea. Este proceso está en reciente desarrollo y se basa en la reacción de una aleación de aluminio con agua formando hidróxido de aluminio e hidrógeno. Esta reacción se activa a través de aleaciones de galio, indio, estaño y bismuto. Este tipo de producción de hidrógeno aún está en fases de desarrollo, pero ha mostrado ser estable y presenta una productividad de hidrógeno del 92%. La producción *in-situ* permite un abastecimiento de hidrógeno en tiempo real, a demanda, de manera altamente eficiente a pequeña escala. Sin embargo, estos procesos generalmente exotérmicos requieren de sistemas de disipación de calor avanzados. La tecnología que se seleccione para almacenar el hidrógeno a bordo de los vehículos también puede afectar a la necesidad de distribuir el hidrógeno de una manera u otra.

### **Gaseoductos**

El transporte de grandes volúmenes de hidrógeno en forma de gas se realiza a través de gaseoductos (Figura 4) en la actualidad, al ser la opción más económica. Además, la opción de utilizar gaseoductos de gas natural para distribuir hidrógeno es una opción que está siendo estudiada para reducir futuros costes en infraestructura. Se estima que es posible mezclar hasta un 30% de hidrógeno con gas natural en los gaseoductos existentes, sin modificaciones, en las instalaciones. Sin embargo, este método requeriría de un proceso de separación del hidrógeno en el punto de consumo. En las grandes zonas industriales de Europa, Canadá o Estados Unidos se distribuye el hidrógeno mediante gaseoductos. Las presiones de operación oscilan entre 1- 3 MPa con flujos entre 310 -8900 kg/h. El gaseoducto más largo del mundo pertenece a la compañía Air Liquide y recorre 400 km desde el norte de Francia hasta Bélgica. Y el gaseoducto con más caudal se encuentra en Alemania, tiene una longitud de 210 km y lleva funcionando desde 1939 transportando 8900 kg/h de hidrógeno a través de una tubería de 0,25 m de diámetros operando a 2 MPa.



Figura 4: Gaseoducto de hidrógeno.

## Carreteras

En la actualidad el gas comprimido se transporta en cilindros de alta presión a bordo de camiones (Figura 5). Si el hidrógeno se quiere transportar en forma gaseosa, es necesario comprimirlo a altas presiones para optimizar la capacidad de los tanques. Las presiones que se manejan en la actualidad para este tipo de aplicaciones son de 40 MPa. En el caso del hidrógeno, la adaptación de este tipo de camiones, denominados *tubo trailers* permiten ser configurados para transportar entre 63- 460 kg de hidrógeno, en función del número de tubos. Estos operarán en el caso del hidrógeno ente 20-60 MPa.

Se plantea la licuación del hidrógeno debido a que es económicamente viable cuando los volúmenes a transportar no son excesivos. Para transportar hidrógeno líquido se utilizan tanques de doble pared aislados que previenen la evaporación del hidrógeno líquido. E algunos casos también se utiliza nitrógeno líquido para enfriar la pared exterior del contenedor de hidrógeno líquido minimizando las pérdidas. En este estado un camión puede transportar entre 360- 4300 kg de hidrógeno líquido. Un vagón de tren podría transportar entre 2900-9100 kg. Las tasas de evaporación de estos contenedores son de entre 0.3- 0.6 % por día.

El transporte del hidrógeno en hidruros metálicos también es viable debido a la absorción del mismo. Se puede cargar un contenedor en un camión, sin necesidad de realizar modificaciones mayores al mismo, y transportarlo hasta donde sea necesario. La viabilidad y rentabilidad de este método depende de la capacidad del sistema de hidruro metálicos en el que se base el contenedor, y en la capacidad de hidrógeno que sea capaz de absorber.



Figura 5: Transporte de tanques de hidrógeno.

El almacenamiento y transporte de hidrógeno o sustancias similares se puede esquematizar, por tanto, en función de la distancia y el tiempo que vayan a ser transportados y almacenados, tal y como muestra la Figura 6.

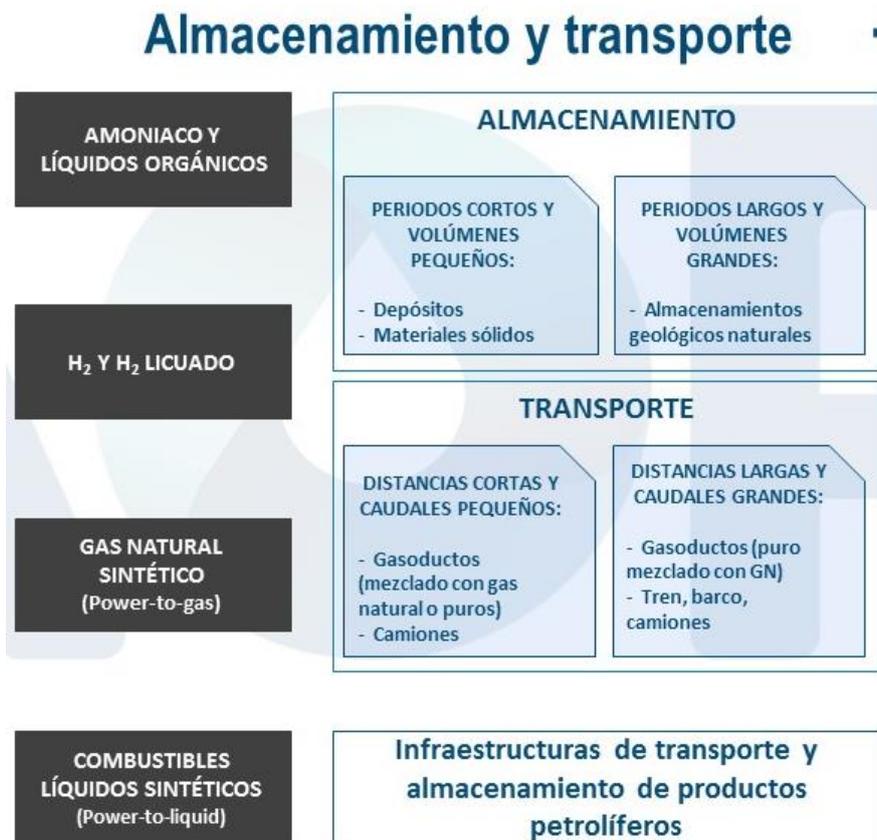


Figura 6: Esquema del almacenamiento y el transporte del hidrógeno.

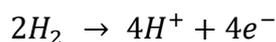
## 2.4 Uso del hidrógeno.

El hidrógeno es un vector energético. Cuando se utiliza en cualquier aplicación, se recurre a la pila o celda de hidrógeno, donde el hidrógeno se convierte en energía utilizable.

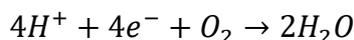
### 2.4.1 La celda de hidrógeno

La pila o celda de hidrógeno convierte la energía química del hidrógeno en electricidad, generando como producto agua pura. Este proceso es inverso a la hidrólisis y tiene una eficiencia alta, aproximadamente del 70 %, prácticamente el doble que cualquier motor de combustión interna.

Al igual que una pila, la celda de hidrógeno tiene un polo positivo y otro negativo. Para optimizar el proceso de ruptura del enlace H-H se utiliza como catalizador el platino, recubriendo el ánodo, por donde el hidrógeno se conduce a través de canales, y tiene lugar la reacción:



Al igual que en cualquier batería estándar, una parte de la carga generada, en este caso los protones, atraviesan una membrana permeable hasta el cátodo donde se unen al oxígeno del aire mediante la reacción:



La capa electrolítica no debe dejar pasar a los electrones, permitiendo al hidrógeno combinarse con el oxígeno al otro lado de la misma, para formar agua a la vez que calor. En el caso del vehículo de hidrógeno, la energía eléctrica se transforma en energía mecánica a través de un motor eléctrico. La celda de hidrógeno genera muy poca diferencia de potencial, aproximadamente 1 V. Para conseguir 300-800 V, tensión a la que trabajan típicamente los motores eléctricos actuales, se agrupan varias celdas.

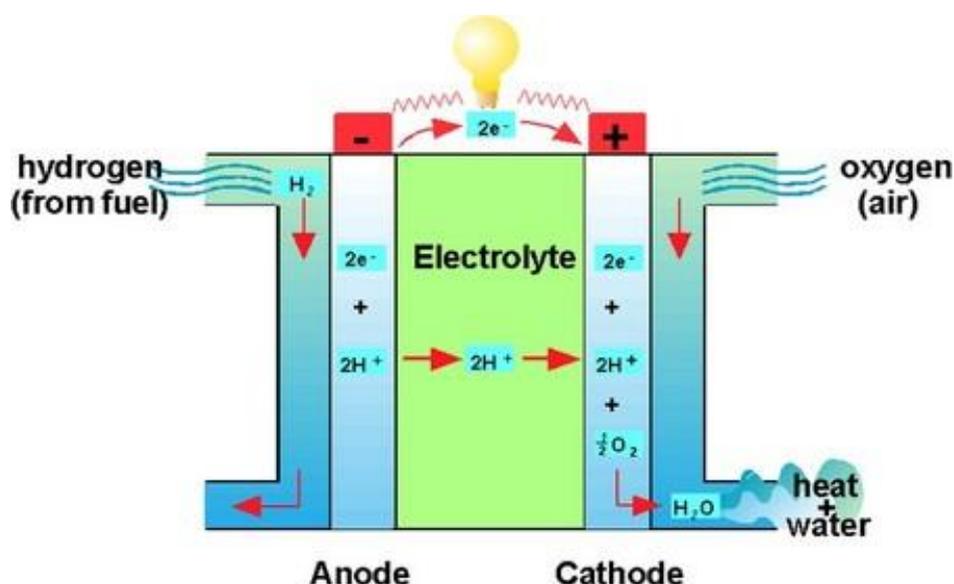


Figura 7: Diagrama de una celda de hidrógeno.

El origen de las pilas de combustible, a pesar de su aparente modernidad, está datado a mediados del siglo XIX. A lo largo de su desarrollo han sufrido periodos de dificultad técnica que las han hecho caer momentáneamente en el olvido debido a sus alternativas, pero han vuelto a recuperar el interés ante acontecimientos como la crisis del petróleo de 1973 y en situaciones donde aparece la necesidad de alternativas sostenibles. La primera referencia que encontramos sobre una pila de combustible aparece en 1843 donde Willian R.Grove, en su publicación sobre una batería voltaica de gas, presenta un dispositivo donde se disocia ácido sulfúrico alimentado con oxígeno diatómico. En 1882 Lord Rayleigh realizó algunas mejoras en el dispositivo, aumentando superficies de contacto y fue en 1889 cuando se utilizó el término de “pila de combustible” para referirse a este tipo de dispositivos. En el siglo XX fue cuando más avance experimenta el desarrollo de estos dispositivos. Aparecieron las primeras pilas de combustible para alimentar maquinaria industrial, de hasta 5kW de potencia. En los años 60, cuando por primera vez se utiliza hidrógeno y oxígeno para producir electricidad y agua potable para los astronautas por parte de EEUU.

En los años 70, como consecuencia de la crisis del petróleo, se avanzó en la búsqueda de tecnologías energéticas alternativas. Se investigó en el desarrollo de diferentes materiales y las fuentes de combustible óptimas para las pilas de combustible, esto trajo consigo una reducción drástica en el coste de las mismas. Fue entonces, en 1980, cuando se inicia el uso de este tipo de células para servicios públicos y comienza un intento de implantación en el mundo de la automoción. En los años 90 se desarrollan grandes celdas de combustible para uso industrial y comercial de manera estacionaria. Y es desde entonces hasta nuestros días donde esta tecnología se acerca más al público en general. En 1993 se presenta el primer vehículo comercial con pila de combustible de la mano de la empresa Ballard. En 2008 se presenta un vehículo sedán desarrollado por Honda cuyo sistema de propulsión consta de un motor eléctrico alimentado por una pila de combustible de hidrógeno. Es también 2008, el año donde se concede el premio nobel de química a Gerhard Ertl, cuyos estudios permitieron conocer el funcionamiento de las pilas de combustible en mayor detalle.

En 2009 Panasonic se presenta al mundo como el primer vendedor de celdas de hidrógeno para uso doméstico. Y hasta día de hoy ya podemos encontrar algunos modelos de vehículos de pila de combustible de hidrógeno como el Honda Clarity Fuel Cell o el Toyota Mirai. En 2020 Audi tiene anunciado su primer coche de hidrógeno y en 2025 BMW pretende sacar a la venta su modelo serie 5 basado en pila de hidrógeno.

## 2.4.2 El vehículo de hidrógeno

La idea entorno a la que se desarrolla este trabajo es la celda de combustible, en concreto el sistema de almacenamiento del hidrógeno, el tanque de hidrógeno que cualquier vehículo impulsado mediante un sistema eléctrico impulsado por una pila de combustible debe llevar y el cual es responsable de la autonomía y de la entrega de potencia que un sistema de impulsión como este puede tener.

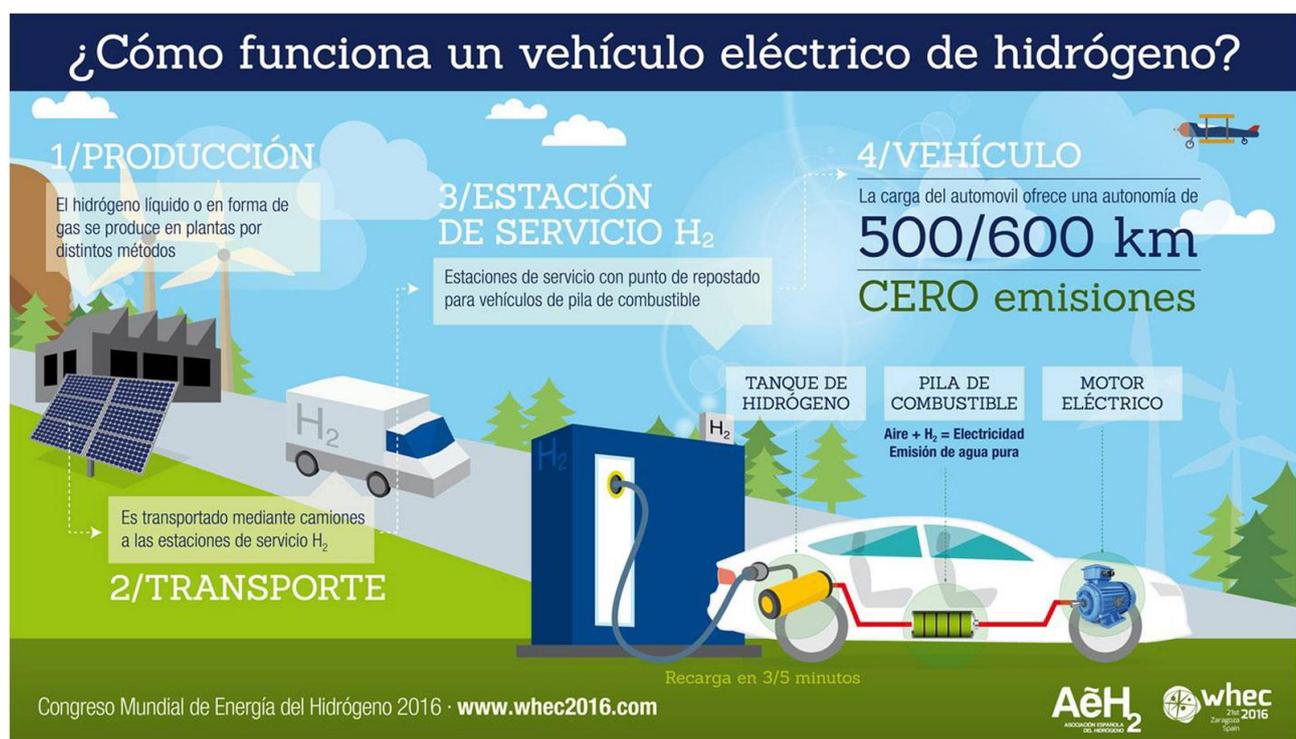


Figura 8: Diagrama del ciclo del hidrógeno del coche eléctrico.

El hidrógeno producido de manera limpia es una excelente alternativa para aquellos sectores en los que la electrificación tenga algunos inconvenientes y dificultades en su aplicación. Para impulsar la electrificación del parque automovilístico, la UE pretende crear más de un millón de puntos de recarga en todo el territorio europeo. En el caso de los camiones, la electrificación de flotas del sector del transporte podría ser una buena solución a medio plazo, debido a que un remolque puede suplir el requerimiento del espacio necesario para llevar suficiente hidrógeno y mantener la autonomía. En este caso, no es necesario crear una red de abastecimiento de gran capilaridad ya que este tipo de vehículos se mueve por vías principales con destinos de larga distancia. Esto facilitaría la estrategia a seguir y reduciría el número de estaciones de repostaje en primera instancia.

El primer vehículo de hidrógeno fue el modelo FCX Clarity de Honda, el segundo el modelo Toyota Mirai y el tercero el Nexo de Hyundai. Marcas alemanas están trabajando en esta tecnología, pero aún se muestran reticentes de lanzar modelos con la situación actual. El principal problema es el coste, que se reduciría en una fase de producción masiva. Un ejemplo del coste que puede acarrear un vehículo de pila combustible es el Hyundai Nexo, el único modelo que se encuentra a la venta actualmente en España, tiene un precio de 72.200 Euros. Toyota afirmó en 2016 que, a pesar de haber reducido el precio de las pilas de combustible enormemente, aún sigue siendo muy cara de fabricar.

Por tanto, cabe preguntarse qué es lo que tiene un mayor impacto en el precio de las celdas de combustible y no es más que la membrana que separa las dos partes de la pila de hidrógeno, que permite el paso de los iones de un lado a otro y que obliga a los electrones a ir por el circuito eléctrico para juntarse finalmente. Esta membrana se llama nafión y tiene un elevado costo, pues actualmente ronda los 900 euros por metro cuadrado y en el caso del Toyota Mirai son necesarios 9 metros cuadrados para su sistema de pila de hidrógeno. Esto lleva a que a los 8000 euros que cuesta la membrana haya que añadirle el precio del resto del sistema. Además, los sistemas de pila de combustible, requieren de sofisticados sistemas de refrigeración, un motor eléctrico y una batería donde se almacena la energía producida a parte de los tanques de hidrógeno generalmente producidos en fibras de carbono reforzadas con válvulas de seguridad. Además, la membrana requiere de un sistema que permita elevar su temperatura cuando el ambiente está a temperaturas bajo cero a la vez que sistemas de refrigeración que eviten sobrepasar el punto de ebullición del agua. Por último, los filtros de aire de gran densidad y eficiencia, que purifiquen el aire, encarecen más el vehículo.

El hidrógeno exige depósitos de forma cilíndrica que condicionan el diseño del coche y por tanto es necesario el desarrollo o la adaptación de una plataforma actual de los vehículos para su utilización. Los dos depósitos del Toyota Mirai cuestan más de 1000 euros cada uno. Se calcula que todo el sistema de propulsión de un vehículo de pila de combustible ronda los 40.000 euros en total, diez veces más de lo que cuesta hoy en día un motor de gasolina o diésel equivalente, y cinco o seis veces más que una solución híbrida basada en un motor de combustión de los ya mencionados.

El hidrógeno tiene poca densidad, es inflamable por encima de los -18 grados centígrados y licua a una temperatura muy baja. Todo esto obliga a su compresión a la hora de transportarlo y/o almacenarlo, lo que encarece estos procesos. Comprimiendo hidrógeno a 200 bares de presión en un camión cisterna, debido a la densidad energética del hidrógeno equivale a 20 veces menos energía que si transportásemos gasolina con ese mismo camión. Si el camión recorre más de 500 km, entonces habrá consumido la misma energía que la del hidrógeno que porta. Aspectos peculiares sobre el hidrógeno como el requisito de refrigerarlo a la hora de repostar encarece también la operación de las estaciones de hidrógeno. Las empresas que han invertido en la instalación de un surtidor de hidrógeno

han gastado más de 2 millones de euros para ponerlo en funcionamiento, diez veces más que lo que vale la instalación de uno de combustible tradicional. El problema está en la masificación de estos sistemas, pero el hecho de que no haya una flota extensa de vehículos no ayuda a que se invierta en este tipo de estaciones para repostar y a su vez esto echa para atrás a potenciales adquirentes de un vehículo de hidrógeno.

## Capítulo 3

### Materiales y metodología empleados

#### 3.1 Materiales

##### 3.1.1 Introducción a los Fullerenos Multicapa

Un fullereno es una molécula compuesta carbono que puede adoptar una forma geométrica que recuerda a una esfera, un elipsoide, un tubo (llamado nanotubo) o un anillo. Los fullerenos son similares al grafito, compuesto de hojas de anillos hexagonales enlazadas, pero conteniendo anillos pentagonales y a veces heptagonales, lo que impide que la hoja sea plana. Los fullerenos son la tercera forma molecular estable conocida de carbono, tras el grafito y el diamante.

En términos matemáticos, la estructura de un fullereno es un poliedro convexo con caras pentagonales y hexagonales. Con ayuda de la fórmula de Euler,  $\text{caras} + \text{vértices} - \text{aristas} = 2$ , además del hecho de que cada vértice en una estructura de fullereno pertenece exactamente a tres caras, se puede demostrar que en un fullereno hay exactamente 12 pentágonos. El fullereno más pequeño es el  $C_{20}$ , el dodecaedro. No existen fullerenos con 22 vértices. El número de fullerenos  $C_{2n}$  diferentes crece de manera muy rápida al aumentar el valor de  $n$ ; por ejemplo, hay 1812 fullerenos  $C_{60}$ , pero solo uno de ellos, el buckminsterfullereno, no tiene pentágonos adyacentes.

Los fullerenos fueron descubiertos en 1985 por Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley, lo que les valió la concesión del Premio Nobel de Química en 1996. El primer fullereno descubierto fue el  $C_{60}$ , que consta de 12 pentágonos y 20 hexágonos. Cada vértice corresponde a un átomo de carbono y cada lado a un enlace covalente. Tiene una estructura idéntica a la cúpula geodésica o un balón de fútbol. Por esta razón, se le llama “buckminsterfullereno” (en homenaje al arquitecto Buckminster Fuller quien diseñó la cúpula geodésica) o “futboleno”. Los fullerenos esféricos reciben a menudo el nombre de “buckyesferas” y los cilíndricos el de “buckytubos”.

Destacan por su versatilidad para la síntesis de nuevos compuestos. Su naturaleza y forma se han hecho ampliamente conocidas en la ciencia y en la cultura en general, por sus características físicas, químicas, matemáticas y estéticas.

En julio de 2010 la NASA anunció el descubrimiento de fullerenos en el espacio. Al usar la visión infrarroja sensible del telescopio Spitzer, los investigadores han confirmado la presencia de  $C_{70}$  en la nebulosa planetaria Tc1. Los astrónomos creen que los fullerenos son creados en las capas exteriores de una estrella, como nuestro sol, y posteriormente son expulsadas al espacio después de la explosión de las mismas.

La Figura 9 ilustra los tipos de fullerenos más comunes de pequeño tamaño:

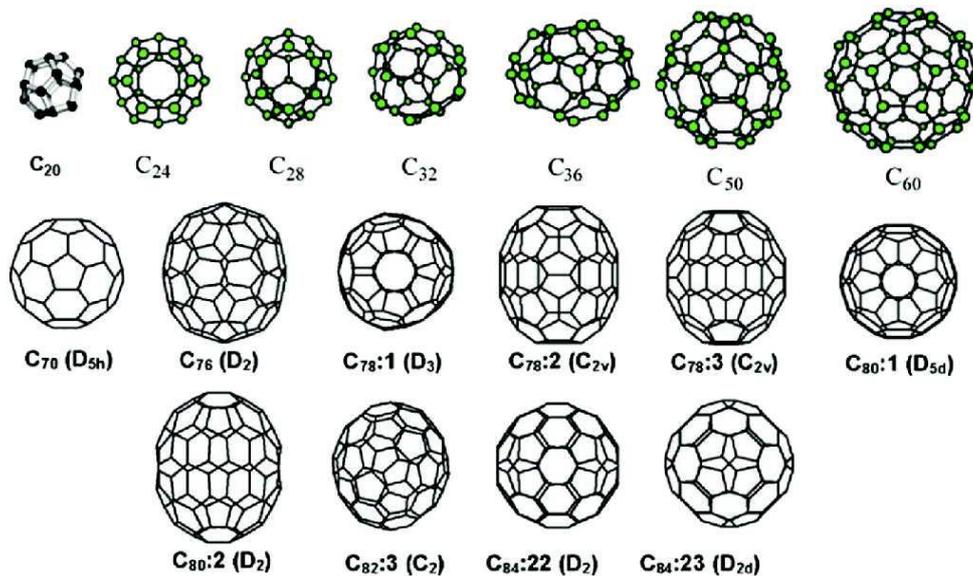


Figura 9: Tipos más comunes de Fullerenos.

Los fullerenos multicapa entran en escena cuando se tiene un fullereno lo suficientemente grande como para que en su interior pueda albergar otro fullereno de menor tamaño.

### 3.1.2 Carbonos Activados

Los carbonos activados son carbonos porosos capaces de atrapar compuestos, principalmente orgánicos, bien en forma de gas o bien en forma de líquido. Esta capacidad de atrapar moléculas es lo que se conoce como adsorción.

Activar un carbón consiste en hacerlo poroso de tal manera que se aumenta su capacidad de adsorción. Un gramo de leña tiene un área superficial de alrededor de  $50 m^2$ . Si se activa, esta superficie aumenta entre doce y dieciséis veces.

Los átomos de carbono se ligan entre si mediante enlaces covalentes, con un máximo de cuatro generalmente. Los átomos de carbono que no están en la superficie de los materiales distribuyen sus enlaces en todas direcciones; sin embargo, los átomos superficiales, distribuyen sus enlaces en un espacio menor, lo que genera un desequilibrio de fuerzas. Es ese desequilibrio el que otorga al carbono la capacidad de atrapar moléculas de los fluidos adyacentes.

Las fuerzas superficiales con las que un carbono atrapa a otra molécula se denominan fuerzas de London que corresponden a un tipo de fuerza de Van der Waals. Estas fuerzas se consideran de unión fisicoquímica, suficientemente fuerte para retener la molécula, pero sin romper su naturaleza química, lo que ya sería quimisorción. El hecho de ser reversible es el punto clave de los carbonos activos. Las moléculas que puede adsorber el carbono deben ser covalentes, siendo las moléculas de hidrógeno unas de las mejores candidatas para ser adsorbidas por el carbono, ya que los enlaces C-H son covalentes. También, el carbono es un buen adsorbente de cualquier molécula orgánica que tenga hidrógenos.

A continuación, y una vez que han sido revisadas las estructuras de los fullerenos y los carbonos activados, describimos los CNOs, nanomateriales de carbono en los que se ha focalizado este trabajo. El objetivo es utilizarlos como nanoporos en carbonos activados, aumentando la captación de hidrógeno por parte de los mismos.

### 3.1.3 Carbon Nano-Onions

Los *carbon nano-onions* (CNOs) son nanopartículas de carbono puro hechas desde capas de fullerenos apiladas. La forma de estas nanopartículas puede ser esférica o poliédrica, y su tamaño es a menudo menor de 10 nm. Los CNOs fueron descubiertos por Ijima [8], varios años antes que Kroto and Smalley's sintetizaran el buckminsterfullereno C<sub>60</sub> [9]. Más tarde, en 1992, fueron descritos en detalle por Ugarte [10], quien los detectó gracias a una intensa radiación que producían ciertas partículas de hollín de carbono al irradiarlas con electrones. Posteriormente, se descubrió que eran parte del hollín proveniente de detonaciones, y posteriormente se desarrollaron varios métodos para la obtención de los mismos. Desde su descubrimiento, los CNOs han sido preparados en diversos experimentos [11-16], y su estructura, morfología y otras propiedades han sido investigadas sistemáticamente [17-23]. Los CNOs han sido sugeridos para usarlos en aplicaciones como almacenamiento de energía, materiales superconductores y biomateriales.

Incluso aunque existan métodos que permiten la síntesis de CNOs desde partículas de diamante con altos rendimientos [24-34], todavía es difícil experimentalmente sintetizar grandes cantidades de CNOs selectivamente. Algunos de los métodos más modernos de generación de CNOs parten de nano-diamantes que, mediante ciertos tratamientos térmicos, se pueden convertir en CNOs entre cinco y ocho capas. Los CNOs son usualmente explorados en más detalle usando estudios teóricos. Estudios teóricos de alto nivel son también limitados debido a su gran número de átomos constituyentes. La literatura contiene pocos estudios de DFT en CNOs [35].

Al igual que los nanotubos de carbono, los CNOs muestran poca solubilidad tanto en medios acuosos como orgánicos. Para desarrollar todo el potencial de los CNOs debe aumentarse dicha solubilidad, problema para el cual se ha desarrollado multitud de rutas sintéticas que aumentan la funcionalización de la superficie covalente de los mismos.

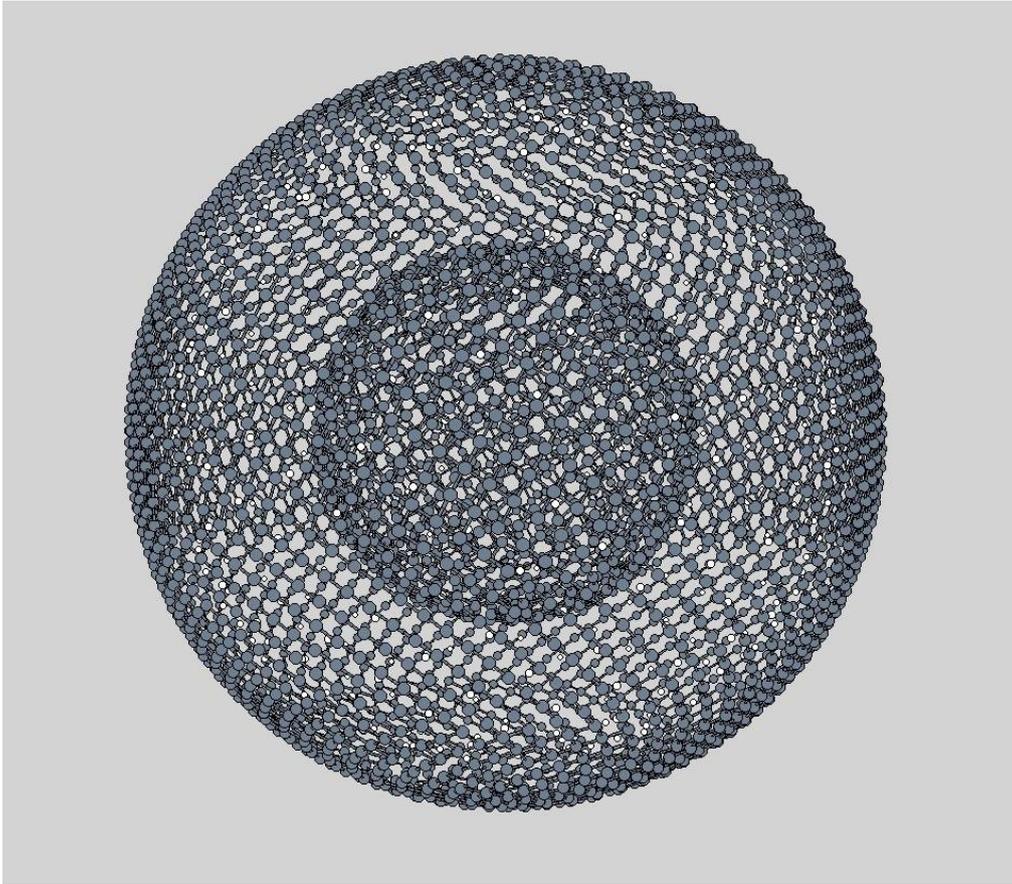
Una de las ventajas de los CNOS y, probablemente, la más destacable para el objetivo de este trabajo es su alta relación superficie-volumen; este hecho aumenta la fase fisisorbida de un gas en una estructura CNO. Una aplicación interesante de los CNOs, donde se focaliza este trabajo, es su utilización en pilas de combustible. Se han realizado investigaciones sobre el uso de CNOs como soporte catalítico en pilas de combustible con metanol directo. Preparando CNOs con nanopartículas de platino se consiguió incrementar en un 20% la electrooxidación del metanol. Estudios posteriores desvelaron que las capas de carbono de los CNO son de 0,34 nm [37], lo que concuerda con los datos conocidos para capas de grafito, y tiene implicaciones en los resultados que veremos más adelante.

### 3.1.4 Casos Simulados

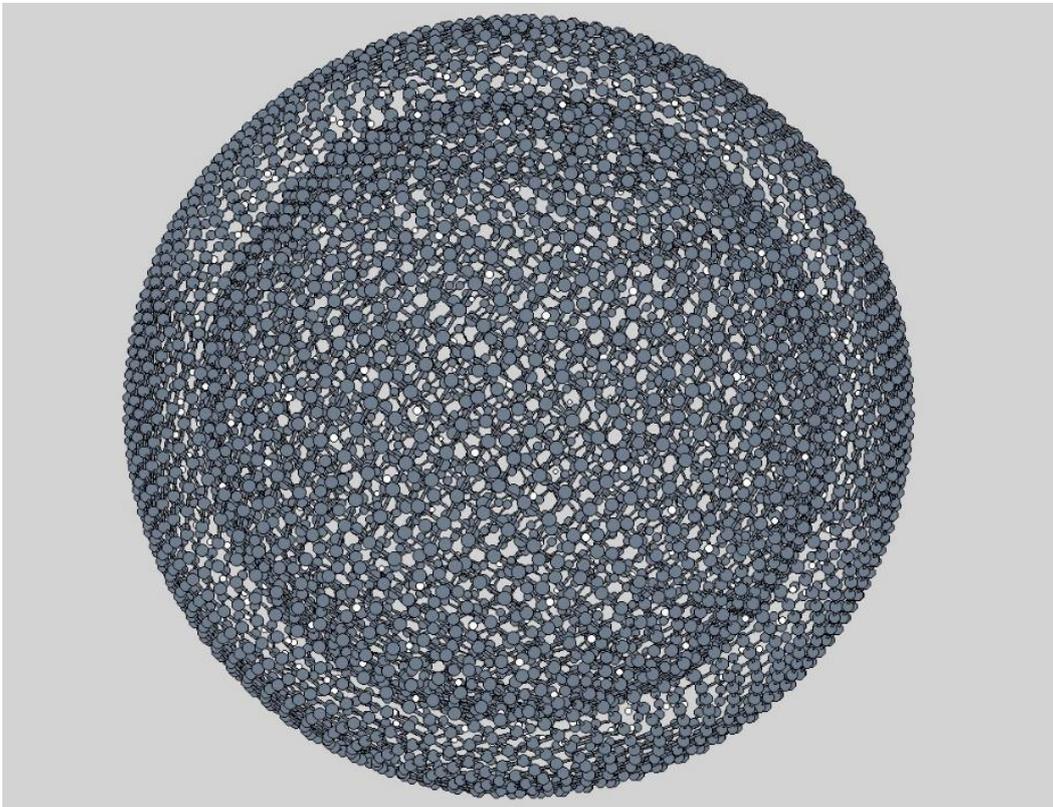
Para la realización de este trabajo se han generado computacionalmente un total de 15 fullerenos, con radios comprendidos entre 13-22 Å en incrementos de 1 Å, y se han anidado cada uno de ellos dentro de un fullereno mayor cuyo radio es 27 Å. La notación usada para este tipo de CNOs de doble capa es similar a la de los fullerenos correspondientes, así por ejemplo el caso de un CNO de radio 23 en uno de radio 27 se denomina “R23R27”, abreviando. Los CNOs de doble capa que han sido simulados en este trabajo son los siguientes:

R13R27	R14R27	R15R27	R16R27	R17R27
R18R27	R19R27	R20R27	R21R27	R22R27

El algoritmo utilizado para generar los fullerenos anidados toma como referencia la densidad de átomos de carbono que hay en el fullereno “c720”, por tanto, todos los CNOs utilizados en las simulaciones tienen esta densidad de átomos de carbono en sus capas. La Figura 10 muestra el CNO R14R27, representado computacionalmente con el archivo utilizado para las simulaciones, y la Figura 11 muestra el CNO R22R27. Se pueden apreciar las diferentes distancias entre capas y los volúmenes en su interior.



*Figura 10: CNO R14R27 simulado en este trabajo.*



*Figura 11: CNO R22R27 simulado en este trabajo.*

## 3.2 Metodología

### 3.2.1 El método de Monte Carlo

Existen ciertas expresiones matemáticas complejas que a la hora de computarizarlas resultan en un proceso de cálculo muy costoso de evaluar con cierta exactitud. El método de Monte Carlo viene a resolver este asunto aplicando métodos estadísticos de aproximación para estas expresiones. El pilar principal de este método es la generación de números aleatorios, o pseudoaleatorios, lo que le permite proporcionar soluciones aproximadas a diversos problemas matemáticos.

El origen de este método parte del razonamiento de Stanislaw Ulam de que, para hacerse una idea de cierto resultado final, es más sencillo plantear múltiples situaciones ficticias “aleatorias” antes que analizar la situación real formalmente. Con esa idea se desarrolla dicho método que cobra gran fama con el desarrollo de la computación. El método de Montecarlo se define como un proceso estocástico, lo que quiere decir, que los cálculos suceden basándose en sucesos aleatorios. Los cálculos realizados por el método son deterministas, pero se basan en datos generados aleatoriamente. La precisión del método radica en la cantidad de datos generados aleatoriamente para que el resultado calculado tenga suficiente fiabilidad. El error de este tipo de métodos es proporcional a  $\frac{1}{\sqrt{n}}$ , siendo n el número de datos generados aleatoriamente. Esto lleva a concluir que el método de Monte Carlo es un método convergente.

En el método de Monte Carlo, se especifican los parámetros de los que depende la evolución del propio sistema. Se define el intervalo de operación de estos parámetros y se generan conjuntos de parámetros con valores dentro de esos intervalos de manera aleatoria. Para cada conjunto de parámetros se realizan los cálculos deterministas sobre el sistema. Cada uno de estos estados calculados servirá para evaluar el comportamiento del sistema, realizando varias iteraciones en la simulación, alcanzando el equilibrio. Finalmente, la muestra será lo suficientemente grande como para estimar las propiedades medias del sistema.

Este tipo de cálculos son de gran valor en situaciones en las que la realización de experimentos es inviable, bien por costo o por disponibilidad de tiempo. También es común realizar ciertas simulaciones antes de llevar a cabo ciertos experimentos para conocer de antemano ciertos datos de valor sobre el problema. También existe cierta aplicación del método de Montecarlo en la resolución numérica de ciertas ecuaciones cuya solución analítica es muy compleja.

En resumen, el método de Monte Carlo proporciona ventaja en la obtención de resultados una vez conocidas ciertas variables, sus intervalos y sus correlaciones, en ciertos problemas dados. Sin embargo, esto no debe ser considerado como un cálculo analítico. Los resultados del método de Monte Carlo no dejan de ser estimaciones, hasta cierto punto estadísticas.

## 3.2.2 Criterio de Metrópolis

En el método de Monte Carlo, se utiliza el algoritmo de Metrópolis para simular, en este trabajo, el movimiento de las moléculas de hidrógeno en estructuras de carbon nano-onions (CNOs). Se realizan diversas iteraciones. Cada iteración corresponde a una configuración diferente de las moléculas de hidrógeno adsorbidas. Las configuraciones se modifican a lo largo de la simulación de manera probabilística (método de Monte Carlo) sobre un número de moléculas aleatorio dentro del número total de las mismas con las siguientes opciones:

- Una molécula del sistema se mueve (20%)
- Se añade una molécula al sistema (40%)
- Se elimina una molécula del sistema (40%)

Que un cambio se mantenga en la simulación dependerá del criterio de metrópolis, nuestro algoritmo de optimización. Se aceptará o rechazará una configuración de moléculas en función de la variación del potencial. Los resultados posibles tras la aplicación del algoritmo de metrópolis pueden ser:

- Si la variación del potencial es negativa, es decir, la energía potencial decrece, entonces se acepta la nueva configuración.
- Si la variación es nula o positiva, entonces se genera un número aleatorio entre 0 y 1. Se calcula la probabilidad  $P = e(-\Delta V/k_B T)$ . Si el número generado aleatoriamente es menor o igual a dicha probabilidad entonces la configuración se acepta. Análogamente si es mayor, la configuración se rechaza.

Aceptar la configuración significa que las coordenadas de las moléculas tras una iteración se toman modificadas para la siguiente. Rechazar la configuración significa lo contrario y, en este caso, se repiten las coordenadas anteriores para la siguiente iteración. El criterio de Metrópolis, por tanto, es la característica esencial que necesitamos en el algoritmo de la simulación por el cual podemos determinar si una solución es apta o no y así proceder a rechazarla o aceptarla para la siguiente iteración.

La finalidad del algoritmo es mejorar la configuración actual, llegando al equilibrio. La elección de las probabilidades de cada suceso al reconfigurar el sistema busca optimizar el camino en busca de la configuración óptima. Al cabo de un número de iteraciones, el estado del sistema, es decir, la configuración de la posición de todas las moléculas, converge. El resultado óptimo, en la práctica, necesitaría el cálculo de infinitas iteraciones, debido al proceso aleatorio. Sin embargo, los resultados que ofrece el método, tras haber realizado un número suficiente de iteraciones, son cercanos a la solución. Consecuentemente, este algoritmo se utiliza para resolver multitud de problemas, incluido el que nos ocupa en este trabajo, el almacenamiento de hidrógeno en los CNOs.

Ligado al conjunto termodinámico escogido para la simulación está la función de partición, esta será la que proporcione la probabilidad de aceptación de cada nueva configuración [38]. En nuestro caso el conjunto escogido es el macrocanónico o gran canónico ( $\mu VT$ ), donde el potencial químico, el volumen y la temperatura son constantes.

En el conjunto gran canónico los pasos que sigue el algoritmo parten de la generación de un número aleatorio,  $r_n$ , entre uno y cero.

- Si  $r_n$  es menor o igual a la probabilidad de mover una molécula (0.2), entonces no se cambia el número de moléculas.  $N(i) = N(i-1)$  y se mueven aleatoriamente algunas moléculas aplicando el criterio de Metrópolis a los movimientos aleatorios de las moléculas.
- Si  $r_n$  es mayor a la probabilidad de mover una molécula (0.2), entonces se genera un segundo número aleatorio  $r_{n2}$ , entre 0 y 1. Si este es menor que 0.5 se intenta quitar una molécula, si es mayor se intenta añadir. La elección de 0.5 como frontera para decidir si se añade o una molécula permite que sean iguales las probabilidades de quitar o de añadir moléculas haciendo que se cumpla el criterio de reversibilidad.

La función de partición del conjunto gran canónico [39]:

$$Z = \exp\left(\frac{N\mu - EV}{K_B T}\right)$$

Que define la probabilidad de que una molécula se añada o se quite:

$$P_{añadir} = \frac{V}{\Lambda^3(N(i-1) + 1)} \exp(-\beta(-\mu + E(N(i-1) + 1) - E(N(i-1))))$$

$$P_{quitar} = N(i-1) \frac{\Lambda^3}{V} \exp(-\beta(\mu + E(N(i-1) - 1) - E(N(i-1))))$$

Donde  $N$  es el número inicial de moléculas,  $\mu$  el potencial químico del gas hidrógeno y  $\Lambda$  la longitud de onda térmica de De Broglie que corresponde a la siguiente expresión:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi K_B T m}}$$

Donde  $m$  es la masa de la molécula del gas.

En caso de añadir o quitar una molécula, se genera un número aleatorio,  $r_n$ , entre cero y uno:

- Si  $r_n < P$  ( $P=P_{añadir}$  o  $P=P_{quitar}$ ), se aceptará la nueva configuración.
  - Si nos encontramos en el caso de quitar una molécula ( $P=P_{quitar}$ ):
    - $N(i) = N(i-1) - 1$ ;  $V(i) = V_{nueva} = E(N(i-1) - 1)$
  - Si nos encontramos en el caso de añadir una molécula ( $P=P_{añadir}$ ):
    - $N(i) = N(i-1) + 1$ ;  $V(i) = V_{nueva} = E(N(i-1) + 1)$
- Si  $r_n \geq P$  ( $P=P_{añadir}$  o  $P=P_{quitar}$ ) se rechaza la nueva configuración.
  - Si nos encontramos en el caso de quitar una molécula ( $P=P_{quitar}$ ):
    - $N(i) = N(i-1)$ ;  $V(i) = V(i-1) = E(N(i-1))$
  - Si nos encontramos en el caso de añadir una molécula ( $P=P_{añadir}$ ):
    - $N(i) = N(i-1)$ ;  $V(i) = V(i-1) = E(N(i-1))$

Aceptar o rechazar la configuración nueva significa aceptar o rechazar el nuevo número de moléculas y las nuevas coordenadas de las moléculas.

A continuación, se revisarán los tres conceptos fundamentales en los que se basa la simulación en el conjunto escogido: la energía potencial, la ecuación de estado y el potencial químico.

### **Energía potencial**

Entre los átomos de carbono de los CNOs y las moléculas del gas existirá una energía de interacción. El modelo utilizado para la representación de esta interacción es el modelo del potencial de Lennard-Jones [40]:

$$U(\rho) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\rho} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\rho} \right)^6 \right]$$

Donde  $\rho$  es la mínima distancia entre dos partículas,  $\varepsilon$  el valor mínimo de la curva del potencial (valor negativo) y  $\sigma$  la distancia finita donde la interacción es cero. En función de si la interacción se produce entre dos moléculas de hidrógeno o entre la molécula de hidrógeno y un átomo del material del poro  $\varepsilon$  y  $\sigma$  pueden ser distintos. Para cada caso simulado se han obtenido los valores de  $a^6 = 4\varepsilon\sigma^6$  y  $a^{12} = 4\varepsilon\sigma^{12}$  que posteriormente han permitido la representación de los potenciales mostradas en el siguiente capítulo.

### **Ecuación de estado**

La ecuación de estado del hidrógeno utilizada es la ecuación Soave-Redlich-Kwong [41]. Variación de la ecuación de Van der Waals para gases reales cuyos parámetros son funciones empíricas:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)}$$

$V_m$  es el volumen molar del gas y  $b$  es un término relacionado con el volumen de los átomos del gas que se excluyen del volumen molar,  $a$  es una constante que depende de la temperatura y la esfericidad de la molécula y  $\alpha$  es una magnitud que depende de la esfericidad y de la temperatura crítica.

### **Potencial químico**

Cuando introducimos una partícula adicional a un sistema termodinámico se produce un cambio en la energía. Este cambio de energía es lo que se conoce como potencial químico cuando la entropía y el volumen del sistema se mantienen constantes. A través del potencial químico se puede relacionar la energía de Gibbs y la variación de la cantidad de materia en un sistema a P y T constantes.

El potencial químico de un gas está definido por la siguiente expresión [42]:

$$\mu = \ln \left( \frac{\Lambda^3 \phi P}{K_B T} \right) K_B T$$

Donde  $\phi = f/P$  es el coeficiente de fugacidad y  $f$  la fugacidad del gas real. Este coeficiente deriva de la ecuación de Soave-Redlich-Kwong.

En nuestro sistema existirá una fase de hidrógeno adsorbido por el material del poro y otra fase comprimida. Hay que tener en cuenta que el potencial químico solo dependerá de esta última fase comprimida.

### 3.2.3 Propiedades calculadas

Hemos simulado más de 500 sistemas, utilizando en cada uno de ellos 10.000.000 de iteraciones, lo que ha supuesto 2 días de cálculo, para cada uno de los sistemas. De este modo, los valores en las capacidades gravimétricas eran exactos hasta el tercer decimal.

Las propiedades calculadas, en cada uno de los sistemas, han sido las siguientes:

- **Capacidad gravimétrica:** Para nuestra aplicación, es la relación entre la masa de hidrógeno almacenada y la masa total del sistema simulado, incluyendo este hidrógeno. En nuestro caso se da en porcentaje en masa.
- **Capacidad volumétrica:** La densidad volumétrica del propio hidrógeno dentro del CNO, medida en el sistema internacional, en kg/L.
- **Número de moléculas:** El número de moléculas que el sistema simulado contiene. En nuestro caso, una media de las últimas iteraciones.
- **Tiempo de simulación:** De cara a analizar el costo computacional de este tipo de cálculos en función de ciertas variables de la simulación hemos tenido en cuenta también el tiempo en segundos que ha tardado cada cálculo.
- **Potencial:** Para cada uno de los casos simulados se ha calculado también el potencial que generan en función de la distancia de las moléculas al centro del sistema, al existir simetría esférica en nuestro problema.

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

Se han realizado simulaciones de Monte Carlo-Metrópolis con gas hidrógeno, en equilibrio, en poros de CNOs de diferentes tamaños, obteniendo las capacidades gravimétricas, volumétricas y número de moléculas almacenadas para cada CNO, para diferentes presiones (0.1 -20 MPa) y temperaturas (298.15 K y 80.15K).

En el fichero de entrada para el programa MCMD [42] se ha incluido la estructura de los CNOs como archivos “.xyz”, archivos que contienen las coordenadas de cada átomo del sistema. Se ha utilizado el potencial de Lennard-Jones. Se prueban diferentes configuraciones aleatorias, que se aceptan o rechazan utilizando el criterio de metrópolis en el conjunto gran canónico. El proceso converge hacia el equilibrio. La solución es aproximada y la variabilidad del resultado es suficientemente pequeña.

### 4.1 Resultados a temperatura ambiente

Se ha tomado 298.15 K como temperatura de análisis para estudiar la viabilidad de estos sistemas a temperatura ambiente. Esta temperatura es de gran interés debido a que reduciría en gran parte los costes y la dificultad del desarrollo de las aplicaciones de estos sistemas en el almacenamiento de hidrógeno.

La Figura 12 muestra la capacidad gravimétrica resultante, en función de la presión, para cada CNO estudiado. La capacidad gravimétrica nos da el porcentaje en masa de hidrógeno sobre el total del sistema que se almacena en cada CNO. Cuanto mayor es la presión, mayor es la capacidad gravimétrica resultante. Esto se debe a que la fase gas de hidrógeno tiene mayor densidad y contiene más moléculas. Por otro lado, se puede observar que cuanto más pequeño es el radio del fullereno interno, mayor es la capacidad gravimétrica, salvo en los casos de R19R27, R20R27 y R21R27, donde las capacidades gravimétricas se cruzan constantemente. Analizaremos este resultado más detalladamente después, en las Figuras 15 y 16. El aumento de la capacidad gravimétrica con la reducción del radio interior viene dado por el aumento del volumen entre capas, lo cual permite almacenar más moléculas de hidrógeno en fase gaseosa debido a la presión y, por tanto, las diferencias se hacen mayores al aumentar la presión.

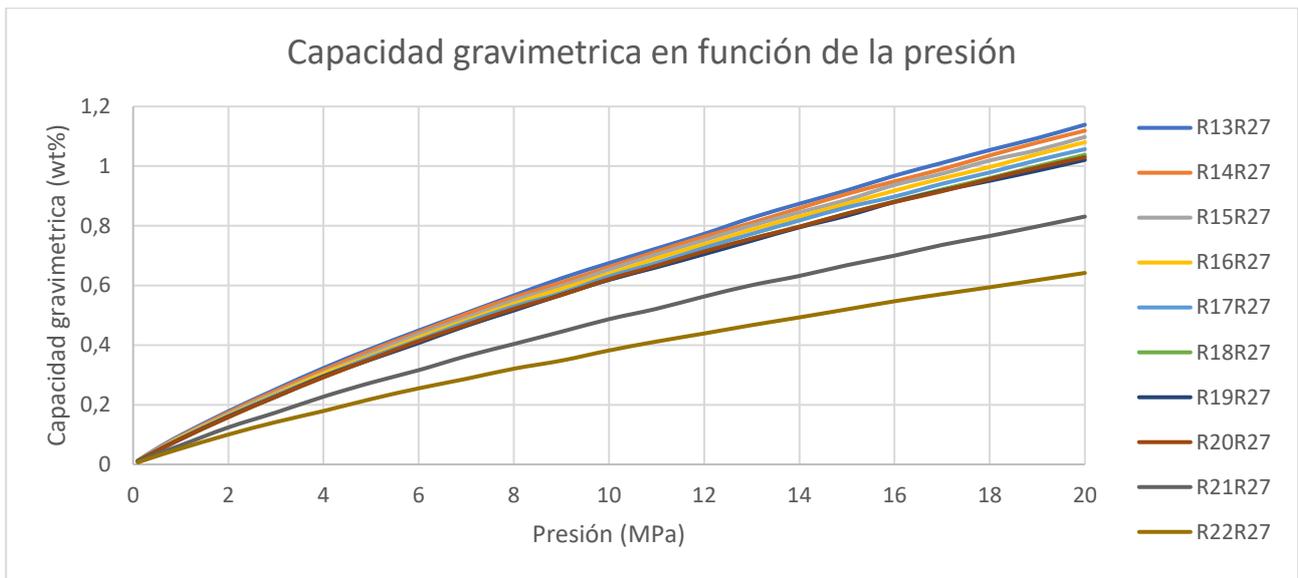


Figura 12: Capacidad gravimétrica en función de la presión para diferentes CNOs a 293.15 K

Destaca la gran caída de la capacidad gravimétrica cuando el radio interior supera los 20 Å. (R21R27 y R22R27, Figura 12). En estos casos, el espacio entre capas es tan reducido que muy pocas moléculas son capaces de quedar atrapadas entre ellas. Analizaremos este punto más adelante desde el punto de vista del potencial y los histogramas.

La capacidad gravimétrica es importante para implementar el sistema en un depósito de hidrógeno para un vehículo. Debido a que el sistema va a incrementar el peso del vehículo, una mayor capacidad gravimétrica se traduciría en un almacenamiento de energía mayor por kilogramo de tanque de hidrógeno. Esto se traduciría en una autonomía mayor a igualdad de peso del sistema de almacenamiento. Sin embargo, para tener una perspectiva más global, la Figura 13 muestra el número de moléculas que es capaz de almacenar cada CNO para poder analizar en qué CNO se almacena más hidrógeno, sin tener en cuenta la masa del propio CNO.

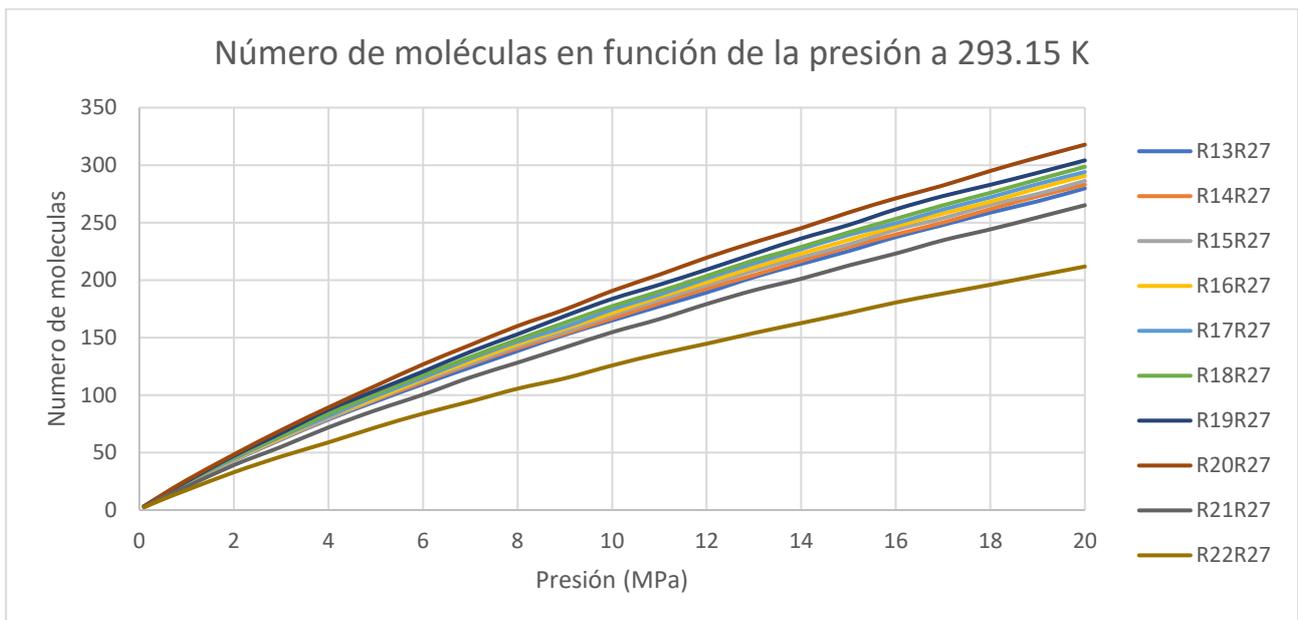


Figura 13: Número de moléculas de H almacenadas en función de la presión para diferentes CNOs

Los resultados muestran que cuando el radio interior es demasiado grande (casos R21R27 y R22R27) el número de moléculas de hidrógeno que quedan atrapadas es sustancialmente menor que en resto de los CNOs. Sin embargo, lo que en la capacidad gravimétrica se percibía como un cruce de líneas en los casos entorno al R20R27, se debe a que el CNO R20R27 es capaz de atrapar notablemente más moléculas que el resto.

Este resultado nos lleva por tanto a analizar la capacidad volumétrica de cada CNO, mostrada en la Figura 14. Desde el punto de vista del desarrollo de una plataforma de vehículos pensada para llevar un sistema de almacenamiento de hidrógeno, el volumen que éste ocupe se traducirá en la merma de otro tipo de prestaciones como espacio del habitáculo o de carga. Y considerando un espacio limitado para el depósito de hidrógeno, el que mayor capacidad volumétrica tenga será el que mayor autonomía sea capaz de ofrecer para el vehículo.

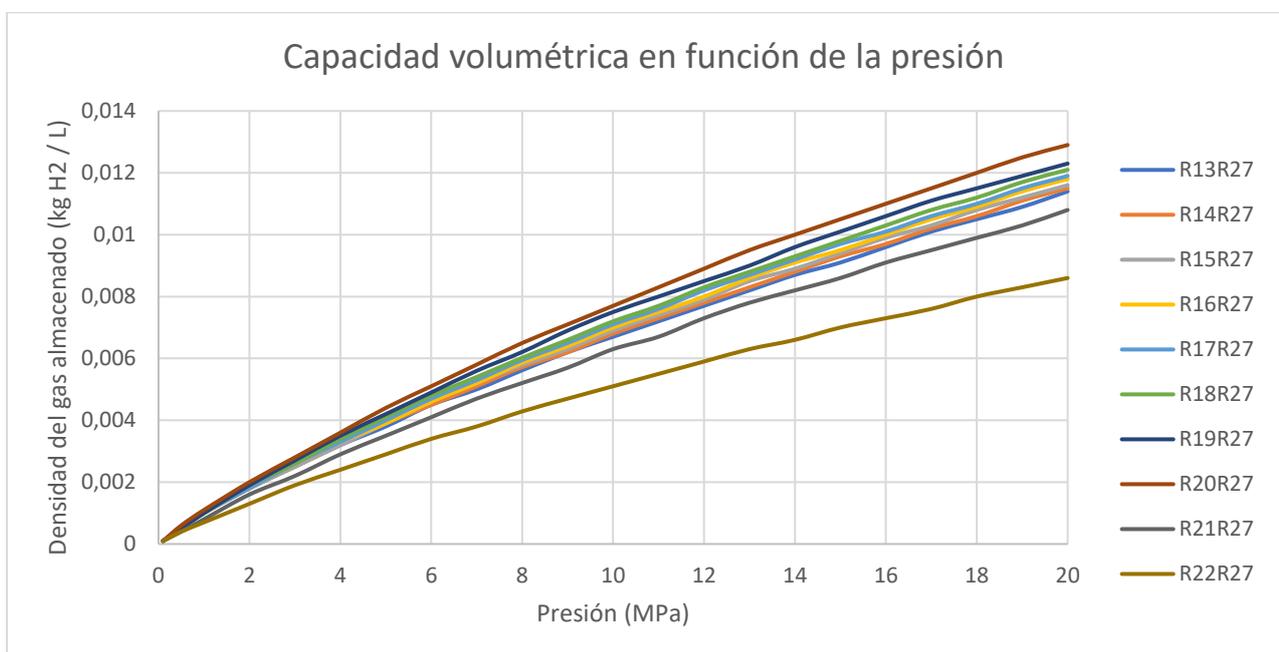
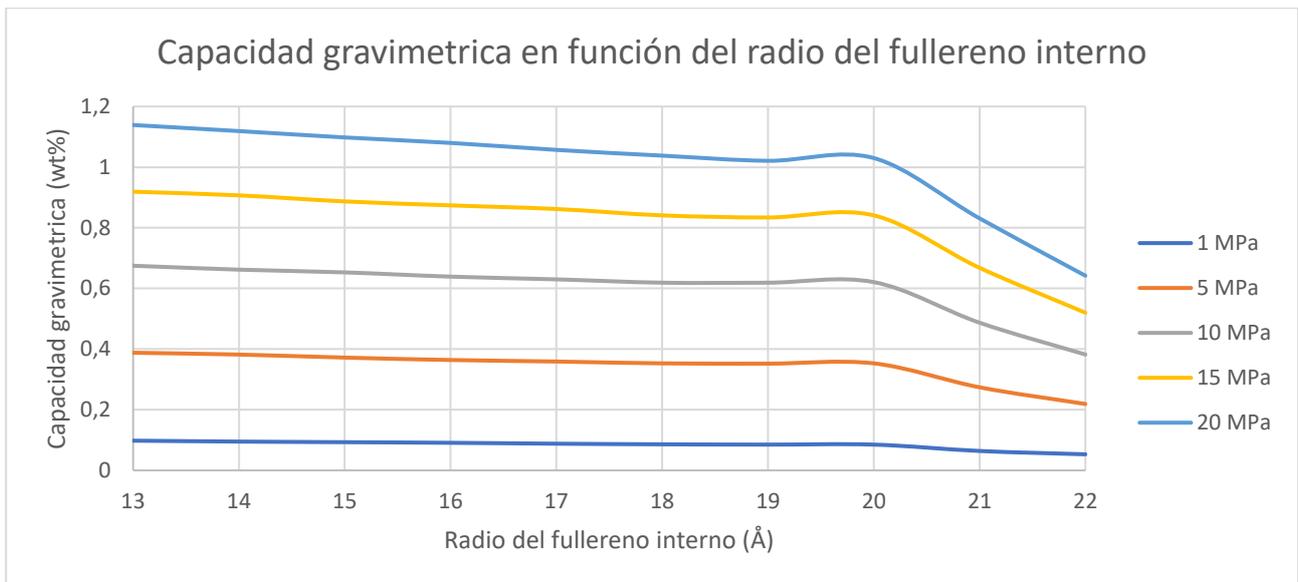
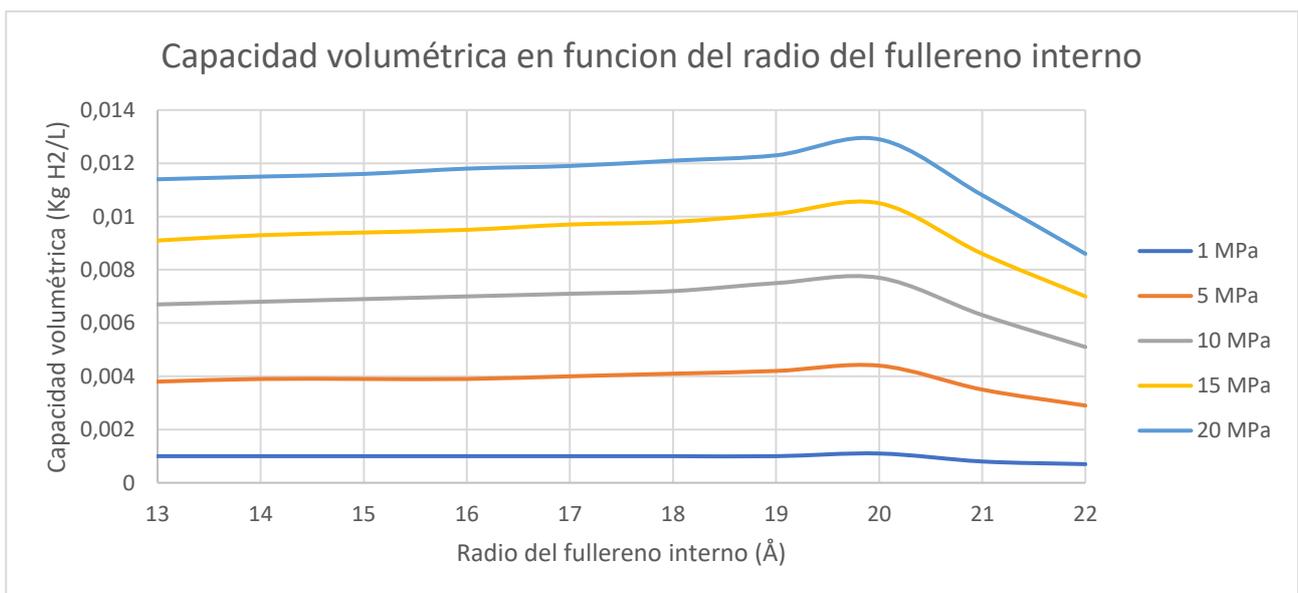


Figura 14: Capacidad volumétrica en función de la presión para diferentes CNOs a 293.15 K

Las Figuras 15 y 16 muestran la capacidad gravimétrica y volumétrica, respectivamente, en función del poro utilizado para diferentes presiones. Para cada CNO, cuanto mayor es la presión mayor es el valor de la capacidad volumétrica, como ya se veía en la capacidad gravimétrica de la Figura 12. Además, se observa en las Figuras 15 y 16, que cuanto mayor es la presión, mayor es la disminución de la capacidad gravimétrica en los CNOs R21R27 y R22R27. Un efecto importante que se aprecia bien en las Figuras 15 y 16 es la existencia de un máximo relativo en los valores de las capacidades gravimétrica y volumétrica, para R20R27, máximo que es más notable a altas presiones. Esto significa que cuando la distancia entre las capas del CNO es de 7 Å las capacidades de almacenamiento de hidrógeno aumentan sustancialmente.



*Figura 15: Capacidad gravimétrica en función del radio del fullereno interno para diferentes presiones a 298.15 K.*



*Figura 16: Capacidad volumétrica en función del radio del fullereno interno para diferentes presiones a 298.15 K.*

Para explicar este comportamiento debemos recurrir a la forma de los potenciales de Lennard-Jones de los CNOs simulados y los histogramas del número de moléculas en función de la distancia al centro de cada CNO. Las Figuras 17-18, 10-20 y 21-22 muestran cada histograma-potencial para R20R27, R21R27 y R18R27, respectivamente.

Para el CNO R20R27, la interacción generada por el fullereno interno y el externo genera un pozo de gran anchura entre ambas estructuras (Figura 18). Este pozo tiene gran relevancia a la hora de admitir moléculas por lo que aumenta la capacidad del poro. Nótese también la profundidad del pozo con respecto al del interior del fullereno pequeño. Esta “superposición de pozos” se da de igual manera en los poros plano paralelos de otros carbonos activados; estamos teniendo el mismo efecto, pero en estructuras esféricas. Este resultado tiene mucha importancia de cara a tenerlo en cuenta para la implantación de este tipo de poros en materiales de carbonos activados: cuando la diferencia entre las capas de carbono es de 6 a 7 Å es cuando se dan estos máximos.

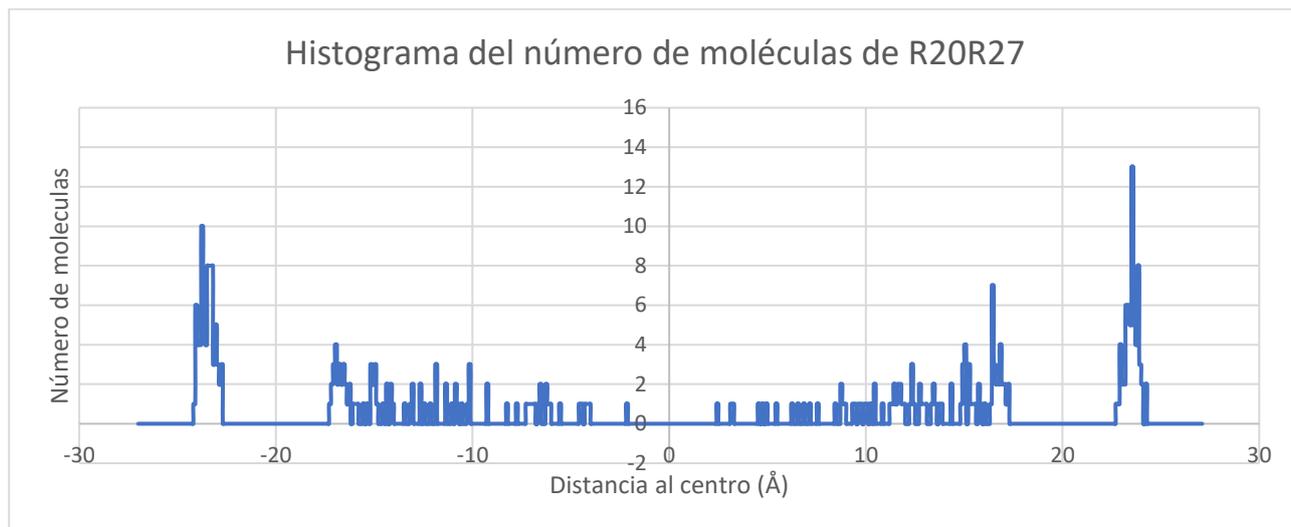


Figura 17: Histograma del número de moléculas almacenadas en R20R27 a 298.15 K en función de su distancia al centro del sistema.

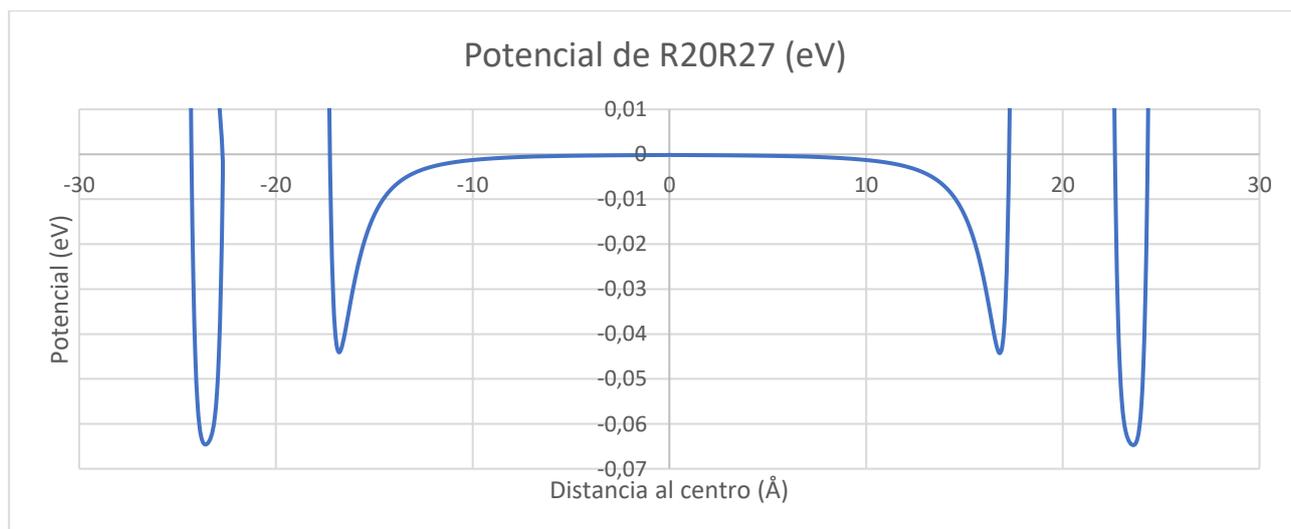


Figura 18: Potencial de Lennard-Jones simulado para R20R27.

En el caso del CNO R21R27, la Figura 20 muestra cómo la superposición de los pozos es aún mayor, generándose un pozo más profundo, pero más estrecho. Este hecho hace que disminuya la capacidad del poro. Para este CNO, la distancia de interacción para el fullereno exterior y el fullereno interior coinciden, pues esta distancia para el carbono es de aproximadamente 3 Å. Esta configuración en concreto es la que genera el pozo más profundo, lo que correspondería a las moléculas más ligadas, pero es la anchura de este pozo el factor que impide que este pozo sea más efectivo que el caso de R20R27.

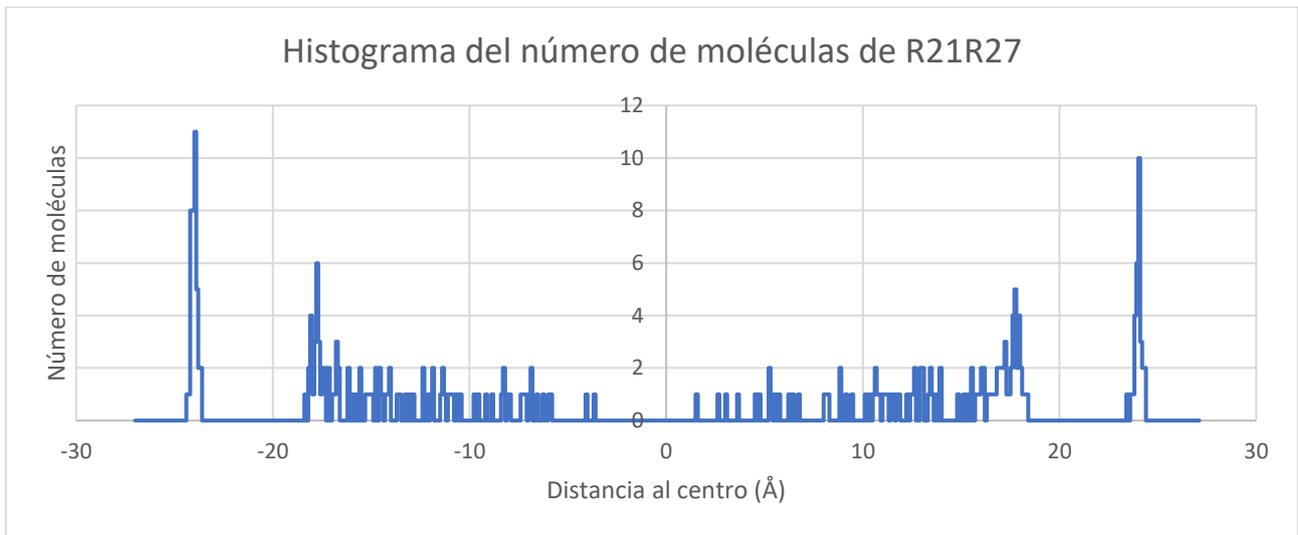


Figura 19: Histograma del número de moléculas almacenadas en R21R27 a 298.15 K en función de su distancia al centro del sistema.

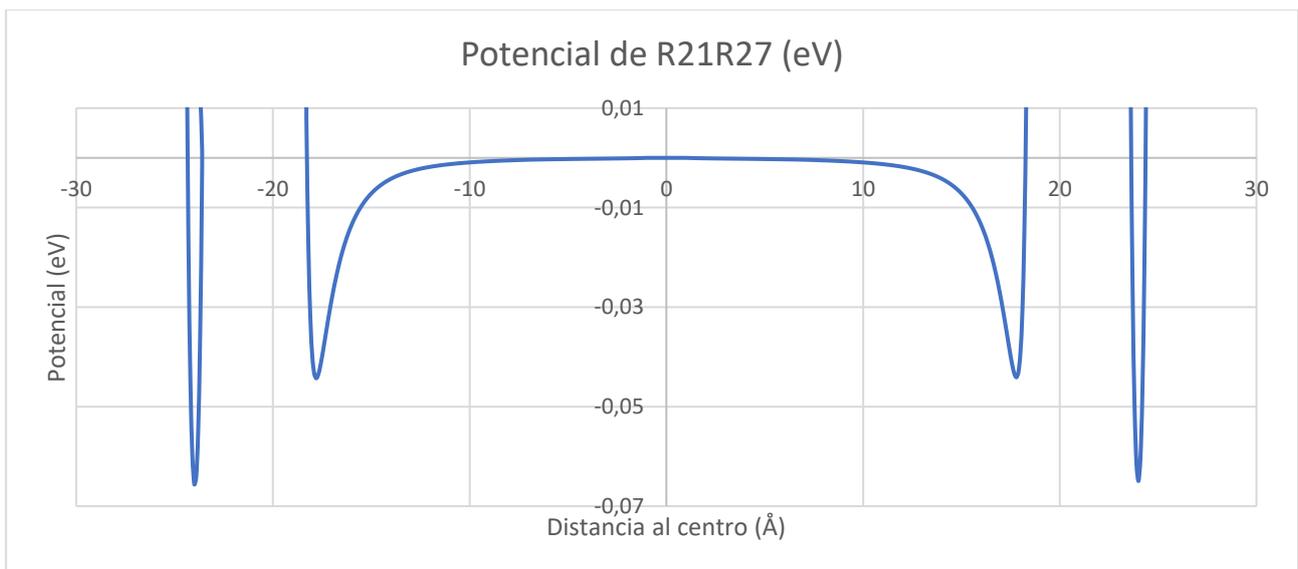


Figura 20: Potencial de Lennard-Jones simulado para R21R27.

En el caso del CNO R18R27, la Figura 22 refleja que la superposición de pozos no tiene lugar. Por tanto, existen dos pozos de menor profundidad, útiles, pero de menor capacidad al caso óptimo, R20R27. En este CNO, la distancia de los fullerenos aumenta por encima de 6 o 7 Å, que podríamos considerar óptima por el almacenamiento de hidrógeno, y la anchura de cada uno de los pozos es similar a la del pozo generado en una de las caras de un solo fullereno.

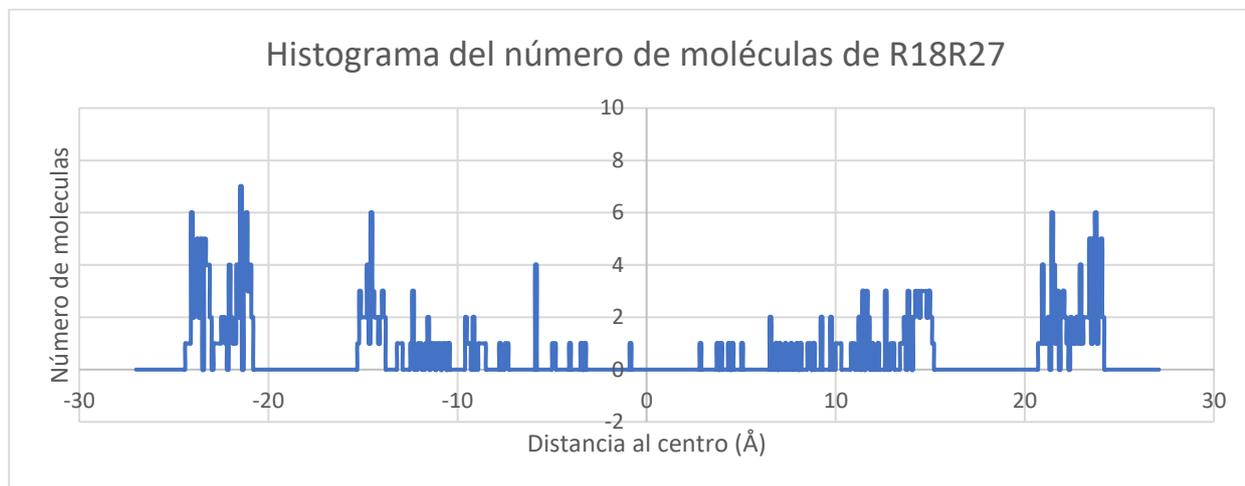


Figura 21: Histograma del número de moléculas almacenadas en R18R27 a 298.15 K en función de su distancia al centro del sistema.

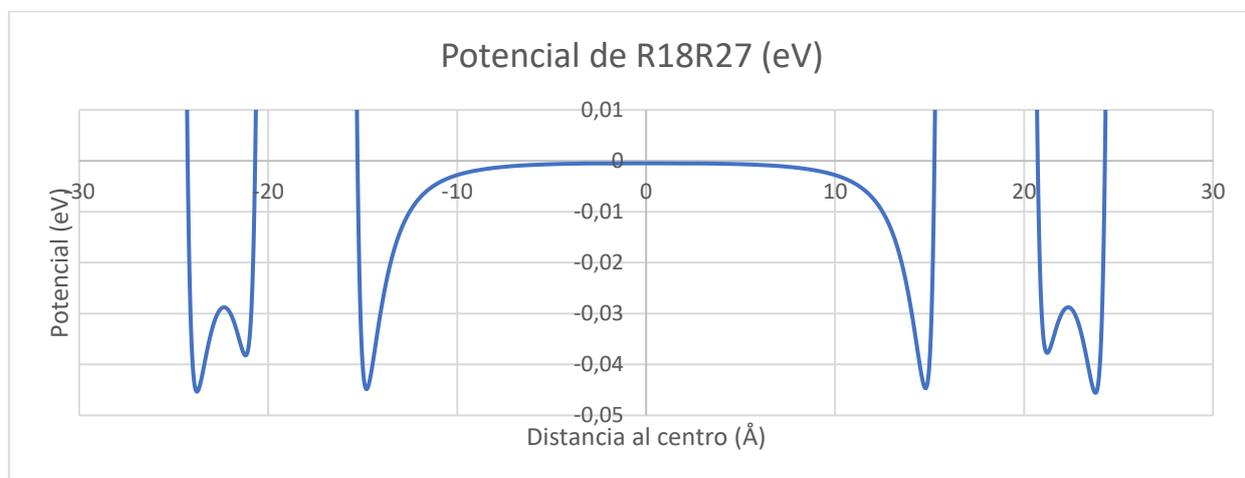


Figura 22: Potencial de Lennard-Jones simulado para R18R27

En resumen, desde los resultados obtenidos respecto al almacenamiento de hidrógeno en los diez CNOs estudiados a temperatura ambiente, destacamos los siguientes puntos que deberán ser tenidos en cuenta en caso de utilizar CNOs para este tipo de aplicaciones:

- La capacidad de almacenamiento aumenta con la presión en cada CNO.
- Existe una configuración óptima para los CNOs, cuando sus capas distan 7 Å.

Desde estos resultados se deduce que la estructura del CNO ideal, multicapa, orientado al almacenamiento de hidrógeno sería aquél cuyas capas disten aproximadamente 7 Å, y que trabajase a la máxima presión soportada por el sistema. Por otro lado, debería realizarse un estudio del efecto del número de capas, respetando esta distancia óptima. Y así, de esta manera, poder evaluar las capacidades gravimétrica y volumétrica de los CNOs en función del número de capas.

## 4.2 Resultados a temperatura criogénica

Se ha escogido la temperatura de 80.15 K como temperatura para las simulaciones realizadas en esta sección, porque al ser una temperatura cercana a la del punto de ebullición del nitrógeno (77 K), elemento muy utilizado para enfriar sistemas hasta temperaturas superconductoras, existen aplicaciones desarrolladas en las que basarse.

Los resultados de la capacidad gravimétrica en función de la presión a  $T = 80.15$  K son mostrados en la Figura 23. Debido a la baja temperatura, varias agrupaciones de CNOs con capacidades gravimétricas muy similares entre sí, son halladas. Además, las capacidades gravimétricas alcanzan antes la saturación respecto a las obtenidas a temperatura ambiente. Esto significa que se necesita menos presión para igualar la capacidad de almacenamiento gravimétrica, a bajas temperaturas. Por ejemplo, los valores de las capacidades gravimétricas, a  $P = 20$  MPa, son 1 % ( $T = 298.15$ , Figura 12) y 4-5 % ( $T = 80.15$ , Figura 23).

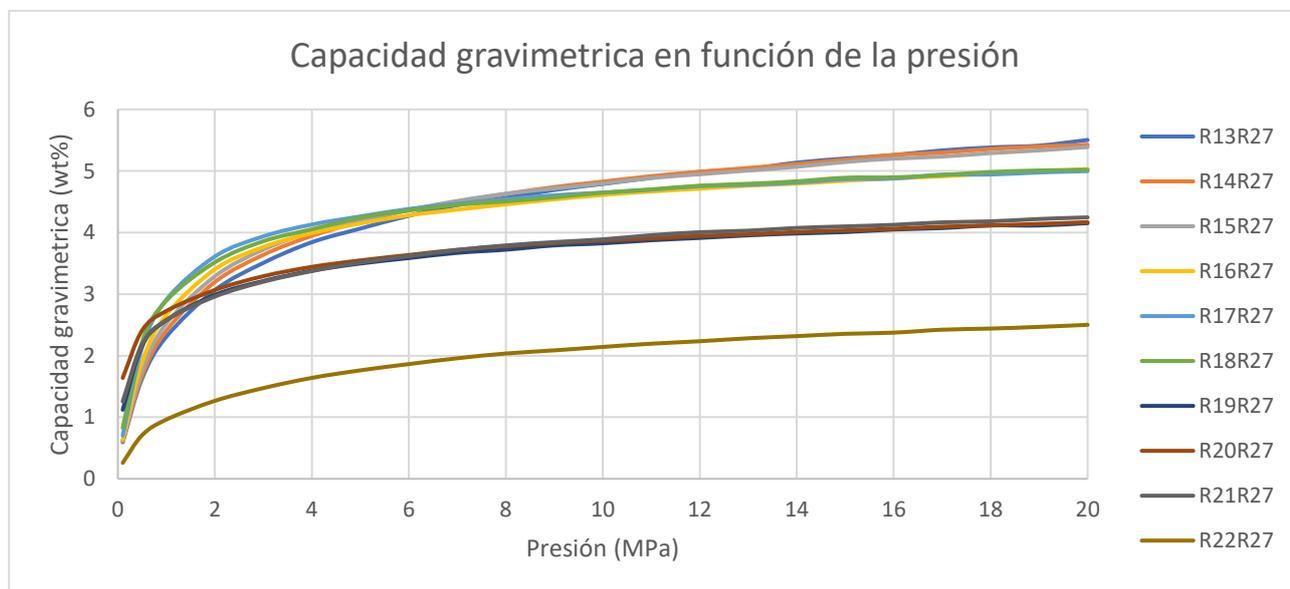


Figura 23: Capacidad gravimétrica en función de la presión para diferentes CNOs a 80.15 K

La Figura 24 muestra el número de moléculas que es capaz de almacenar cada CNO. Es destacable, que el R18R27 es el CNO que presenta mayor capacidad gravimétrica a  $T = 80.15$  K.

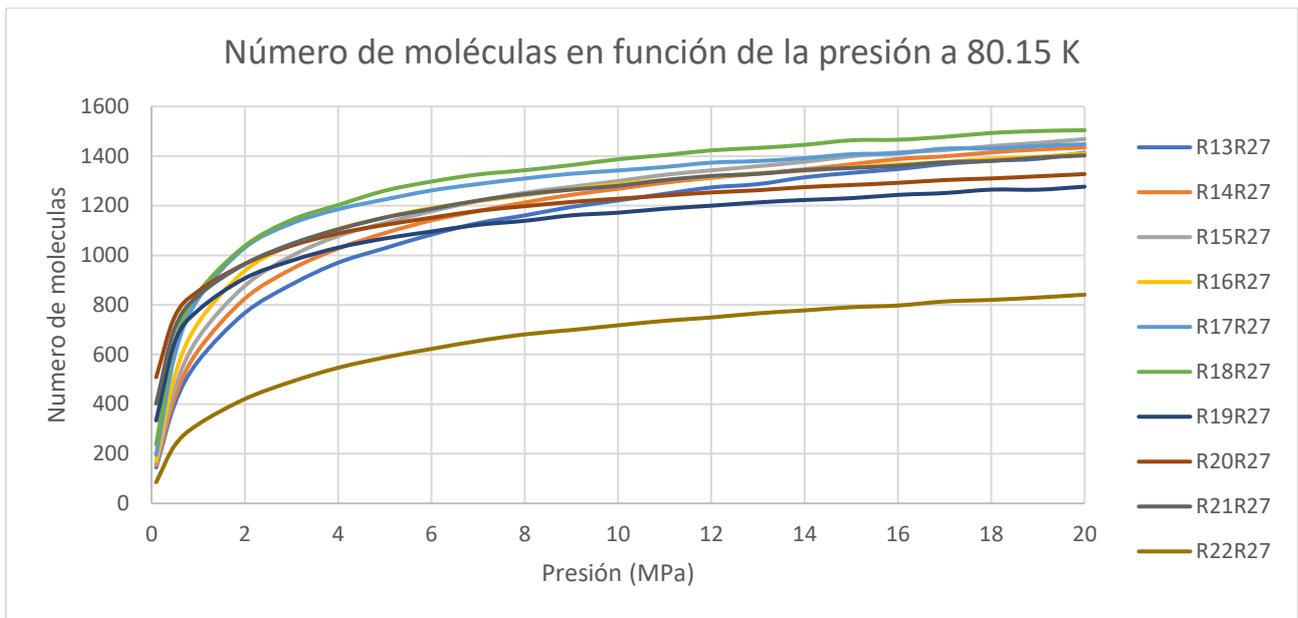


Figura 24: Número de moléculas de H almacenadas en función de la presión para diferentes CNOs

Para analizar este resultado se han estudiado las capacidades gravimétrica y volumétrica en función del radio del fullereno interior, mostradas en las Figuras 25 y 26, respectivamente. A  $T = 80.15 \text{ K}$ , las capacidades gravimétricas muestran varios máximos locales en función del radio del fullereno interior.

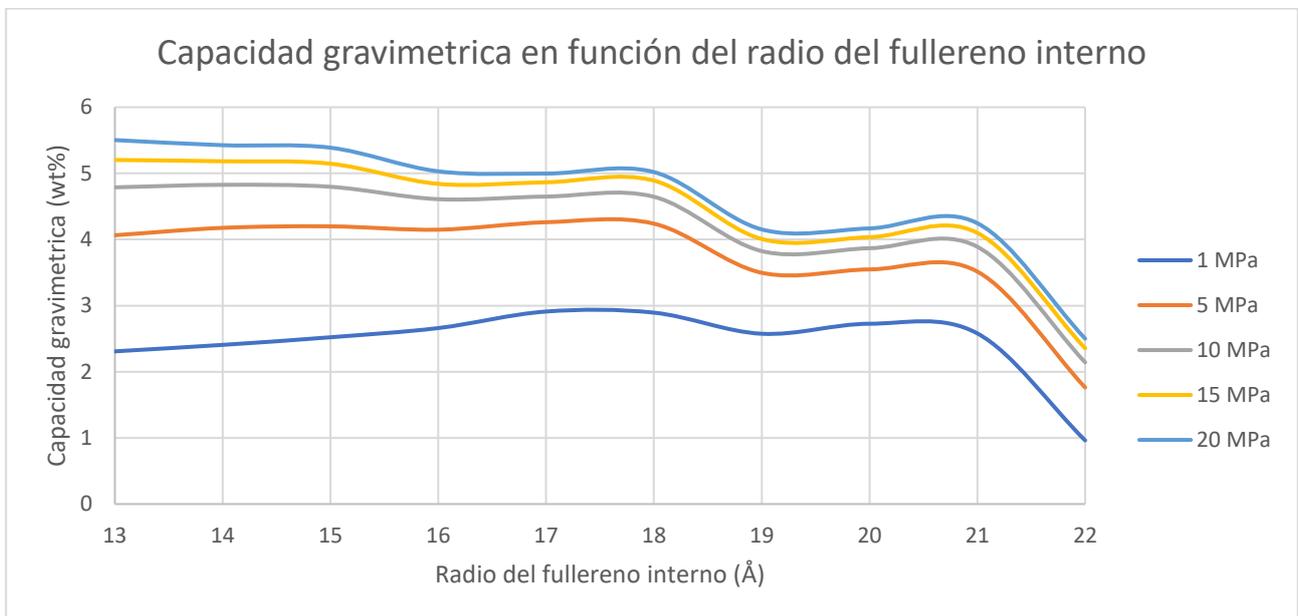


Figura 25: Capacidad gravimétrica en función del radio del fullereno interno para diferentes presiones a 80.15 K.

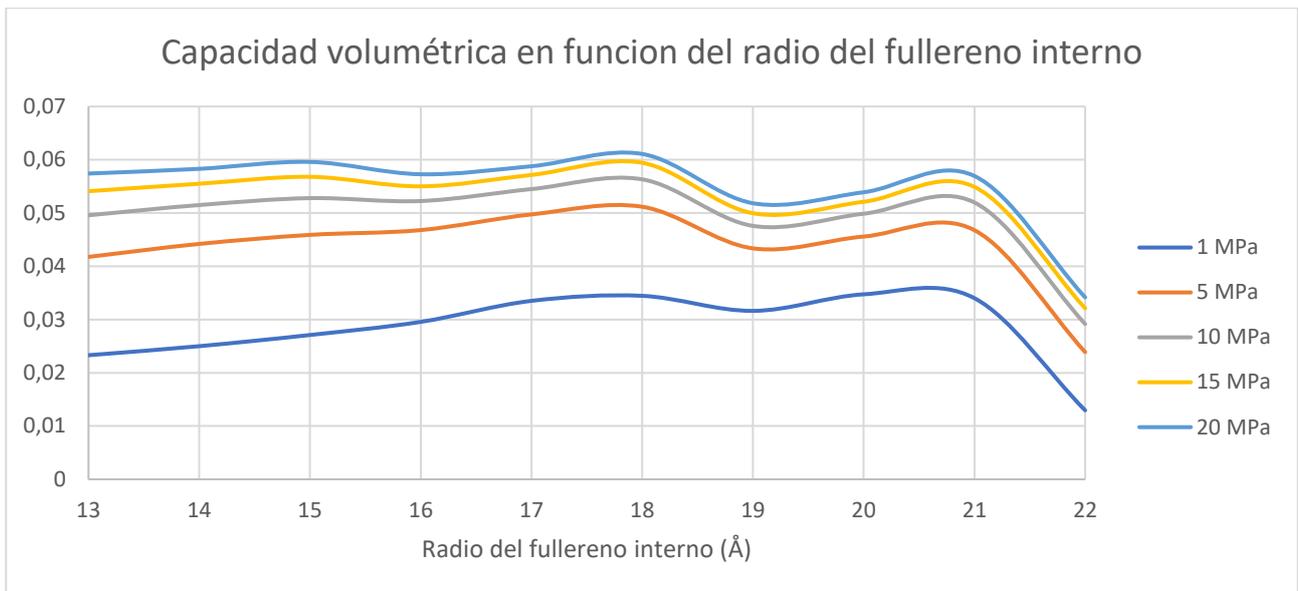


Figura 26: Capacidad volumétrica en función del radio del fullereno interno para diferentes presiones a 80.15 K.

Este hecho se debe a que, al estar a muy baja temperatura, la densidad del hidrógeno almacenado es mucho mayor, ya que la fase comprimida de almacenamiento es más relevante que la fase fisisorbida. Este efecto provoca que, según la anchura del pozo, existan casos en los que la parte comprimida de hidrógeno represente la mayor parte almacenada, lo que provoca la existencia de los máximos locales en las capacidades de almacenamiento. Las Figuras 27-32 muestran los histogramas del número de moléculas almacenadas mostrados y los pozos de potencial para tres CNOs, R18R27, R20R27 y R21R27.

A diferencia de los casos simulados a temperatura ambiente, los pozos generados entre las capas de fullerenos almacenan una mayor parte del hidrógeno total atrapado en el sistema. Esto hace que la profundidad y anchura del pozo tenga mucha más influencia en la capacidad total que el espacio en el interior del fullereno interno (Figuras 27 y 28). Por ello, el R18R27 es la estructura más óptima a  $T= 80.15$  K.

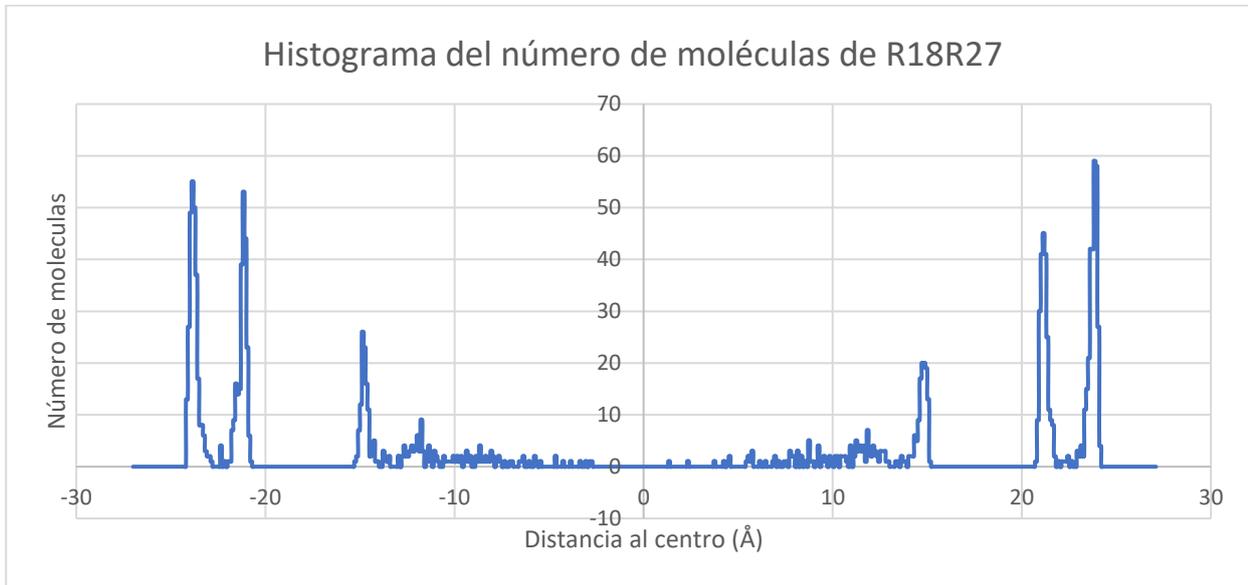


Figura 27: Histograma del número de moléculas almacenadas en R18R27 a 80.15 K en función de su distancia al centro del sistema.

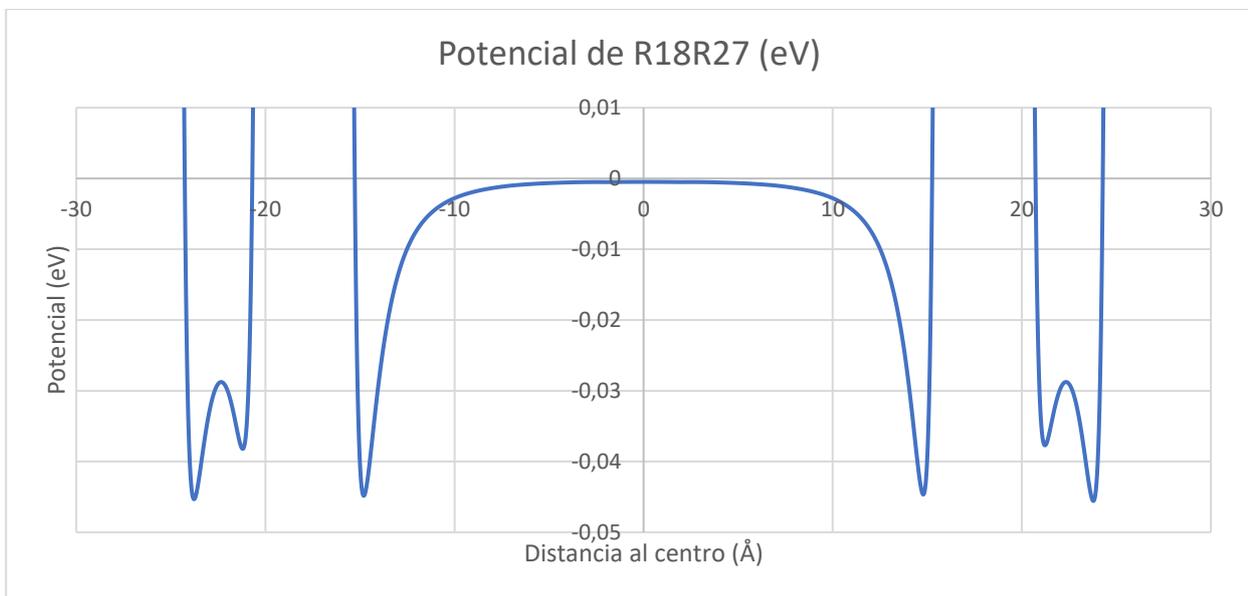


Figura 28: Potencial de Lennard-Jones simulado para R18R27.

El R20R27, no es un máximo relativo en las capacidades de almacenamiento (Figuras 25 y 26), porque a pesar de tener un pozo muy ancho, sólo tiene uno (Figura 30). Debido a que a baja temperatura tiene tanto peso la fase comprimida con respecto a la fase fisisorbida, este CNO no corresponde a una estructura óptima.

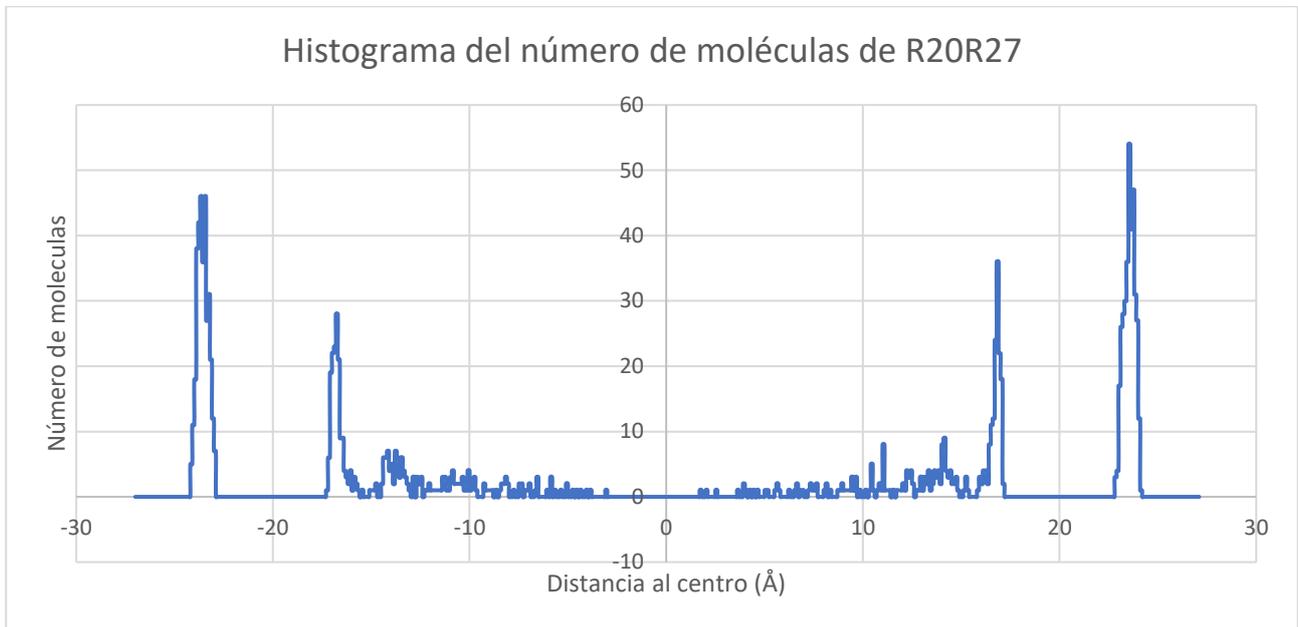


Figura 29: Histograma del número de moléculas almacenadas en R20R27 a 80.15 K en función de su distancia al centro del sistema.

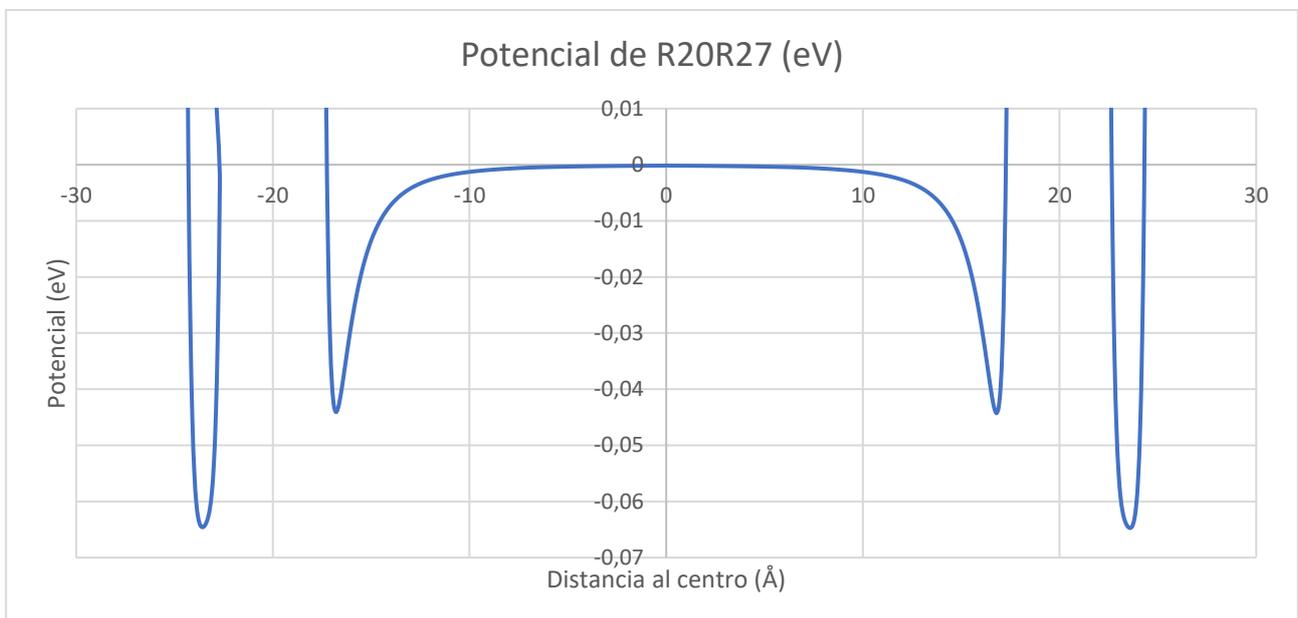


Figura 30: Potencial de Lennard-Jones simulado para R20R27.

El R21R27, debido a que los picos más estrechos tienen más relevancia que los del interior del fullereno interno, almacena la mayor parte del hidrógeno entre las capas de ambos fullerenos.

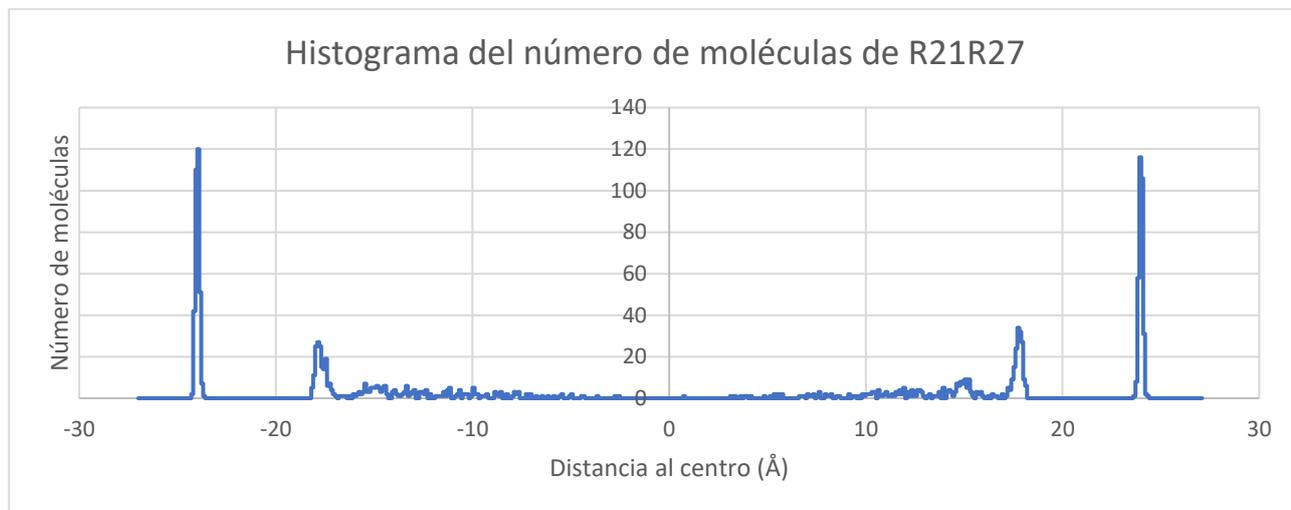


Figura 31: Histograma del número de moléculas almacenadas en R21R27 a 80.15 K en función de su distancia al centro del sistema.

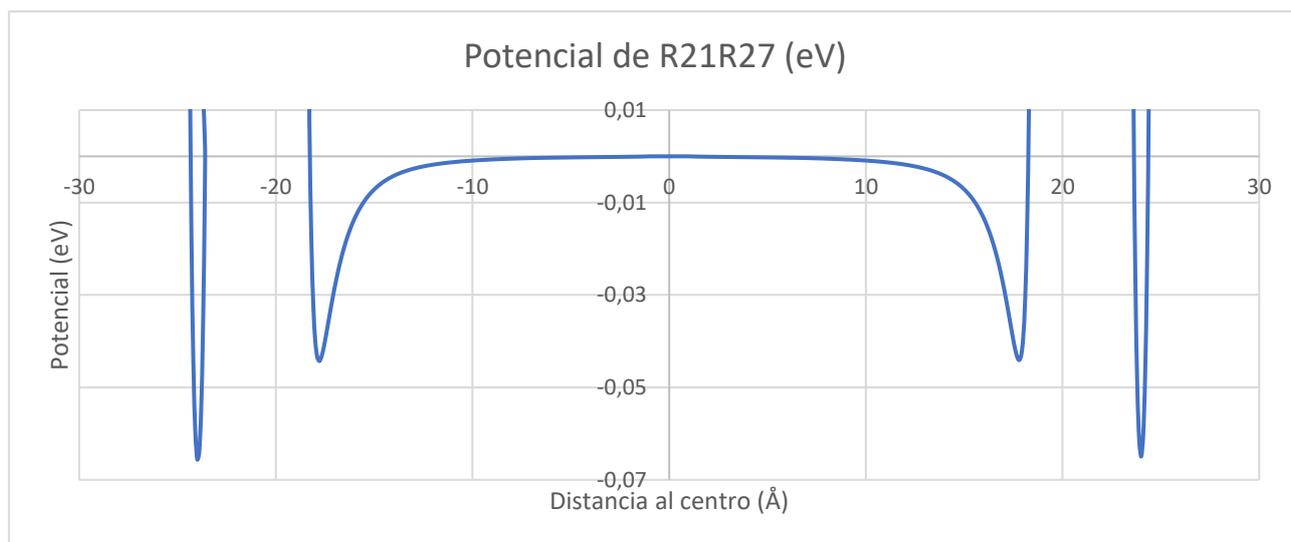


Figura 32: Potencial de Lennard-Jones simulado para R21R27.

Resumiendo, desde los resultados obtenidos a baja temperatura podemos extraer los siguientes aspectos que deberían tenerse en cuenta a la hora de plantear estas estructuras para carbonos activados en el almacenamiento de hidrógeno:

- La capacidad de almacenamiento aumenta con la presión, pero se requieren menores presiones para alcanzar las mismas capacidades gravimétricas y volumétricas que a temperaturas mayores.
- Existe unas configuraciones óptimas para los CNOs, cuando sus capas distan más de 7 Å y no solapan sus pozos de potencial, aumentando el ancho del pozo resultante.

# Capítulo 5

## Conclusiones

En este trabajo de fin de grado, se ha hecho una búsqueda bibliográfica sobre la economía del hidrógeno y el vehículo del hidrógeno. También se ha simulado mediante el método de Monte Carlo-Metrópolis las capacidades de almacenamiento de hidrógeno de diez CNOs cuya diferencia es el radio del fullereno interno. Este estudio se ha realizado a dos temperaturas diferentes,  $T=298.15$  K y  $T=80.15$  K, y para un intervalo de presiones 0.1-20 MPa, para cada una de ellas. Los resultados de este trabajo han servido para demostrar la viabilidad de los poros de CNOs en carbonos activados y utilizarlos como base para crear sistemas de almacenamiento de hidrógeno, abriendo la posibilidad de seguir estudiando diferentes tipos de CNOs u otras estructuras de cara a optimizar las capacidades de los depósitos de hidrógeno.

Se ha comprobado que los resultados concuerdan con los datos conocidos sobre las estructuras de carbono y sus variantes de CNOs. Las diferencias que existan con la realidad pueden ser debidas a la utilización del potencial de Lennard-Jones en las simulaciones, que, aunque es muy utilizado en cálculos computacionales o CFD (computed fluid dynamics) no es más que una aproximación realista del potencial.

Las capacidades gravimétricas y volumétricas aumentan al aumentar la presión en cada uno de los diez sistemas estudiados debido a una mayor importancia de la fase comprimida. La saturación con la presión se alcanza antes cuando la temperatura es menor. Es destacable el hallazgo de máximos locales de almacenamiento de hidrógeno tanto en la capacidad gravimétrica como volumétrica, a unas determinadas distancias entre los dos fullerenos que forman los CNOs. Estas distancias óptimas dependen de la temperatura, y se hacen menores a temperaturas bajas, debido a la mayor importancia de la fase comprimida.

Desde este trabajo se deduce que la estructura del CNO ideal, multicapa, orientado al almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente sería aquél cuyas capas disten aproximadamente  $7 \text{ \AA}$ , y que trabajase a la máxima presión soportada por el sistema. A temperaturas bajas, la estructura del CNO ideal, multicapa, sería aquél cuyas capas disten de manera que se generen pozos de potencial anchos, y que trabajase a la máxima presión soportada por el sistema. Los puntos óptimos encontrados en las estructuras de CNOs pueden permitir en un futuro orientar los sistemas de fabricación a la obtención de estas configuraciones, en concreto para optimizar la capacidad de hidrógeno que cada poro es capaz de adsorber.

Hay ciertos aspectos que no se contemplan en este trabajo. Por un lado, los procesos de fabricación que generen carbonos activados con estas estructuras, el estudio de los métodos y su optimización será necesario en el futuro de cara a su implantación. Y por otro lado, un problema que parece afectar al sector del transporte en relación a las pilas de hidrógeno es la capacidad de estos sistemas de responder a los cambios de carga que requieren la mayoría de vehículos y es que este tipo de depósitos de hidrógeno deberían de ser capaces de responder con cierta celeridad a la demanda de potencia

requerida por las diferentes situaciones si es que se pretende utilizar sin sistemas que ayuden en estas situaciones como pequeñas baterías o sistemas de generación alternativos.

Este trabajo de fin de grado concluye que los CNOs son un tipo de estructura de gran interés que pueden tener un gran impacto en caso de su aplicación en la activación de carbonos para el almacenamiento de hidrógeno, en su relación con la economía del hidrógeno y la sostenibilidad y abre la posibilidad de futura investigación. El hallazgo de distancias óptimas entre los fullerenos de un CNO, invita a un estudio del efecto del número de capas de un CNO, respetando esta distancia óptima, y del efecto de la temperatura en este balance entre fase fisisorbida y fase comprimida del hidrógeno, para poder evaluar las capacidades gravimétrica y volumétrica de los CNOs en función del número de capas.

# Referencias

- [1] Agencia internacional de la Energía (AIE), Estadísticas de la AIE de energía y balance de países, Consumo de energía eléctrica, 2014.
- [2] Ministerio del gobierno de España, Proyecto Cumbre del clima, 2020.
- [3] BOYER, Christophe. Techniques de l'ingénieur. Hydrogène.
- [4] Ministerio de Industria, Energía y Turismo. Gobierno de España. Gases licuados del Petróleo, 2020.
- [5] González García-Conde, A. Producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno. Presidente de la Asociación Española del Hidrógeno, Director del departamento de Aerodinámica y Propulsión, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, 2010.
- [6] Fernández-Bolaños Badía, Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro.
- [7] CABRIA ÁLVARO, I., Una economía basada en el hidrógeno, Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid. Documento no publicado.
- [8] Iijima, S. Direct Observation of the Tetrahedral Bonding in Graphitized Carbon Black by High Resolution Electron Microscopy. *J.Cryst. Growth* 1980, 50, 675–683.
- [9] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C<sub>60</sub>:Buckminsterfullerene. *Nature* 1985, 318, 162–163.
- [10] Ugarte, D. Curling and Closure of Graphitic Networks under Electron-Beam Irradiation. *Nature* 1992, 359, 707–709.
- [11] de Heer, W. A.; Ugarte, D. Carbon Onions Produced by Heat Treatment of Carbon Soot and their Relation to the 217.5 nm Interstellar Absorption Feature. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 207, 480–486.
- [12] Golberg, D.; Bando, Y.; Bourgeois, L.; Kurashima, K. Atomic Resolution of Single-Walled Carbon Nanotubes using a Field Emission High-Resolution Transmission Electron Microscope. *Carbon* 1999, 37, 1858–1860.
- [13] Mordkovich, V. Z.; Umnov, A. G.; Inoshita, T.; Endo, M. The Observation of Multiwall Fullerenes in Thermally Treated Laser Pyrolysis Carbon Blacks. *Carbon* 1999, 37, 1855–1858.
- [14] Sano, N.; Wang, H.; Chhowalla, M.; Alexandrou, I.; Amaratunga, G. A. J. Nanotechnology: Synthesis of Carbon 'Onions' in Water. *Nature* 2001, 414, 506–507.
- [15] Rettenbacher, A. S.; Elliott, B.; Hudson, J. S.; Amirkhanian, A.; Echegoyen, L. Preparation and Functionalization of Multilayer Fullerenes (Carbon Nano-Onions). *Chem. - Eur. J.* 2006, 12, 376–387. (10) Zou, Q.; Wang, M. Z.; Li, Y. G. Onion-Like Carbon Synthesis by Annealing Nanodiamond at Lower Temperature and Vacuum. *J. Exp.Nanosci.* 2010, 5, 375–382.
- [16] Terrones, M.; Terrones, G.; Terrones, H. In *Science of Crystal Structures: Highlights in Crystallography*; Hargittai, I., Hargittai, B., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 101–112.

- [17] Srolovitz, D. J.; Safran, S. A.; Homyonfer, M.; Tenne, R. Morphology of Nested Fullerenes. *Phys. Rev. Lett.* 1995, 74, 1779–1782.
- [18] Zheng, Y.; Zhu, P. Carbon Nano-Onions: Large-Scale Preparation, Functionalization and their Application as Anode Material for Rechargeable Lithium Ion batteries. *RSC Adv.* 2016, 6, 92285–92298.
- [19] Tomita, S.; Sakurai, T.; Ohta, H.; Fujii, M.; Hayashi, S. Structure and Electronic Properties of Carbon Onions. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 7477–7482.
- [20] Zou, Q.; Li, Y. G.; Wang, M. Z.; Zou, L. H.; Zhao, Y. C. Characterisation of Onion-Like Carbon Fabricated by Annealing Nanodiamond. *Mater. Res. Innovations* 2010, 14, 285–288.
- [21] Pichler, T.; Knupfer, M.; Golden, M. S.; Fink, J.; Cabioch, T. Electronic Structure and Optical Properties of Concentric-Shell Fullerenes from Electron-Energy-Loss Spectroscopy in Transmission. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2001, 63, 155415.
- [22] Ryu, Z.; Zheng, J.; Wang, M.; Zhang, B. Synthesis and Characterization of Silicon Carbide Whiskers. *Carbon* 2001, 39, 1929–1930.
- [23] Zhang, C.; Li, J.; Liu, E.; He, C.; Shi, C.; Du, X.; Hauge, R. H.; Zhao, N. Synthesis of Hollow Carbon Nano-Onions and their Use for Electrochemical Hydrogen storage. *Carbon* 2012, 50, 3513–3521.
- [24] Wang, Q.; Sun, X.; He, D.; Zhang, J. Preparation and Study of Carbon Nano-Onion for Lithium Storage. *Mater. Chem. Phys.* 2013, 139, 333–337.
- [25] Camisasca, A.; Giordani, S. Carbon Nano-Onions in Biomedical Applications: Promising Theranostic Agents. *Inorg. Chim. Acta* 2017, 468, 67–76.
- [26] Matsumoto, N.; Joly-Pottuz, L.; Kinoshita, H.; Ohmae, N. Application of Onion-Like Carbon to Micro and Nanotribology. *Diamond Relat. Mater.* 2007, 16, 1227–1230.
- [27] Guo, J.; Yang, X.; Yao, Y.; Wang, X.; Liu, X.; Xu, B. Pt/Onion-Like Fullerenes as Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell. *Rare Met.* 2006, 25, 305–308.
- [28] Jäckel, N.; Weingarth, D.; Zeiger, M.; Aslan, M.; Grobelsek, I.; Presser, V. Comparison of Carbon Onions and Carbon Blacks as Conductive Additives for Carbon Supercapacitors in Organic Electrolytes. *J. Power Sources* 2014, 272, 1122–1133.
- [29] Pech, D.; Brunet, M.; Durou, H.; Huang, P.; Mochalin, V.; Gogotsi, Y.; Taberna, P.-L.; Simon, P. Ultrahigh-Power Micrometre-Sized Supercapacitors based on Onion-Like carbon. *Nat. Nanotechnol.* 2010, 5, 651–654.
- [30] Lettieri, S.; Camisasca, A.; d'Amora, M.; Diaspro, A.; Uchida, T.; Nakajima, Y.; Yanagisawa, K.; Maekawa, T.; Giordani, S. Far-Red Fluorescent Carbon Nano-Onions as a Biocompatible Platform for Cellular Imaging. *RSC Adv.* 2017, 7, 45676–45681.
- [31] Marchesano, V.; Ambrosone, A.; Bartelmess, J.; Strisciante, F.; Tino, A.; Echegoyen, L.; Tortiglione, C.; Giordani, S. Impact of Carbon Nano-Onions on *Hydra Vulgaris* as a Model Organism for Nanoecotoxicology. *Nanomaterials* 2015, 5, 1331–1350.

- [32] Palanker, D. V. Photovoltaic Restoration of Sight in Rodents with Retinal Degeneration (Conference Presentation). Proc. SPIE 2017, 10052, 100520I.
- [33] Mykhailiv, O.; Zubyk, H.; Plonska-Brzezinska, M. E. Carbon Nano-Onions: Unique Carbon Nanostructures with Fascinating Properties and their Potential Applications. Inorg. Chim. Acta 2017, 468, 49–66.
- [34] Kuznetsov, V. L.; Chuvilin, A. L.; Butenko, Y. V.; Mal'kov, I. Y.; Titov, V. M. Onion-Like Carbon from Ultra-Disperse Diamond. Chem. Phys. Lett. 1994, 222, 343–348.
- [35] Heggie, M. I.; Terrones, M.; Eggen, B. R.; Jungnickel, G.; Jones, R.; Latham, C. D.; Briddon, P. R.; Terrones, H. Quantitative Density- Functional Study of Nested Fullerenes. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1998, 57, 13339–13342.
- [36] Türker, L. A. Bucky Onion from C<sub>20</sub> and C<sub>60</sub> an AM1 Treatment. J. Mol. Struct.: THEOCHEM 2001, 545, 207–214.
- [37] Mordkovich, V. Z. The Observation of Large Concentric Shell Fullerenes and Fullerene-like Nanoparticles in Laser Pyrolysis Carbon Blacks. Chem. Mater. 2000, 12, 2813–2818.
- [38] Delgado, J. G., *Notas de Termodinámica Química: Ecuación de estado*, Universidad de Los Andes, Venezuela, 2017.
- [39] Baixauli, L. G. y Cobos, J. C., *Conjunto de Gibbs. El método de entropía máxima en mecánica estadística.*, Valladolid, 1996.
- [40] Lennard-Jones, J. E., *On the Determination of Molecular Fields*, Proc. R. Soc. Lond. A, 106, 463-477, 1924.
- [41] Soave, G., *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, Chem. Eng. Sci., 27, 1197-1203, 1972.
- [42] CABRIA ÁLVARO, I., User manual of the mcmd code, Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid. Documento no publicado.